ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2023, том 97, № 10, с. 1528–1534

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПРОЦЕССОВ ГОРЕНИЯ И ВЗРЫВА

УДК 546.32.33.881:546.62:669.094.3:539.26:548.73

ТЕРМИЧЕСКАЯ УСТОЙЧИВОСТЬ ПОРОШКА Al–2.3%V В СРАВНЕНИИ С Al, ПРИМЕНЯЕМЫМ НА 3D-ПРИНТЕРАХ, В ЗАВИСИМОСТИ ОТ СКОРОСТИ НАГРЕВА

© 2023 г. В. Г. Шевченко[a,*], Д. А. Еселевич[a], Н. А. Попов[a], М. Н. Бакланов[a], З. С. Винокуров[b], Г. А. Ким[c]

[a] *Институт химии твердого тела УрО РАН, Екатеринбург, Россия*

[b] *ЦКП "СКИФ" Институт катализа им. Борескова СО РАН, Наукоград Кольцово, Россия*

[c] *Институт органического синтеза им. И.Я. Постовского УрО РАН, Екатеринбург, Россия*

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

Поступила в редакцию 06.02.2023 г.
После доработки 27.04.2023 г.
Принята к публикации 28.04.2023 г.

Методами термогравиметрии с дифференциальной сканирующей калориметрией и рентгенодифракционным с использованием синхротронного излучения проанализированы устойчивость к окислению и последовательность образования фаз для чистого алюминия марки АПК и сплава Al–2.3%V при нагреве на воздухе со скоростями до 100°C/мин. Установлено, что увеличение скорости нагрева с 10 до 100°C/мин не оказывает значительного изменения на термическую устойчивость модифицированного порошка Al. Наличие в структуре сплава интерметаллидов Al_3V и $Al_{10}V$, а также малого количества γ-Al_2O_3 должно способствовать консолидации металлических частиц и снижению пористости получаемого изделия при селективном лазерном сплавлении (СЛС).

Ключевые слова: алюминий, порошки, сплав, ванадиевая лигатура, окисление, скорость нагрева

DOI: 10.31857/S0044453723100199, **EDN:** GRKKCT

Развитие новых методов 3D-печати по изготовлению деталей, в том числе при помощи технологии селективного лазерного сплавления (СЛС), требует разработки не только самих машин для аддитивного производства изделий, но и решение проблем с получением порошковых материалов, являющихся сырьем для метода СЛС [1].

В процессах 3D-печати в настоящее время все более востребованными становятся порошки Al и сплавы на их основе, производство которых осуществляется методом диспергирования расплавов нейтральными или инертными газами (азотом или аргоном) [2, 3]. Распыление инертными газами позволяет обеспечить равномерность химического состава и получать частицы, имеющие форму близкую к сферической, что обеспечивает компактность укладки в определенный объем и повышенную текучесть порошковой системы при лазерном сплавлении.

Известно, что сплавы системы Al–V находят широкое применение в машиностроении, аэрокосмической технике, биоматериалах и других областях в качестве материалов, обладающих высокой коррозионной устойчивостью и повышенными механическими свойствами [4–9].

Изготовление деталей методом СЛС предъявляет определенные требования к порошкам, как исходному сырью. Помимо общепринятых требований (допустимое наличие примесей, сферические формы частиц и высокая их однородность, хорошие реологические характеристики) необходимо учитывать влияние типа и количества модификатора на химическую активность порошка, эффект от модифицирования на его поглощательную способность и отсутствие легкоплавких фаз при высоких температурах и скоростях нагрева в процессе лазерного воздействия на частицы порошка [10, 11]. В противном случае, конечный материал будет обладать высокой пористостью и хрупкостью.

Ввиду ограниченного количества исследований и сведений в доступной литературе по использованию порошков системы Al–V в качестве сырья для получения изделий с повышенными эксплуатационными качествами с помощью 3D-печати, решение указанных выше проблем является актуальной задачей.

В настоящей работе приведены результаты изучения влияния скорости нагрева на особенности окисления порошка сплава Al–2.3%V. Для сравнения использовался порошок Al марки АПК аналогичной дисперсности, нашедший коммерческое применение в современных 3Dрпринтерах.

Процесс окисления исследован методами термогравиметрии с дифференциальной сканирующей калориметрией в потоке сухого воздуха со скоростями нагрева до 50°C/мин от 25 до 1200°C и in situ рентгеновской дифракции в аналогичной окислительной среде со скоростями нагрева образцов до 100°C/мин в температурном интервале 25–900°C.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Порошок сплава Al–2.3%V с размером частиц 20–40 мкм был получен в “Институте легких материалов и технологий” (ООО “ИЛМиТ”, г. Москва) на установке Blue Power AU12000 (Indutherm) методом распыления азотом расплавленного технологически чистого алюминия марки А85 (содержащий 99.85 мас. % Al), и лигатуры состава Al_3V с высоким содержанием ванадия (около 70%). Выбранный диапазон крупности частиц порошка основывается на результатах работы [12], где показано, что для порошков Fe и сплавов на его основе максимальная плотность спеченного материала при подводе оптимальной удельной мощности лазера в процессе СЛС достигается при среднем размере частиц 29.2 мкм.

ТГ/ДСК-анализы чистого и легированного Al проведены на термоанализаторе NETZSHST STA 449 F3 Jupiter с использованием тонкостенных алундовых тиглей при исходной массе образца около 15 мг. Нагрев осуществлялся от 25 до 1200°C со скоростью 10 и 50°C/мин. Измерительная ячейка с образцом продувалась воздушным потоком ($20\%O_2 + 80\%N_2$) со скоростью 20 мл/мин.

Изучение особенностей фазообразования при окислении порошка Al и сплава Al–2.3%V в потоке газовой смеси $20\%O_2 + 80\%N_2$ проводили in situ рентгенодифракционным методом, используя синхротронное излучение, на станции “Прецизионная дифрактометрия”, смонтированной на шестом канале вывода СИ накопителя электронов ВЭПП-3 (ЦКП “СЦСТИ”, ИЯФ СО РАН) [13]. Рабочую длину волны излучения ($\lambda = 1.6467$ Å) задавали однократным отражением от кристалла-монохроматора Ge (111). Регистрацию дифрактограмм проводили с помощью однокоординатного позиционно-чувствительного детектора ОД-3М [14]. Для проведения высокотемпературных исследований использовалась камера-реактор XRK-900 (Anton Paar, Австрия). Подача газовой смеси осуществлялась с помощью системы контроллеров потока газа SmartTrak 50 (Sierra, США), при этом проводился контроль продуктов реакции квадрупольным масс-спектрометром (SRS UGA100, США). Нагрев образца объемом около 0.15 $см^3$ осуществлялся с постоянной скоростью 10°C/мин и 100°C/мин, охлаждение –30°C/мин, при этом скорость подачи газовой смеси составляла 100 мл/мин. Для фазового анализа использовалась порошковая база данных ICDD PDF-2 [15]. Количественный фазовый анализ и уточнение параметров решетки были выполнены методом Ритвельда с использованием программы MAUD (Materials Analysis Using Diffraction) [16, 17].

На аналитическом сканирующем электронном микроскопе TESCAN VEGA Compact LMH (s5121) и JEOL JSM-6390LA с энергодисперсионным рентгеновским анализатором (EDX) была изучена морфология поверхности частиц легированного алюминия. Химический (элементный) анализ на содержание ванадия и примесей выполнен методом атомной эмиссии на спектроанализаторе с индуктивно связанной плазмой JY-48. Удельная площадь поверхности порошков оценивали методом низкотемпературной десорбции азота (метод БЭТ) на автоматическом анализаторе TriStar 3000 (Micromeritics, USA). Размер частиц определяли на лазерном анализаторе “Horiba LA 950” (Horiba, Japan) методом рассеянии и детектирования отраженного/преломленного лазерного света.

Дополнительные сведения об отражающей способности порошков были получены методом спектроскопии диффузного отражения. Измерения проводились на двулучевом спектрофотометре Shimadzu UV-2600 с использованием приставки “Интегрирующая сфера” в диапазоне 190–1400 нм, охватывающем длины волн твердотельных Nd:YAG-лазеров, наиболее часто используемых в 3D-печати. Переключение между дейтериевой и галогеновой лампами производилось на длине волны 350 нм. Измерялся отраженный от образца свет, абсорбция и отражательная способность вычислялись с помощью встроенных в управляющую программу преобразований. Образцы порошков наносились на белый фильтр, такой же фильтр стоял в качестве референса.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Согласно данным элементного анализа содержание ванадия в сплаве Al–2.3%V, полученного методом распыления расплава аргоном, составляет 2.3 мас. %. По данным метода БЭТ величина его удельной поверхности ~0.52 $м^2/г$ при среднем размере частиц 32 мкм. Удельная поверхность исходного Al составила 0.23 $м^2/г$, средний размер частиц – 30 мкм. На рис. 1 представлено изобра-

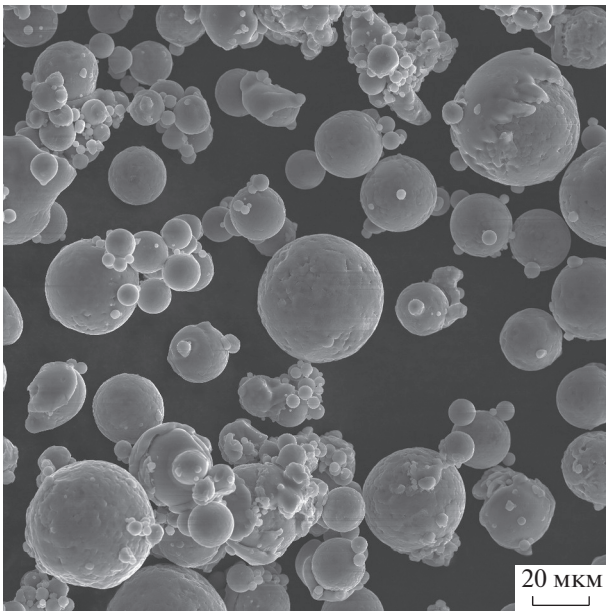

Рис. 1. Морфология порошка сплава Al–2.3%V.

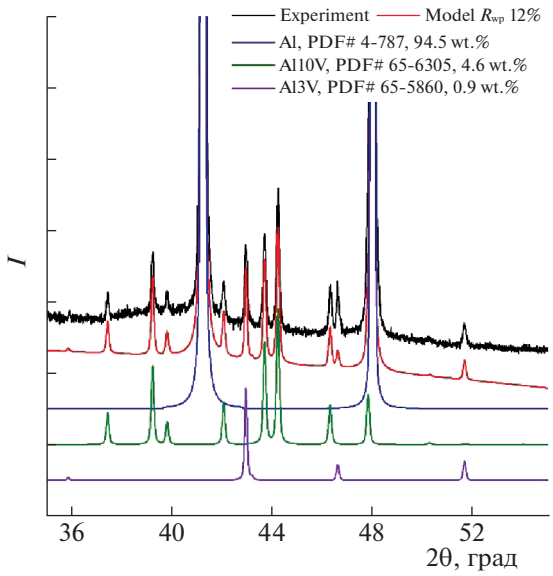

Рис. 2. Дифрактограмма исходного образца Al+2.3%V и модельные дифрактограммы алюминия Al и интерметаллидов $Al_{10}V$ и Al_3V.

жение частиц алюминия, легированного ванадием. Видно, что они имеют сферическую форму. Согласно результатам EDX при анализе поверхности отдельной частицы (локально) и сканировании по площади содержание ванадия в среднем составляет 2.5 мас. %.

Дифракционные исследования (рис. 2) показали, что в составе порошка сплава Al–2.3%V помимо металлического Al (94.5 мас. %, пр. гр. $Fm(-)3m$: $a = 4.0520$, для PDF № 4-787: $a = 4.0494$) присутствуют интерметаллиды $Al_{10}V$ с кубической структурой типа $Mg_3Cr_2Al_{18}$ (4.6 мас. %, пр. гр. $Fd(-)3m$) [18] и Al_3V (0.9 мас. %, пр. гр. $I4/mmm$) [19]. Параметр решетки для фазы $Al_{10}V$ составил: $a = 14.504(1)$ Å (пр. гр. $Fm(-)3m$, для PDF2 № 65-6305 параметр составлял $a = 14.492(4)$ Å). Параметры решетки у Al_3V: $a = 3.7786(5)$ Å, $c = 8.323(3)$ Å, (пр. гр. $I4/mmm$, для PDF2 № 65-5860 параметры составляли $a = 3.780(1)$ Å, $c = 8.322(1)$ Å).

При нагреве до 900°C со скоростью 10°C/мин фиксируется появление расплава алюминия при температуре 680°C (рис. 3). При охлаждении со скоростью 30°C/мин кристаллизация сплава происходит при 650°C, что связано с погрешностью определения температуры в методе синхротронного анализа [20], где относительная погрешность определения температуры составляла около 5%. В этих же пределах оценивается и погрешность в наших экспериментах, поскольку термопара в корундовом чехле устанавливалась на расстояние 0.1–0.2 мм от образца и на таком же расстоянии ниже пучка излучения. Непосредственный контакт термопары с реакционным фронтом в данной схеме метода дифракции затруднителен.

В процессе нагрева начинаются переходы между различными фазами интерметаллидов. Начиная от температуры 630°C, исчезают рефлексы фазы Al_3V одновременно с ростом интенсивности рефлексов $Al_{10}V$, однако, уже после плавления, примерно при температуре 740°C, происходит обратный переход. Далее скачки интенсивности для отдельных рефлексов затрудняют фазовую идентификацию, тем не менее, можно говорить о существовании крупных кристаллитов фазы Al_3V вплоть до 850°C. Стоит отметить рефлекс в окрестности 44°, появляющийся при температуре 720°C, который можно отнести к фазе AlV (пр. гр. $Im(-)3m$, PDF2 № 65-8569). Сильно уширенный рефлекс в области 49°, появляющийся при подходе к 900°C и сохраняющийся после охлаждения, в свою очередь, может относиться к рефлексу (400) фазы γ-Al_2O_3 (пр. гр. $Fd(-)3m$, PDF2 № 50-741).

На всех дифрактограммах наблюдаются скачки интенсивностей, связанные с условиями съемки (однокоординатный детектор, малая область засветки образца) и тем, что порошок достаточно крупнокристаллический. Наиболее сильно этот эффект проявляется для фаз интерметаллидов в расплаве и при его охлаждении, осложняя тем самым проведение полнопрофильного анализа. В процессе же кристаллизации происходит увеличение размера кристаллитов, что сильно затрудняет определение областей существования

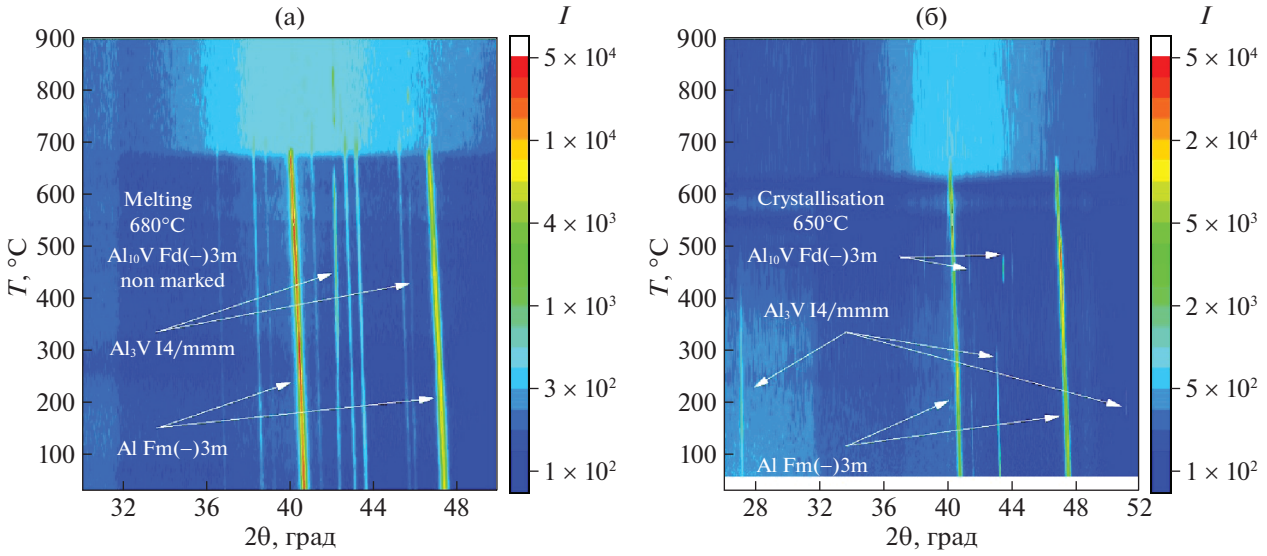

Рис. 3. Карты дифракционной интенсивности от угла дифракции и температуры для образца Al–2.3%V при нагреве со скоростью 10°C/мин (а) и охлаждении со скоростью 30°C/мин (б) в потоке синтетического воздуха.

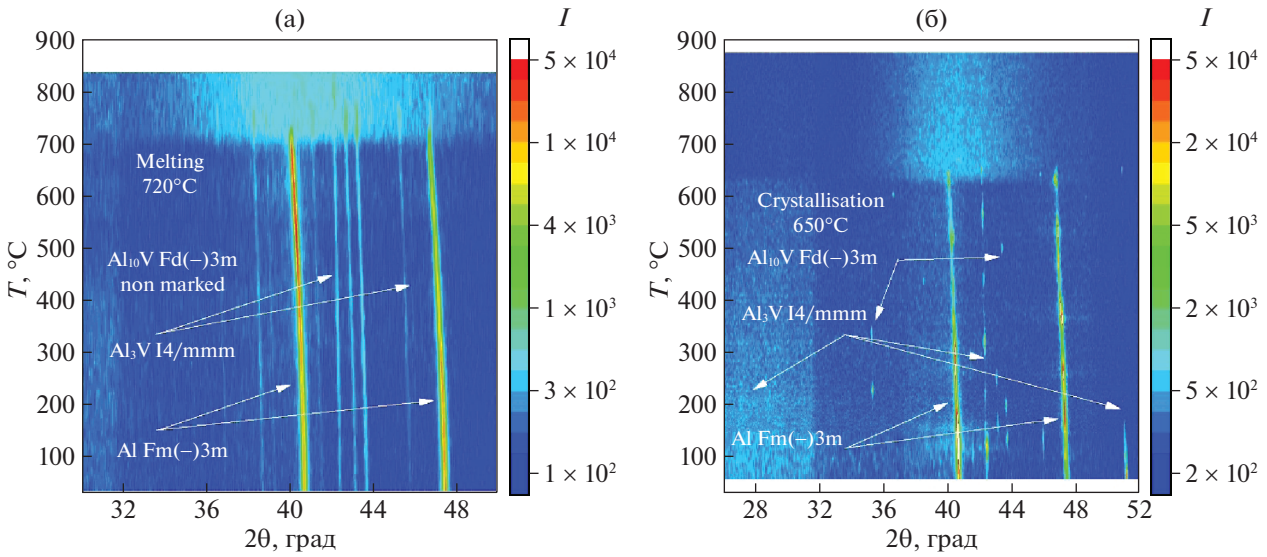

Рис. 4. Карты дифракционной интенсивности от угла дифракции и температуры для образца Al–2.3%V при нагреве со скоростью 100°C/мин (а) и охлаждении со скоростью 30°C/мин (б) в потоке синтетического воздуха.

фаз, тем не менее, наблюдаются те же фазы интерметаллидов, что и при нагреве. В конечном состоянии сосуществуют фазы Al_3V и $Al_{10}V$, однако их массовое соотношение определить не удается. Кроме этого, сохраняется уширенный рефлекс, который мы относим к γ-Al_2O_3.

Масс-спектрометрия не показала значительного поглощения кислорода, что согласуется с малым количеством дисперсного оксида в образце после эксперимента.

Эксперименты по нагреву порошка Al, легированного V, в потоке искусственного воздуха со скоростью 100°C/мин в диапазоне от комнатной температуры до 900°C и охлаждению со скоростью 30°C/мин показали (рис. 4) схожие результаты, что и при более медленном нагреве – новых фаз интерметаллидов не появлялось. Единственное что можно отметить, это более высокую температуру перехода в расплав – 720°C, что скорее всего связано с инерционностью системы, поскольку сигнал температуры снимался с газовой смеси, а не непосредственно с образца.

Аналогичные эксперименты были проведены с алюминием марки АПК (рис. 5). По данным ди-

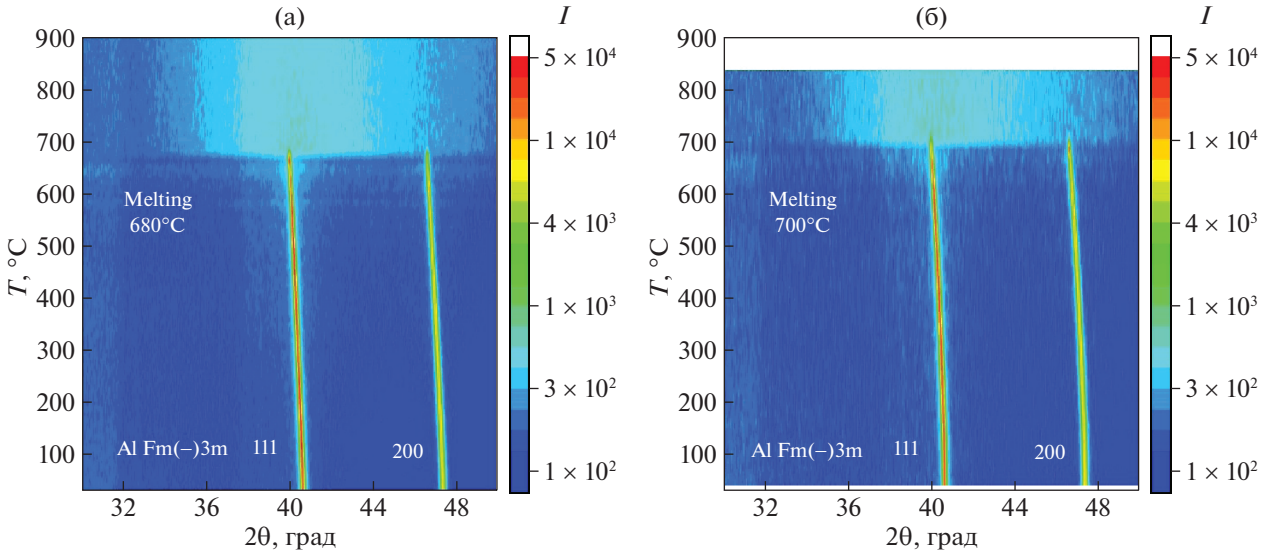

Рис. 5. Карты дифракционной интенсивности от угла дифракции и температуры для порошка Al марки АПК при нагреве со скоростью 10°C/мин (а) и со скоростью 100°C /мин (б) в потоке синтетического воздуха.

фракции температуры плавления и кристаллизации отличались незначительно: 680°C для эксперимента со скоростью нагрева 10°C/мин и 700°C для 100°C/мин.

На рис. 6 представлена дифрактограмма порошка алюминия до нагрева и после в потоке синтетического воздуха до 900°C при нагреве со скоростью 10°C/мин. Видно, что фазовый состав представлен в виде металлического Al (пр. гр. $Fm(-)3m$: $a = 4.0520$, для PDF № 4-787: $a = 4.0494$) и его оксида γ-Al_2O_3 (пр. гр. $Fd(-)3m$, PDF2 № 50-741), который появляется в незначительном количестве (~1%) после эксперимента. Аналогичный фазовый состав фиксируется и при скорости нагрева образца 100°C/мин.

Термогравиметрический анализ показал, что на начальном этапе взаимодействия порошка Al (570–650°C) при скорости нагрева 10°C/мин наблюдается экзотермический пик (рис. 7а), который, как объяснялось ранее в [21], связан с нарушением защитных свойств барьерного слоя на поверхности частиц за счет перехода аморфного оксида алюминия в кристаллическую γ-форму. Следующий за этим эндотермический эффект связан с расплавлением порошка. В ходе дальнейшего окисления наблюдается единственный максимум при 1028°C на кривой ДСК, связанный с образованием α-Al_2O_3. Как следует из кривой ТГ, степень превращения при 1200°C составляет 12.5% (рис. 7а).

В случае образца Al–2.3%V (рис. 7а) экзотермический эффект при 570–650°C отсутствует и в след за этим, после плавления, появляется экзоэффект, по площади равный таковому для чистого алюминия в области перехода аморфного Al_2O_3 в γ-Al_2O_3. Вызвано это влиянием V на температуру перехода. В этот момент, как показал рентгенодифракционный анализ, начинает количественно меняться содержание Al_3V и $Al_{10}V$ и фиксируется образование нового ванадиевого интерметаллида.

Далее, вплоть до 950°C окисление порошков Al и его сплава практически аналогично. Выше этой температуры окисление у образца Al–2.3%V ускоряется и на кривой ДСК фиксируется макси-

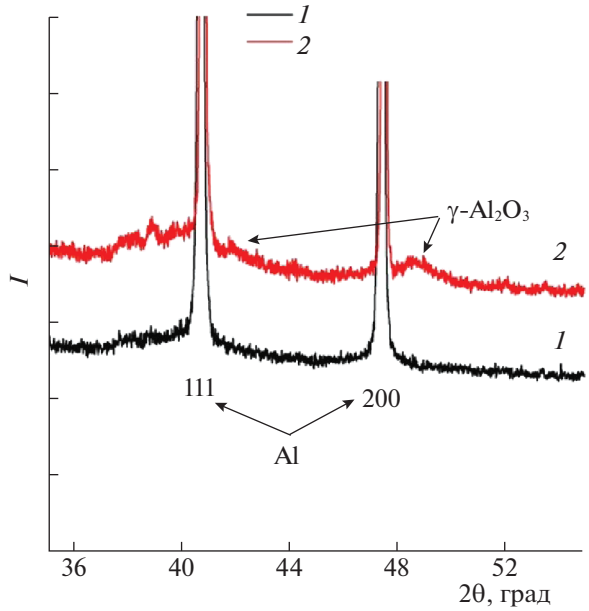

Рис. 6. Дифрактограмма образца Al марки АПК (*1*) и после нагрева в потоке синтетического воздуха до 900°C со скоростью 10°C/мин (*2*).

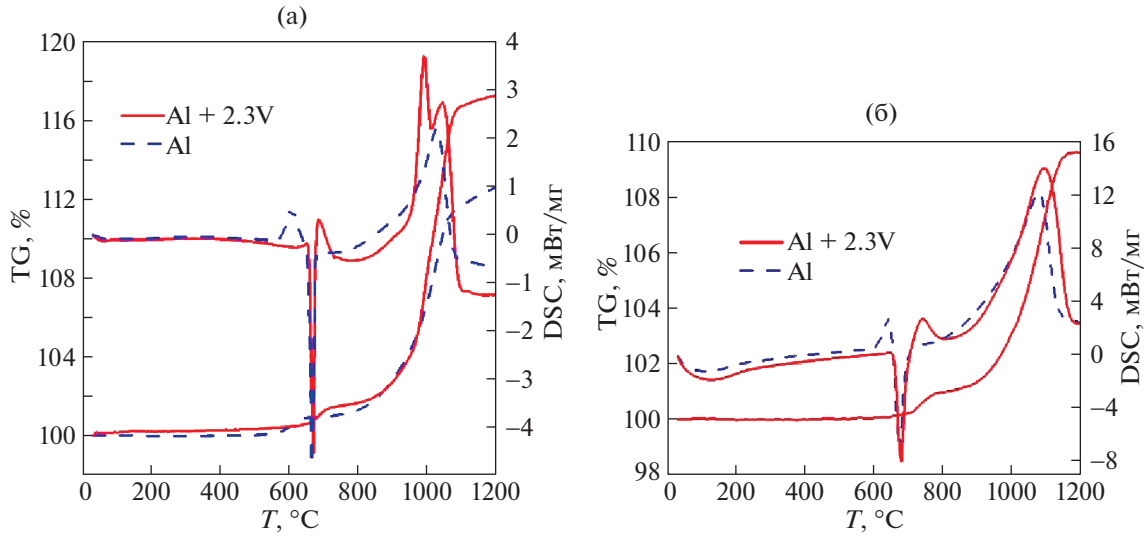

Рис. 7. Кривые ТГ и ДСК Al марки АПК и сплава Al–2.3%V при скорости нагрева: 10 (а) и 50°С/мин (б).

мум тепловыделения при 990°С, что почти на 40°С ниже единственного, аналогичного максимума, характерного для чистого Al. Дальнейший рост температуры приводит к появлению второго максимума на кривой ДСК. В этом температурном интервале сказывается влияние ванадия в виде интерметаллидов на ход окисления, инициируя более активное взаимодействие с окислительной газовой средой, что приводит к увеличению прироста массы образца сплава (рис. 7а). При максимальной температуре нагрева полнота окисления сплава Al–2.3%V составляет около 18%.

При повышении скорости нагрева образцов до 50°С/мин (рис. 7б) наблюдается незначительный сдвиг процесса их окисления в более высокотемпературную область и уменьшение степени превращения, по сравнению с более низкой скоростью (10°С/мин). Активное окисление приходится на участок с экзотермическим эффектом в температурном интервале 1050–1100°С. Сплав Al–2.3%V при 1200°С имеет степень превращения около 10%, а температура максимума его скорости тепловыделения на кривой ДСК на 14° выше, чем у порошка Al марки АПК. Из рис. 7 следует, что легированный порошок алюминия в зависимости от скорости нагрева по полноте и скорости окисления превосходит чистый.

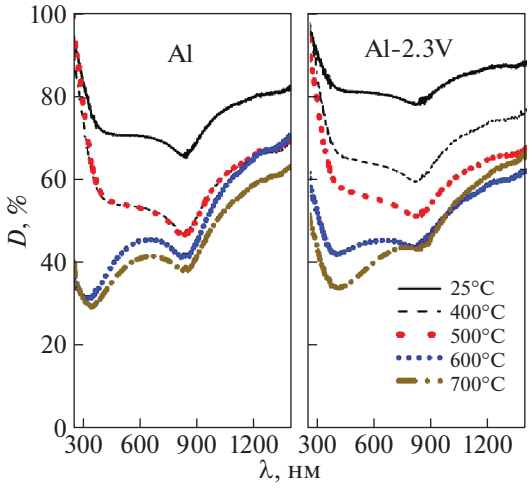

Рис. 8. Спектры диффузного отражения порошков Al марки АПК и сплава Al–2.3%V.

Из результатов термического анализа следует, что порошок, легированный V, окисляется, в исследованных режимах нагрева, интенсивнее чистого порошка алюминия, поскольку наличие интерметаллических соединений способствует разрушению реальной поверхности частиц в ходе нагревания и консолидации частиц в процессе 3D-печати.

Спектры диффузного отражения порошков, показанные на рис. 8, дают дополнительные сведения об окислении порошков. Видно, что в нормальных условиях (25°С) коэффициент отражения порошка сплава Al–2.3%V выше, чем у порошка алюминия марки АПК во всем исследуемом диапазоне, включая длины волн лазеров Nd: YAG (~1050 нм), что нужно учитывать при оптимизации процессов СЛС.

Коэффициент отражения обоих порошков после их окисления на воздухе в муфельной печи в течение 20 мин при температуре 400°С, значительно уменьшается, что, возможно, связано с адсорбцией H_2O и CO_2 при остывании на воздухе вне печи. При дальнейшем окислении порошков видно, что при температуре 500°С спектр порош-

ка алюминия остался неизменным. В свою очередь, на спектре порошка Al–2.3%V при этой температуре наблюдается снижение отражательной способности, обусловленное постепенным окислением поверхности частиц этого сплава с изменением морфологии их оксидных пленок. Спектры порошков после отжига при 600 и 700°С несколько меняют форму с появлением значительной полосы поглощения в коротковолновой области (200–700 нм), что связано с увеличением доли оксидной фазы в образцах (ростом толщины оксидных пленок).

Таким образом, из полученных в настоящей работе результатов следует, что легирование порошка алюминия марки А85 ванадием в количестве 2.3 мас. % благоприятно воздействует на разрушение оксидных оболочек на поверхности частиц порошка даже при повышенных скоростях нагрева. Наличие в структуре сплава Al–2.3%V интерметаллидных включений и более высокая поглощающая его способность в процессе окисления, по сравнению с порошком Al марки АПК, должны способствовать улучшению механических свойств и снижению пористости сплавленного материала, полученного методом СЛС [22, 23].

Авторы благодарят с.н.с. Резницких О.Г. (ФГБУН ИХТТ УрО РАН) за помощь при проведении термогравиметрических экспериментов.

Для проведения in situ рентгенодифракционных экспериментов использовалось оборудование ЦКП “СЦСТИ” на базе УНУ “Комплекс ВЭПП-4 – ВЭПП-2000” в ИЯФ СО РАН.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-23-20013, https://rscf.ru/project/22-23-20013.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Зленко М.А.* Аддитивные технологии в машиностроении. Пособие для инженеров. М.: ГНЦ РФ ФГУП “НАМИ”. 2015. 220 с.
2. *Осокин Е.Н.* Процессы порошковой металлургии. Версия 1.0 [Электронный ресурс]: курс лекций / Е.Н. Осокин, О.А. Артемьева. – Электрон. дан. Красноярск: ИПК СФУ. 2008. 421 с.
3. *Гопиенко В.Г.* Металлические порошки алюминия, магния, титана и кремния. Потребительские свойства и области применения. СПб.: Изд-во Политехн. ун-та. / Под ред. А.И. Рудского. 2012. 356 с.
4. *Вол А.Е.* Строение и свойства двойных металлических систем. М.: Физматгиз. Наука. 1959. 3306 с.
5. *Omran A.M.* // Al-Azhar University Eng. J. Jaues. 2007. V. 2. № 6. P. 36.
6. *Stolecki B., Borodziuk-Kulpa A., Zahorowski W.* // J. of Materials Science. 1987. V. 22. № 8. P. 2933.
7. *Woo K.D., Lee H.B.* // Met. Mater. Int. 2010. V. 16. № 2. P. 213.
8. *Omran A.M.* // E3 J. of Scientific Research. 2014. V. 2. № 2. P. 026.
9. *Okamoto H.* // J. of Phase Equilibria and Diffusion. 2012. V. 33. № 6. P. 491.
10. *Simchi A.* // Metall Mater Trans B, 2004. 35B. P. 937.
11. *Louvis E., Fox P., Sutcliffe C.J.* // J. Mater Process Technol. 2011. V. 211. P. 275-84.
12. *Dadbakhsh S., Hao L.* // J. Alloy Comp. 2012. V. 541. P. 328.
13. *Piminov P.A., Baranov G.N., Bogomyagkov A.V. et al.* // Physics Procedia. 2016. V. 84. P. 19.
14. *Aulchenko V.M., Evdokov O.V., Kutovenko V.D. et al.* // Nuclear Instruments Methods Physics Research A. 2009. V. 603. P. 76.
15. *Gates-Rector S., Blanton T.* // Powder diffraction. 2019. V. 34. № 4. P. 1.
16. *Rietveld H.A.* // J. Appl. Crystallogr. 1969. V. 2. P. 65.
17. *Popa N.C., Balzar D.* // J. of Applied Crystallography. 2002. V. 35. P. 338-46.
18. *Safarik D.J., Klimczuk T., Llobet A. et al.* // Phys. Rev. B. 2012. V. 85. № 1. P. 1.
19. *Maas J., Bastin G., Van Loo F., Metselaar R.* // Intern. J. of Materials Research. 1983. V. 74. № 5. P. 294.
20. *Шевченко В.Г., Еселевич Д.А., Попов Н.А., Красильников В.Н. и др.* // Физика горения и взрыва. 2018. Т. 54. № 1. С. 65.
21. *Шевченко В.Г., Кононенко В.И.* Физикохимия активации дисперсных систем на основе алюминия. Екатеринбург: УрО РАН, 2006. 238 с.
22. *Акашев Л.А., Попов Н.А., Шевченко В.Г., Ананьев А.И.* // Изв. вузов. Порошковая металлургия и функциональные материалы. 2019. № 2. С. 23.
23. *Olakanmi E.O., Cohrane R.F., Dalgarno K.W.* // Progress in Materials Science, 2015. V. 74. P. 401.