
НОВЫЕ ВЕЩЕСТВА,
МАТЕРИАЛЫ И ПОКРЫТИЯ

УДК 546.62:669.094.3:548.73

ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ПОРОШКА НА ОСНОВЕ СПЛАВА $\text{Al}-2.3\%\text{V}$ КАК СЫРЬЯ ДЛЯ 3D-ПЕЧАТИ

© 2024 г. В. Г. Шевченко^{1,*}, Д. А. Еселевич¹, Н. А. Попов¹, М. Н. Бакланов¹

¹Институт химии твердого тела УрО РАН, Первомайская, 91, Екатеринбург, 620990 Россия

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

Поступила в редакцию 01.11.2022 г.

После доработки 04.09.2023 г.

Принята к публикации 22.04.2024 г.

Методами термогравиметрии с дифференциальной сканирующей калориметрией и одноволновой эллипсометрии исследована термическая устойчивость и защитные свойства оксидных пленок порошка сплава $\text{Al}-2.3\%\text{V}$ в прессованном и насыпном виде в температурном интервале 25–1200°C на воздухе. С использованием оптических констант, полученных на массивных поликристаллических образцах, исследован рост оксидного слоя и изменение доли металла на поверхности прессованных таблеток порошков исходного алюминия и сплава $\text{Al}-2.3\%\text{V}$. Объяснено влияние легирующей добавки ванадия на изменение структуры поверхностного оксида порошка алюминия в условиях программируемого нагрева.

Ключевые слова: порошки алюминия, сплав, легирование ванадием, оптические свойства, реакционная активность, морфология

DOI: 10.31857/S0044185624010101, **EDN:** ONUWFS

ВВЕДЕНИЕ

В связи с рядом преимуществ аддитивных технологий, 3D-печать изделий на основе сплавов черных и цветных металлов становится все более востребованной в машиностроении [1]. Одним из методов производства деталей 3D-печатью является технология селективного лазерного сплавления (СЛС) металлических порошков. Развитие и расширения сферы использования этого направления требует не только разработки машин для аддитивного производства, но и получения порошкообразных материалов, являющихся сырьем для метода СЛС [1].

Широкое применение в процессах 3D-печати в настоящее время нашли порошки Al и сплавы на его основе, производство которых осуществляется методом диспергирования расплавов нейтральными или инертными газами (азотом или аргонem) [2, 3]. Распыление инертными газами позволяет обеспечить равномерность химического состава и получать частицы, имеющие форму, близкую к сферической, что обеспечива-

ет компактность укладки в определенный объем и повышенную текучесть порошковой системы при лазерном сплавлении.

Известно [4], что сплавы системы $\text{Al}-\text{V}$ находят широкое применение в качестве материалов, обладающих высокой коррозионной устойчивостью и повышенными механическими свойствами. Добавки ванадия оказывают существенное влияние на механические свойства алюминия. Установлено [4], что, в зависимости от концентрации ванадия и способа его введения в алюминий, такие характеристики, как прочность, микротвердость и модуль упругости, у сплава $\text{Al}-\text{V}$ могут повышаться от 5 до 20 раз. Подобные сплавы находят широкое применение в машиностроении, аэрокосмической технике, biomатериалах и других областях [4–9]. По данным [10], коммерческие алюминиевые сплавы 6XXX с содержанием от 0.05 до 0.5 масс. % V отличаются высокой коррозионной стойкостью и ударной вязкостью с хорошей способностью поглощать кинетическую энергию, что обуславливает под-

держивающийся интерес к системе Al–V учеными и технологами [5, 8, 11, 12].

Изготовление деталей методом СЛС предъявляет определенные требования к порошкам как к исходному сырью. Помимо общепринятых (допустимое наличие примесей, сферическая форма частиц и высокая их однородность, хорошие реологические характеристики) необходимо учитывать влияние количества модификатора на толщину и состав оксидного слоя на поверхности частиц, химическую активность порошка, как при хранении, так и в процессе лазерного сплавления.

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

Настоящая работа посвящена исследованию особенностей окисления модифицированного микронного порошка алюминия в интервале температур 25–1200°C в сравнении с исходным порошком алюминия, имеющим аналогичные размеры частиц, морфологию и реологические свойства. В качестве модификатора использовалась легирующая добавка ванадия в количестве 2.3 масс. %.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

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 (содержит 99.85 масс. % Al), и лигатуры состава Al_3V с высоким содержанием ванадия (около 70%). Выбранный диапазон крупности частиц порошка основывается на результатах работы [13], где показано, что для порошков Fe и сплавов на его основе максимальная плотность спеченного материала при оптимальном подводе удельной энергии лазера в процессе СЛС сплавления достигается при среднем размере частиц 29.2 мкм.

ТГ/ДСК анализы исходного и модифицированного Al проведены на термоанализаторе NETZSCH STA 449 F3 Jupiter с использовани-

ем тонкостенных алундовых тиглей при исходной массе образца около 15 мг. Нагрев осуществлялся от 25 до 1200°C со скоростью 10°C/мин. Измерительная ячейка с образцом продувалась воздушным потоком со скоростью 20 мл/мин.

Методом одноволновой эллипсометрии (ЛЭФ-3М, длина волны 0.6328 мкм) проведено исследование термического окисления образцов на воздухе, запрессованных в виде таблеток диаметром 10 мм на ручном гидравлическом прессе ПГД-400 при давлении прессования 4500–5000 кПа. Спрессованные таблетки имели плоскую зеркальную поверхность, которая представляла собой механическую смесь оксидов и металла (сплава). Термическое окисление таблеток проводилось в диапазоне температур 25–650°C, с интервалом в 30°C, путем выдержки образцов в муфельной печи в течение 20 мин при каждой выбранной температуре. Измерения эллипсометрических параметров Δ и Ψ поверхности таблеток проводились при охлаждении образцов до комнатной температуры после каждого интервала выдержки окисления.

Рентгенофазовый анализ проводили с помощью рентгеновского порошкового дифрактометра STADI-P (STOE, Germany) в $CuK\alpha 1$ -излучении с использованием библиотеки рентгеноструктурных данных РФС-2 (Release 2009). На аналитическом сканирующем электронном микроскопе TESCAN VEGA Compact LMH (s5121) и YEOL JSM-6390LA с энергодисперсионным рентгеновским анализатором (EDX) была изучена морфология поверхности частиц модифицированного алюминия.

Химический (элементный) анализ на содержание ванадия и примесей выполнен методом атомной эмиссии на спектроанализаторе с индуктивно связанной плазмой JY-48. Удельную 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 рассеяния и детектирования отраженного/преломленного лазерного света.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлены изображения порошка сплава Al–2.3%V (а) и исходного порошка алюминия (б), изготовленных методом распыления расплава азотом.

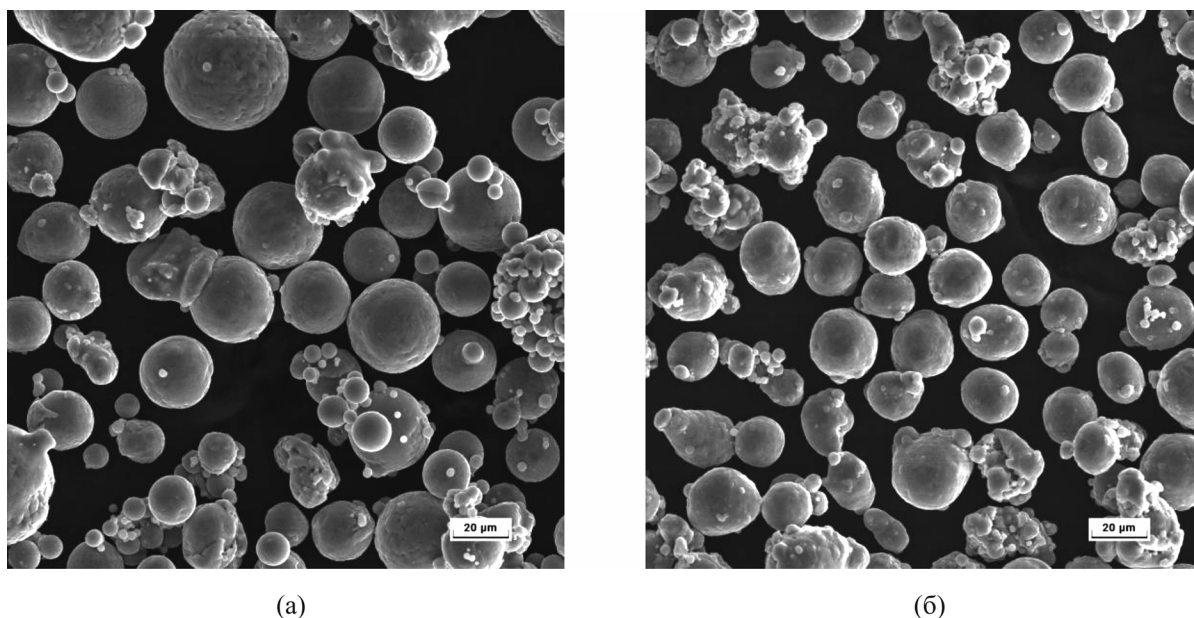


Рис. 1. Морфология порошков сплава Al–2.3%V (а) и чистого алюминия (б).

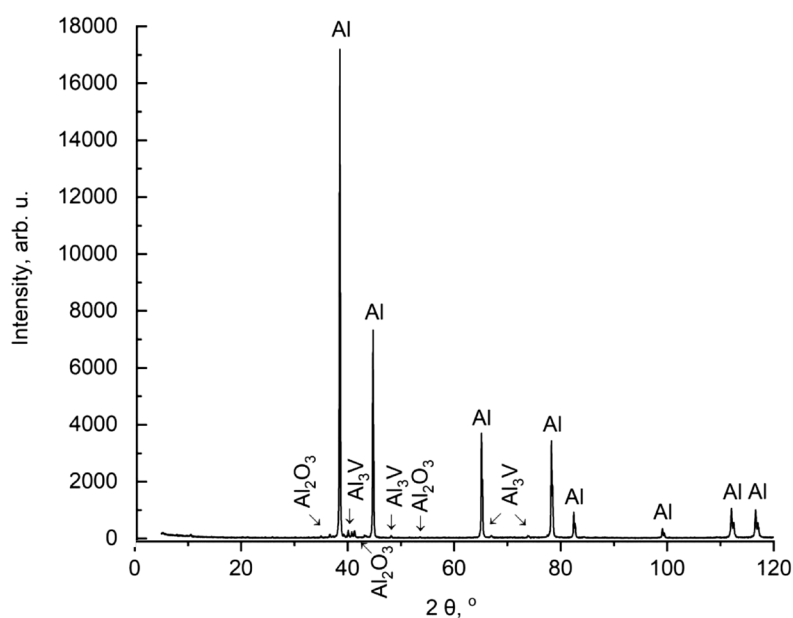


Рис. 2. Дифрактограмма порошка сплава Al–2.3%V.

Из рис. 1 видно, что частицы порошков имеют сходную геометрию и сопоставимые размеры. На поверхности частиц имеются небольшие сателлиты. На порошке сплава Al–2.3%V химический состав сателлитов совпадает с результатами EDX анализа крупных частиц: содержание ванадия в среднем составляет 2.5 масс. %. По данным метода БЭТ, величина удельной поверхности Al–2.3%V около $0.52 \text{ м}^2/\text{г}$ при среднем размере частиц 32 мкм. Удельная поверхность

исходного Al составила $0.23 \text{ м}^2/\text{г}$, средний размер частиц — 30 мкм. Согласно ГОСТу 19440-94 [14] была определена насыпная плотность порошков, которая для сплава Al–2.3%V составила $1.15 \text{ г}/\text{см}^3$, а для исходного Al — $0.96 \text{ г}/\text{см}^3$.

Данные элементного анализа показали, что содержание ванадия в образце, полученном легированием порошка Al ванадийсодержащей лигатурой, составляет 2.3 масс. %. На дифрактограмме (рис. 2) присутствуют пики, принад-

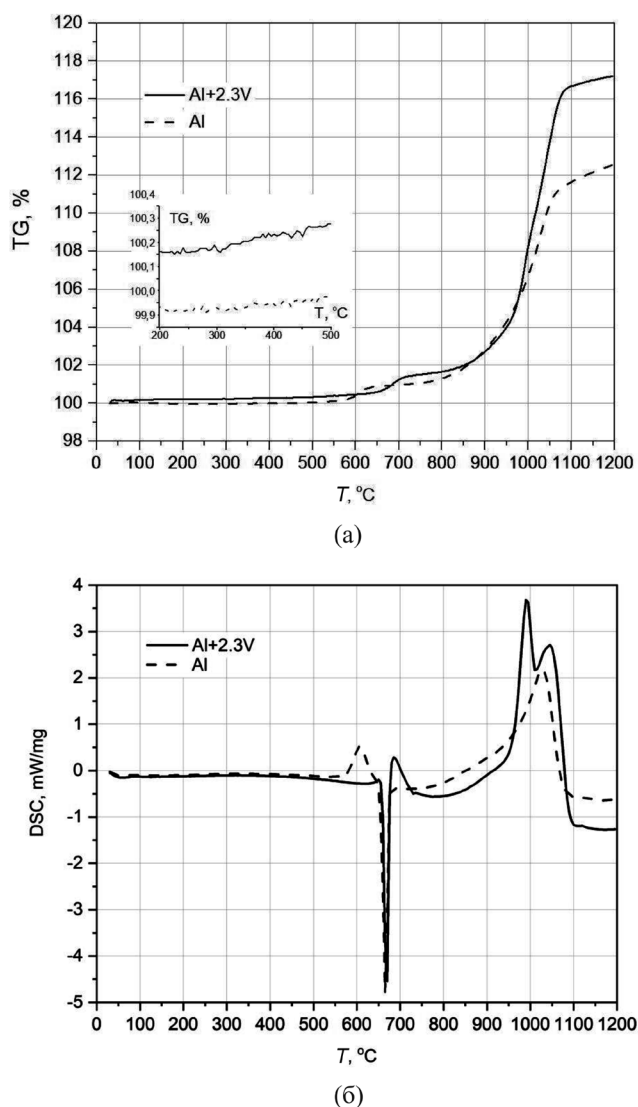


Рис. 3. Результаты термических анализов исходного и модифицированного порошков Al: (а) – кривые ТГ; (б) – кривые ДСК.

лежащие металлическому алюминию, его оксиду (в количестве, не превышающем 1 масс. %) и интерметаллиду Al_3V .

Данные ДСК-анализа показали, что на начальном этапе взаимодействия исходного Al (570–650°C) наблюдается экзотермический пик (рис. 3б), который, как объяснялось ранее в [15], 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 на-

блюдается единственный максимум при 1028°C на кривой ДСК, связанный с образованием $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Степень превращения при 1200°C составляет 12.5% (рис. 3а).

В случае образца Al–2.3%V экзотермический эффект при 570–650°C отсутствует и вслед за этим, после плавления, появляется экзотермический эффект, по площади равный таковому для чистого алюминия в области перехода аморфного Al_2O_3 в $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Вероятно, это вызвано влиянием V на температуру перехода.

Далее, вплоть до 950°C, окисление порошков Al и сплава практически аналогично. Выше этой температуры окисление сплава ускоряется и на кривой ДСК фиксируется максимум тепловыделения при 990°C, что почти на 40°C ниже единственного аналогичного максимума, характерного для чистого Al. Дальнейший рост температуры нагрева приводит к появлению второго максимума на кривой ДСК. Можно предположить, что в этом температурном интервале сказывается влияние V в форме интерметаллида на ход окисления и обеспечивается увеличение прибыли массы образца сплава (рис. 3а), соответствующее около 18% при 1200°C.

Исследование порошков методом одноволновой эллипсометрии

Поскольку объектами эллипсометрического исследования являлись металлические порошки, спрессованные в виде таблеток, обработку экспериментальных данных проводили с использованием модифицированной номограммы Δ - ψ , предназначенной для расчета толщин (d , нм) и объемной доли (q , %) в процессе их окисления [16]. Для построения указанных номограмм необходимо знать оптические постоянные сплава (n_2 , k_2) и оксидной пленки (n_1 , k_1). В отличие от порошка чистого алюминия, где интервалы значений этих параметров нам достаточно известны, в случае сплава алюминия, легированного ванадием, их необходимо определить.

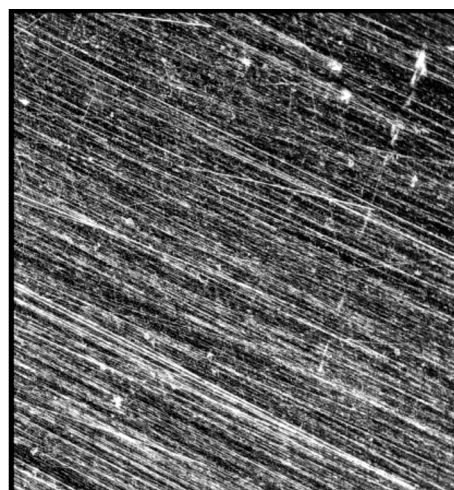
С помощью иммерсионных методов, описание которых представлено в работах [17–19], была исследована поверхность поликристаллического сплава Al–2.3%V, а также массивного алюминия, полученных путем переплава соответствующих порошков в атмосфере аргона ($P_{\text{Ar}} = 150$ кПа). Поверхность указанных образцов была отполирована и имела плоскую зеркальную

Таблица 1. Оптические постоянные массивных образцов и их оксидных пленок при длине волны $\lambda = 0.6328$ мкм

Образец	Оксидная пленка		Подложка (сплав)	
	n_1	k_1	n_2	k_2
Al	$1.58(\pm 0.03)$	0	$1.8(\pm 0.03)$	$6.9(\pm 0.04)$
Al–2.3%V	$1.65(\pm 0.02)$	0	$2.4(\pm 0.03)$	$7.34(\pm 0.04)$



(a)



(б)

Рис. 4. Темнопольное изображение шлифов сплава Al–V (a) и массивного алюминия (б).

поверхность. После полировки исследуемая поверхность массивных образцов очищалась ацетоно-спиртовой смесью и подвергалась отжигу на воздухе при $250\text{--}280^\circ\text{C}$ с целью удаления с нее поверхностных загрязнений путем термодесорбции. Иммерсионные измерения эллипсометрических параметров Δ и ψ проводились до и после 20 мин термического окисления массивных образцов на воздухе при температуре 600°C . Иммерсионными жидкостями являлись аnisовое масло (показатель преломления – 1.5), этанол ($n = 1.36$), монобромнафталин ($n = 1.66$). В табл. 1 представлены оптические постоянные (показатель преломления n и коэффициент поглощения k) массивных образцов при длине волны 0.6328 мкм, использованные в дальнейшем для построения модифицированных номограмм.

Как видно из табл. 1, показатель преломления и коэффициент поглощения сплава существен-

но отличаются от массивного алюминия. Это связано с различным фазовым составом образцов (рис. 4).

Из рис. 4 следует, что сплав имеет двухфазную структуру (a), в отличие от однофазного образца алюминия (б).

На рис. 5 представлены модифицированные номограммы для порошков исходного алюминия (a) и сплава Al–2.3%V (б). На этих номограммах горизонтальные линии соответствуют линиям равной толщины оксида, вертикальные – соответствующим значениям q . Если известны показатели преломления ($n_{\text{оксида}}$ и $N_2 = n_{\text{мет}} - ik_{\text{мет}}$) оксида и металла, то связь между ними и их объемными долями выражается уравнением Максвелла – Гарнетта [20]:

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} = q \frac{n_1^2 - 1}{n_1^2 + 2} + (1 - q) \frac{N_2^2 - 1}{N_2^2 + 2},$$

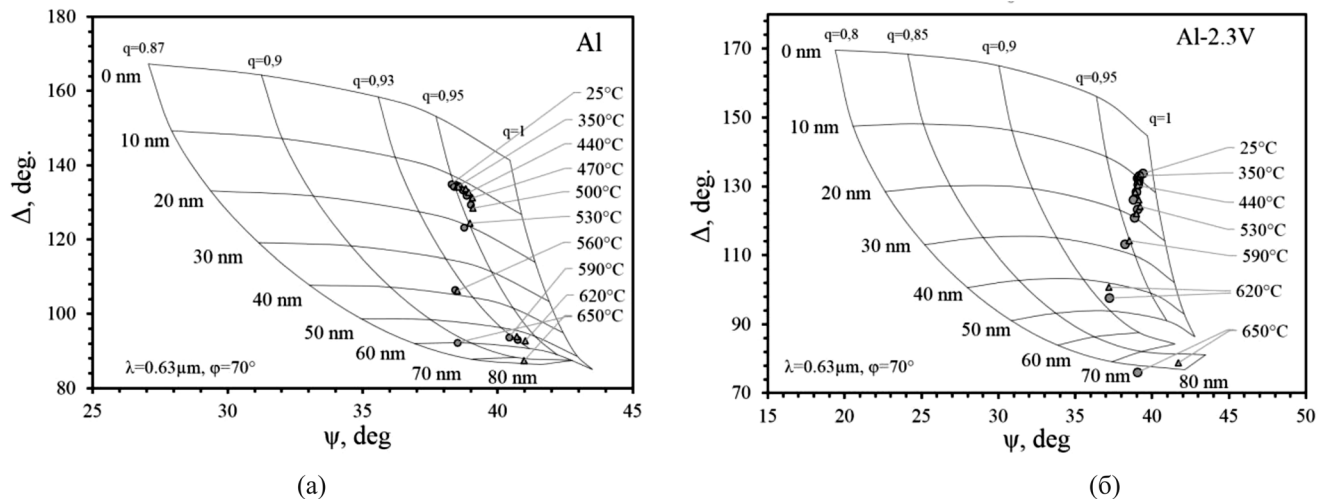


Рис. 5. Модифицированные номограммы для порошков: (а) – Al, (б) – Al–2.3%V.

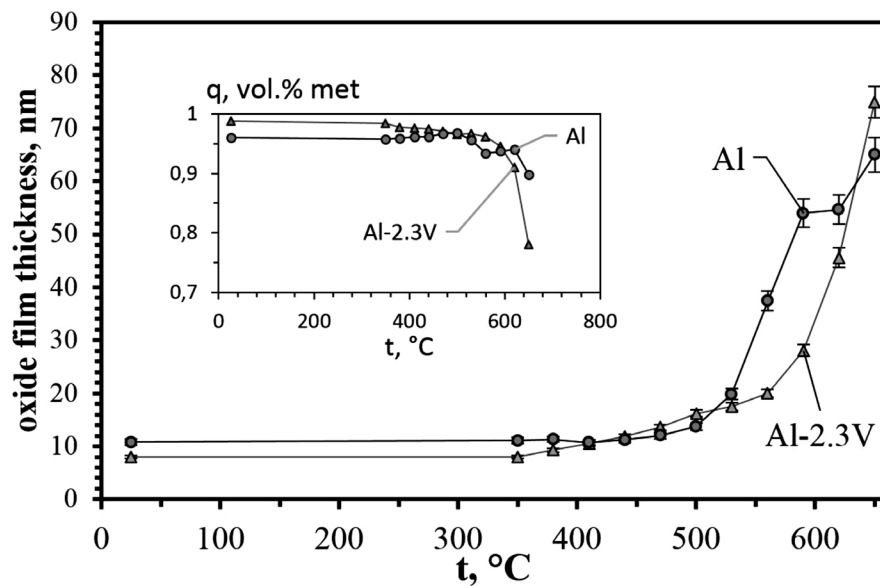


Рис. 6. Зависимость толщины оксидной пленки на поверхности прессованных порошков Al и Al–2.3%V от температуры окисления на воздухе. Вставка – изменение объемной доли металла (сплава) в исследуемой поверхности порошков.

где q – объемная доля металла, $(1 - q)$ – объемная доля оксида; n – показатель преломления прессованного порошка (таблетки); n_1 – показатель преломления оксида; $N_2 = n_{\text{мет}} - ik_{\text{мет}}$ – показатель преломления металла (сплава).

На номограммы (рис. 5) нанесены экспериментальные точки, соответствующие значениям Δ и ψ , измеренные после каждого интерва-

ла отжига при соответствующей температуре. На рис. 6 построены зависимости толщины d (нм) оксидной пленки и объёмной доли q (%) металла (сплава) на поверхности прессованных таблеток порошков алюминия и сплава Al–2.3%V от температуры их окисления на воздухе.

Из представленных данных видно, что при температурах отжига ниже 350°C не наблюдает-

ся заметного прироста толщины оксидной пленки на обоих образцах. Для порошка Al–2.3%V в интервале 350–500°C происходит слабый равномерный прирост толщины оксидной пленки. Процесс окисления исходного порошка алюминия, в свою очередь, начинается лишь при температуре около 500°C и имеет высокую интенсивность в интервале 530–590°C, что связано с переходом Al_2O_3 из аморфного в кристаллическое состояние [21, 22]. Ухудшение стойкости порошка Al–2.3%V к термическому окислению на воздухе при 500°C и выше может быть связано с тем, что оксидная пленка на поверхности сплава, в отличие от чистого алюминия, не однофазна и, кроме оксида алюминия, возможно содержит также оксидные фазы ванадия.

Если вернуться к результатам ТГ и ДСК (рис. 3), то отсутствие экзотермического эффекта перед плавлением сплава говорит о том, как отмечалось выше, что пленка продуктов взаимодействия с кислородом воздуха сохраняет свою сплошность вплоть до плавления металлического ядра частиц. Термические напряжения, вызванные разницей температурных коэффициентов расширения металлического ядра и оксидной оболочки, приводят к возникновению высоких давлений и разрыву пленки, а также диспергированию частиц [23]. В окислительной среде, как это следует из рис. 3б, это приводит к ускорению окисления (экзоэффект).

В инертной среде (в условиях лазерного сплавления) этот эффект должен способствовать консолидации металлических частиц и снижению пористости получаемого материала.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом распыления расплава азотом получен порошок на основе сплава Al–2.3%V с оптимальным размером частиц для СЛС сплавления (20–40 мкм).

В условиях программируемого нагрева на воздухе со скоростью 10°C/мин до 1200°C методами термогравиметрии с дифференциальной сканирующей калориметрией изучены его окислительные особенности. В качестве сравнения использовался порошок Al аналогичной фракции, нашедший коммерческое применение в современных 3D-принтерах.

Методом одноволновой эллипсометрии проведено исследование термического окисления поверхности прессованных порошков при нагреве до 650°C на воздухе. Определены оптические постоянные оксидных слоев и подложек при длине волны гелий-неонового лазера на массивных образцах, полученных путем их расплавления.

Результаты проведенных исследований свидетельствуют о благоприятном воздействии ванадия на разрушение оксидных оболочек на поверхности частиц в момент их плавления при СЛС.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

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

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. 220 с.
2. Осокин Е.Н., Артемьева О.А. Процессы порошковой металлургии. Версия 1.0 [Электронный ресурс]: курс лекций. Красноярск: ИПК СФУ. 2008. 421 с.
3. Гопиенко В.Г. и др. Металлические порошки алюминия, магния, титана и кремния. Потребительские свойства и области применения / под ред. А.И. Рудского. СПб.: Изд-во Политехн. ун-та, 2012. 356 с.
4. Вол А.Е. Строение и свойства двойных металлических систем / М.: Физматгиз: Наука, 1959. 330б с.
5. Omran A.M. / Al-Azhar University Eng. J. Jaues. 2007. V. 2. № 6. P. 36–44.
6. Stolecki B., Borodziuk-Kulpa A., Zahorowski W. // Journal of Materials Science. 1987. V. 22. № 8. P. 2933–2936.
7. Woo K.D., Lee H.B. // Met. Mater. Int. 2010. V. 16. № 2. P. 213–218.
8. Omran A.M. // E3 Journal of Scientific Research. 2014. V. 2. № 2. P. 026–034.
9. Okamoto H. // Journal of Phase Equilibria and Diffusion. 2012. V. 33. № 6. P. 491.
10. Lech-Grega Marzena, Szymański W., Plonka B. et al. The structure and properties of wrought aluminium alloys series 6xxx with vanadium for automotive industry // Light Metals. Edited by: Barry Sadler,

- The Minerals, Metals & Materials Society. 2013. P. 527–532.
11. *Witharamage C.S., Christudasjustus J., Gupta R.K.* // J. of Mater. Eng. and Perform. 2021. V. 30. P. 3144–3158.
 12. *Esquivel J., Gupta R.K.* // Journal of Alloys and Compounds. 2018. V. 760. P. 63–70.
 13. *Simchi A.* // Metall Mater Trans B. 2004. 35B. P. 937–948.
 14. ГОСТ 19440–94. Порошки металлические. Определение насыпной плотности // Межгосударственный совет по стандартизации, метрологии и сертификации. Минск, 1996.
 15. *Шевченко В.Г., Кононенко В.И.* Физикохимия активации дисперсных систем на основе алюминия // Екатеринбург: УрО РАН, 2006. 238 с.
 16. Пат. № 2463554 РФ. Способ определения толщины тонкой прозрачной пленки / *Л.А. Акашев, В.Г. Шевченко, В.А. Кочедыков, Н.А. Попов.* Опубл. 10.10.2012.
 17. *Егорова Г.А., Потанов Е.В., Раков А.В.* // Оптика и спектроскопия. 1976. Т. 41. № 4. С. 643–647.
 18. *Тягай В.А., Ширшов Ю.М., Растрененко Н.А.* // Укр. физич. журн. 1978. Т. 23. № 10. С. 1683–1687.
 19. *Popov N.A., Skachkov V.M., Akashev L.A., Eselevich D.A. et al.* // Thin Solid Films, 2021. V. 738. P. 138961.
 20. *Fujiwara H.* Spectroscopic Ellipsometry: Principles and Applications // John Wiley & Sons Ltd, England, 2007. 369 P.
 21. *Hunter M.S., Fowle P.* // Journal of the Electrochemical Society. 1956. V. 103. P. 482–485.
 22. *Шевченко В.Г., Булатов М.А., Кононенко В.И. и др.* // Порошковая металлургия, 1988. № 2. С. 1–5.
 23. *Levitas V.I., Asay B.W., Son S.F., Pantoya M.L.* // Metal. J. Appl. Phys. 2007. V. 101. P. 1–20.