

МЕХАНОХИМИЧЕСКОЕ ВОЗДЕЙСТВИЕ НА ПРОДУКТЫ ДРОБЕМЕТНОЙ ОЧИСТКИ СЛИТКОВ ЛИГАТУР V-Al С ЦЕЛЬЮ ИХ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ДЛЯ СИНТЕЗА КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ Al

М.Н. Бакланов^{1*}, Д.А. Еселевич¹, В.Г. Шевченко¹, С.В. Кобяков²,
Н.А. Попов¹

Максим Николаевич Бакланов, без уч. ст.; Данил Александрович Еселевич, к.х.н.; Владимир Григорьевич Шевченко, д.х.н.; Станислав Вадимович Кобяков, без уч. ст.; Николай Александрович Попов, к.х.н.

1. Институт химии твердого тела УрО РАН, 620077, г. Екатеринбург, Первомайская, 91, Россия

2. Уральский Федеральный Университет им. Б.Н. Ельцина, 620062, г. Екатеринбург, Мира, 19, Россия

baklanov_mn@vsmpo-avisma.ru, diablohulk@gmail.com, shevchenko@ihim.uran.ru, pipupgradepip@mail.ru, n168@mail.ru

Ключевые слова:

алюминий, аморфизация, пыль дробеметная, дисперсно-упрочненный композит, реакционная способность

В работе демонстрируется эффективная возможность использования отходов (пыль дробеметной) производства лигатур системы V-Al для создания дисперсно-упрочненных композиционных материалов на основе алюминия. Проведен анализ химического, фазового и гранулометрического состава пыли от лигатур марок ВнАл-65 и ВнАл-1. С целью повышения реакционной способности пыль дробеметную (ПД) подвергали механоактивации в планетарной мельнице с установлением оптимального времени обработки, что позволило значительно уменьшить средний размер частиц до ~ 8 мкм с увеличением удельной их поверхности в несколько раз и вызвать аморфизацию Al₂O₃. Методами РФА анализа и электронной микроскопии показано, что в процессе спекания смесей (Al+ПД_{ВнАл-65}, Al+ПД_{ВнАл-1}) образуется композиционный материал, в котором равномерно распределены в алюминиевой матрице, представляющей из себя твердый раствор V в Al, упрочняющие интерметаллиды (Al₃V, Al₂₃V₄ и Fe₄Al₁₃).

Введение

На АО «Уралредмет» образуется и накапливается дисперсная пыль после фильтрации в вентиляционной системе дробеметных установок при производстве лигатур для титановых сплавов, которые используются при изготовлении деталей авиакосмической промышленности, оборонной техники, судостроения и химического машиностроения [1]. Продукты дробеметной очистки лигатур в дальнейшем не находят применения и не утилизируются. Из-за отсутствия комплексных технологий их переработки для дальнейшего вовлечения в производство и возможностей предприятий осваивать более глубокие переделы, промпродукт не находит широкого применения на отечественных металлургических предприятиях [2].

С одной стороны, переработка дисперсных промпродуктов, их переплав - сложные технологические этапы при вовлечении отходов в процесс производства качественных лигатур, сплавов и специальных добавок. Задача усложняется переменным составом и металлургическими свойствами пыли, а также взрыво- и пожароопасностью. Перечисленное касается и процесса переработки дисперсного материала из фильтровальной установки после зачистки слитков лигатур различного состава в дробеметах на АО «Уралредмет».

С другой стороны, продукты обработки слитков лигатур (V, Mo, Ti с Al) могут найти применение в изготовлении новых композиционных сплавов и материалов из-за достаточно высокого содержания в них интерметаллидов. Например, в работе [3] получен композиционный сплав системы Al-V, где алюминий выступает в роли матрицы, а интерметаллид Al_3V – армирующий компонент.

Исходное состояние порошковой смеси важно для управления процессами реакционного спекания компонентов системы Al-V. Механоактивация за счет обработки порошков в высокоэнергетических атритерах, является методом интенсификации технологических процессов получения материалов [4, 5]. В ходе нее происходит уменьшение размера частиц и увеличение их удельной поверхности, смешивание и накопление структурных дефектов в кристаллической решетке, образование химических соединений, как было показано ранее, например, при синтезе композиционного материала на основе алюминиево-ванадиевого сплава [6]. В работе [7] отмечается, что эффективность механоактивации зависит от типа мельницы, энергонапряженности процесса и времени обработки. Например, чрезмерное измельчение может привести к сварке частиц и образованию трудноразделимых агломератов (эффект механоспаивания) [5]. Поэтому поиск оптимума режимов размолла будет способствовать эффективности последующего синтеза функционального материала.

Современные тенденции в мировой металлургии демонстрируют смещение фокуса в сторону устойчивого развития и циркулярной экономики, где переработка техногенных отходов становится одной из важнейших для сохранения ресурсной базы и снижения экологической нагрузки [8]. В России, на примере ГМК «Норильский никель», уже реализуются успешные проекты по рециклингу отвальных продуктов металлургического производства, подтверждая эффективность вовлечения вторичного сырья в хозяйственный оборот [9].

Исследования, выполненные нами ранее в [10], подтвердили принципиальную возможность использования пыли дробеметной от лигатуры V-Al в качестве исходного сырья для получения алюмоматричного композита. Однако для оптимизации состава и структуры конечных материалов требуется детальное изучение влияния фракционного состава ПД, режимов механоактивации и термической обработки.

Цель настоящей работы – оптимизация способа использования дисперсных отходов (пыли дробеметной), образующихся при производстве лигатур системы V-Al, для получения композитных материалов на основе алюминия с высокими функциональными свойствами. Задачи исследования: анализ химического, фазового и гранулометрического состава пыли дробеметной от лигатур ВнАл-1 и ВнАл-65; изучение влияния механоактивации (измельчение в планетарной мельнице) на морфологию, дисперсность и фазовый состав частиц пыли; оптимизация метода синтеза новых композиционных материалов с использованием пыли дробеметной и установление закономерностей упрочнения алюминиевой матрицы при спекании.

Методы исследования и подготовки образцов

Для исследования использовалась пыль дробеметная (ПД) от лигатур марок ВнАл-65 с высоким содержанием ванадия (65 масс.%) и ВнАл-1 (V - 70 масс.%).

Исследование фазового состава образцов (исходного ПД и синтезированных композитов) выполнен с помощью рентгеновского порошкового дифрактометра STADI-P (STOE, Germany) в $CuK\alpha 1$ -излучении с использованием библиотеки рентгеноструктурных данных РФС-2 (Release 2009). Количественный фазовый анализ произведен методом Ритвельда с использованием программы MAUD (Material Analysis Using Diffraction) [11]. Для изучения морфологии поверхности частиц порошковых смесей и спечённых материалов использовался аналитический сканирующий электронный микроскоп TESCAN VEGA Compact LMH (s5121) с энергодисперсионным рентгеновским анализатором (EDX).

Определение гранулометрического состава осуществлялось на лазерном анализаторе «Horiba LA 950» (Horiba, Japan) методом рассеяния и детектирования отраженного/преломленного лазерного света. Химический анализ выполнен методом атомной эмиссии на спектроанализаторе с индуктивно связанной плазмой JY-48. Удельная площадь поверхности частиц пыли оценивалась методом низкотемпературной десорбции азота (метод БЭТ) на автоматическом анализаторе TriStar 3000 (Micromeritics, USA)

Для уменьшения размера дисперсных частиц ПД и увеличения их реакционной способности осуществлялось измельчение в планетарно-центробежной мельнице ГЕФЕСТ-2. В качестве материала футеровки барабанов, а также мелющих шаров диаметром 5 мм, использовался оксид циркония. Последующее таблетирование осуществлялось на ручном гидравлическом прессе ПГД-400 с усилием 7 тн (давление 180 bar) в пресс-форме диаметром 10 мм. После чего образцы спекались в лабораторной вакуумной печи под вакуумом 10^{-6} в инертной атмосфере (Ar) при температуре 750 °С с выдержкой 30 мин. Твердость отожженных образцов изучалась по Виккерсу на микротвердометре ПМТ-3М с приложенной нагрузкой 0.1 кг.

Материалы и их характеристики

Производство лигатур системы V-Al основано на экзотермической реакции алюмотермического восстановления оксидов металлов восстановителем по следующим реакциям [12, 13]:

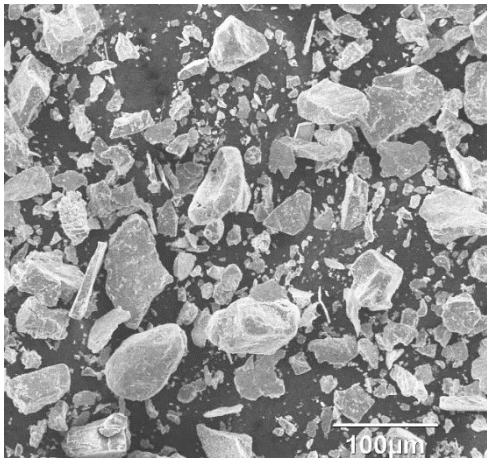


В результате из шихтового материала в футерованном тигле получался плотный слиток, в верхнем слое которого располагался шлак (Al_2O_3).

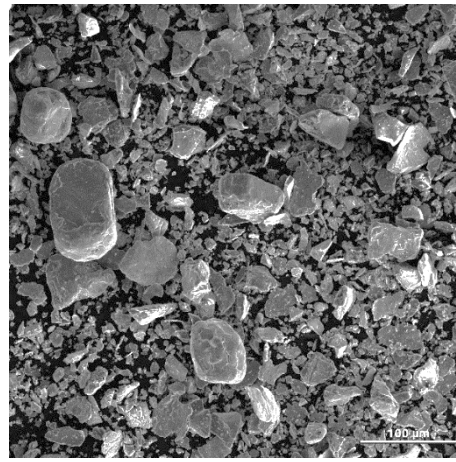
По данным [14] лигатура представляет собой интерметаллид V_3Al с гексагональной структурой, который присутствует на равновесной диаграмме состояния системы V-Al [13]. Для удаления с поверхности слитка шлаковых включений и оксидных плёнок используется автоматизированная зачистка в дробеметной установке. В качестве абразивного материала выступает дробь стальная колотая крупностью 0.5-0.7 мм. На стадии дробеструйной зачистки в пылеулавливающем фильтре накапливается большое количество дисперсного материала - ПД.

Как отмечалось во введении, ПД не участвует в дальнейшем (вторичном) производственном цикле, не перерабатывается. Но ввиду дороговизны рециклинга хранится на складах предприятия и считается продуктом переработки. По заводским анализам элементного состава в пыли дробеметной выявлено содержание компонентов на основе ванадия, алюминия и железа. Количество образующихся отходов достигает 500-1000 кг ежемесячно.

На рис. 1 продемонстрирована морфология пыли дробеметной от лигатур ВнАл-65 (а) и ВнАл-1 (б).



а)

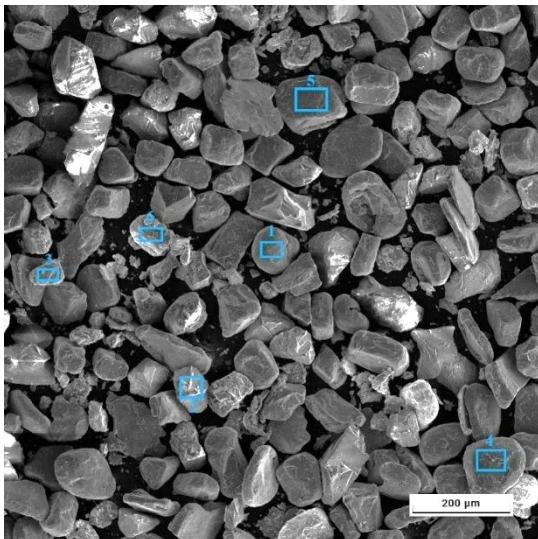


б)

Рис. 1. Микрофотографии ПД лигатур: а) – ВнАл-65; б) – ВнАл-1.

Видно, что наряду с большим количеством мелких фракций пыли, имеются частицы с размерами более нескольких десятков микрометров. В обоих случаях они имеют неправильную, осколочную форму с развитой шероховатой поверхностью. Для крупных частиц характерно пластинчатое строение. В свою очередь, алюминиевый порошок марки АПЖ имеет сферическую, каплевидную форму с гладкой поверхностью, характерную для порошков, полученных методом распыления инертным газом. Средний размер части составляет порядка 52.5 мкм, при удельной их поверхности - 0.19 м²/г.

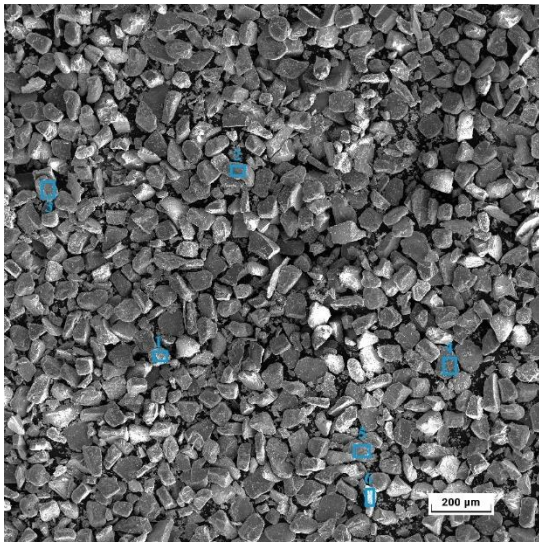
Для более подробного морфологического анализа распределения компонентов ПД в зависимости от их химического состава и размера был произведен отсев промпродукта через сита (размер ячейки: 0.063 мм, 0.04 мм) с разделением частиц на фракции: больше 63 мкм, от 40 до 63 мкм и меньше 40 мкм. На рис. 2 и 3 представлены результаты отсева пыли дробеметной от обеих лигатур с EDX анализом.



а)

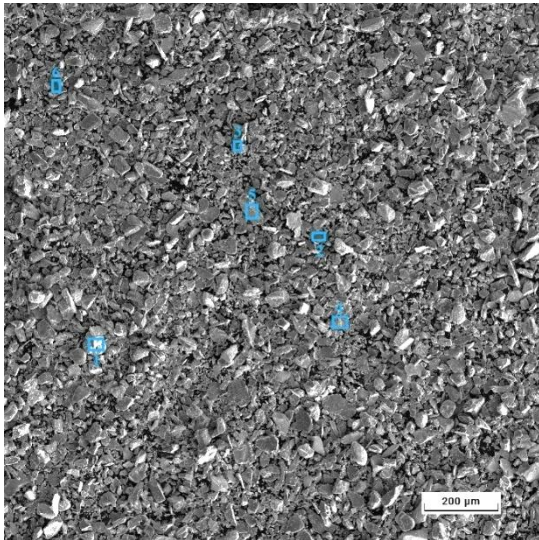
Области EDX анализа (масс. %):

- 1) – 4.2 Al, 4.7 O, 1.9 V, 89.3 Fe;
- 2) – 49.8 Al, 47.5 O, 0.8 V, 2 Fe;
- 3) – 21.7 Al, 13.8 O, 61.9 V, 2.6 Fe;
- 4) – 16.7 Al, 10.3 O, 60.3 V, 12.7 Fe;
- 5) – 13.7 Al, 9.8 O, 72.9 V, 3.6 Fe;
- 6) – 18.2 Al, 18.7 O, 59.6 V, 3.5 Fe.



б)

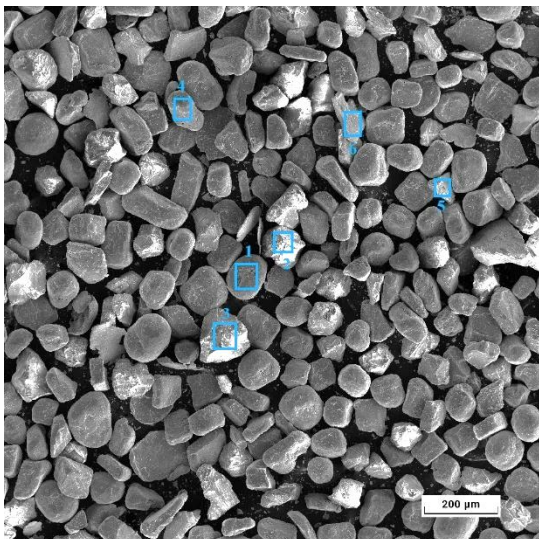
Области EDX анализа (масс. %):
 1) – 45.9 Al, 37.6 O, 3.1 V, 13.4 Fe;
 2) – 5.2 Al, 4.9 O, 4.5 V, 85.4 Fe;
 3) – 23 Al, 7.7 O, 65.8 V, 3.5 Fe;
 4) – 26.1 Al, 7.3 O, 65.2 V, 1.4 Fe;
 5) – 23.3 Al, 6.6 O, 65 V, 5.2 Fe;
 6) – 6.3 Al, 5.5 O, 3.7 V, 84.5 Fe.



в)

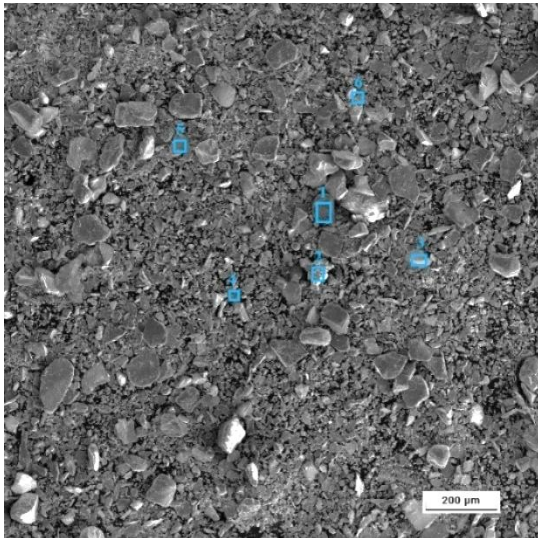
Области EDX анализа (масс. %):
 1) – 38.3 Al, 46.2 O, 11.8 V, 3.7 Fe;
 2) – 1.1 Al, 0.7 O, 1.4 V, 96.8 Fe;
 3) – 28.7 Al, 4.9 O, 64.1 V, 2.3 Fe;
 4) – 2.6 Al, 1.8 O, 3.8 V, 91.8 Fe;
 5) – 17.8 Al, 9.5 O, 68.4 V, 4.2 Fe;
 6) – 18.4 Al, 9.2 O, 70.9 V, 1.5 Fe.

Рис. 2. Морфология и EDX анализ рассева частиц пыли дробебетной от лигатуры ВнАл-65 в зависимости от фракции: а) > 63 мкм; б) > 40 < 63 мкм; в) < 40 мкм.



а)

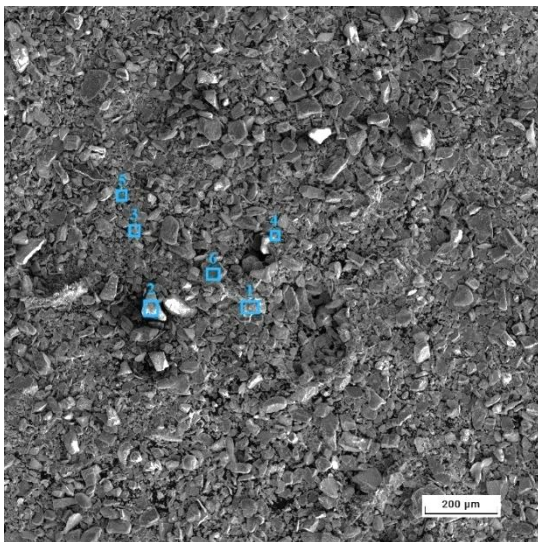
Области EDX анализа (масс. %):
 1) – 2.7 Al, 2.7 O, 4.1 V, 90.5 Fe;
 2) – 49.4 Al, 47 O, 1.5 V, 2.1 Fe;
 3) – 54.9 Al, 33.2 O, 1.6 V, 10.3 Fe;
 4) – 15.5 Al, 16.3 O, 47.3 V, 20.9 Fe;
 5) – 46.1 Al, 47.6 O, 2 V, 4.4 Fe;
 6) – 20.7 Al, 25.3 O, 32.4 V, 21.6 Fe.



б)

Области EDX анализа (масс. %):

- 1) – 26.2 Al, 5.8 O, 65.2 V, 2.8 Fe;
- 2) – 47.4 Al, 41.5 O, 3.4 V, 7.6 Fe;
- 3) – 44.8 Al, 44 O, 3.7 V, 7.5 Fe;
- 4) – 3.7 Al, 5 O, 3.1 V, 88.1 Fe;
- 5) – 3.1 Al, 4.4 O, 3.7 V, 88.9 Fe;
- 6) – 49.5 Al, 42.5 O, 1.9 V, 6.1 Fe.



в)

Области EDX анализа (масс. %):

- 1) – 58.2 Al, 36.7 O, 2.2 V, 2.9 Fe;
- 2) – 56.1 Al, 42.5 O, 0.5 V, 0.9 Fe;
- 3) – 27.4 Al, 8.9 O, 59.1 V, 4.6 Fe;
- 4) – 46.7 Al, 44.8 O, 3.4 V, 5.2 Fe;
- 5) – 5.7 Al, 6 O, 4.2 V, 84.1 Fe;
- 6) – 6.7 Al, 9.2 O, 67.8 V, 16.3 Fe.

Рис. 3. Морфология и EDX анализ рассева частиц пыли дробебетной от лигатуры ВнАл-1 в зависимости от фракции: а) > 63 мкм; б) > 40 < 63 мкм; в) < 40 мкм.

Рентгенофазовый анализ ПД лигатуры марки ВнАл-65 (рис. 4а) показал, что она представляет собой механическую смесь состава: 50 масс.% Al_2O_3 , 38 масс.% V_3Al , 8 масс.% Fe и 4 масс.% Fe_2O_3 . В случае ВнАл-1 он представлен в следующем виде: 47 масс.% Al_2O_3 , 42 масс.% V_3Al , 8 масс.% Fe и 3 масс.% Fe_2O_3 (рис. 4б).

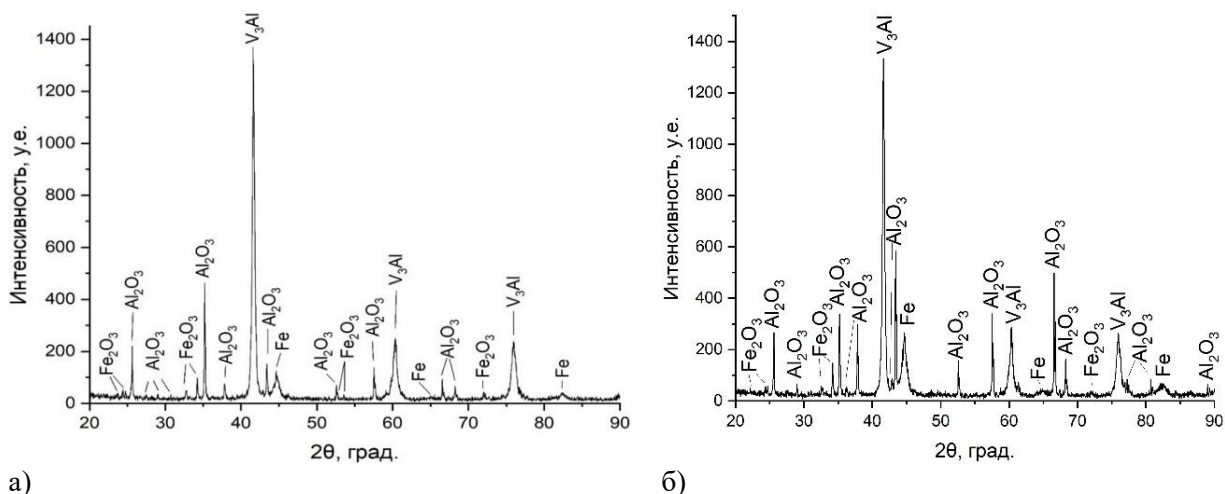


Рис. 4. Дифрактограммы ПД от лигатур ВнАл.65 (а) и ВнАл-1 (б).

Химический анализ ПД лигатуры ВнАл-65 показал содержание V – 34.3 масс.%, Fe – 10.7 масс.%, O – 22.3 масс.% , Al – 32.2 масс.% и сопутствующие примеси на уровне нескольких сотых процента. В случае ВнАл-1: V – 38.5 масс.%, Fe – 10.1 масс.%, Al – 31.1 масс.%, O – 19.8 масс.% и прочие примеси в аналогичном количестве.

По аналогии с изучением морфологии частиц при помощи электронного микроскопа в зависимости от фракции частиц (рис. 2, 3) произведен РФА анализ распределения фаз в составе ПД от лигатур ВнАл-65 и ВнАл-1 после ее рассева (таблица 1).

Таблица 1. Фракционный и рентгеновский состав до и после рассева.

Размер фракции ПД, мкм	Содержание фракций после рассева, %	V ₃ Al, масс.%	Al ₂ O ₃ , масс.%	Fe, масс.%	Fe ₂ O ₃ , масс.%
ВнАл-65					
Исходный	100	38	50	8	4
< 40	71.4	32	63	3	2
40 - 63	10.2	28	66	4	2
> 63	18.4	25	67	6	2
ВнАл-1					
Исходный	100	42	47	8	3
< 40	72.1	36	60	3	1
40 - 63	11.6	32	63	4	1
> 63	16.3	29	64	6	1

Как видно из таблицы 1 и рис. 2 и 3, основное содержание в ПД_{ВнАл-65} частиц с фракцией размером < 40 мкм составляет 71.4%, присутствуют более крупные (> 63 мкм) в количестве 18.4%. Рентгенофазовый анализ показал рост составляющей Al₂O₃ с увеличением крупности частиц примерно на 25% при одновременном уменьшении количества интерметаллида V₃Al. В случае ПД_{ВнАл-1} наблюдается схожая закономерность. Преимущественно в этой смеси частиц с размером < 40 мкм содержится около 72.1%, более крупных (> 63 мкм) - 16.3%. Количество Al₂O₃ так же возрастает с увеличением крупности частиц при снижении содержания V₃Al.

Экспериментальные результаты

С целью уменьшения размера частиц и увеличения их реакционной активности ПД от лигатур ВнАл-1 и ВнАл-65 подвергали измельчению в планетарно-центробежной мельнице. Размол осуществлялся в четырех временных режимах: 10, 30, 60 и 120 мин. Средний размер

исходных частицы пыли дробебетной от каждой из лигатур составлял около 16 мкм. В таблице 2 представлены результаты изучения влияния продолжительности размол на средний размер частиц на примере пыли дробебетной от лигатуры ВнАл-1.

Таблица 2. Влияние времени механоактивации на средний размер частиц ПД_{ВнАл-1}.

Время измельчения, мин.	Средний размер частиц, мкм
0	16.0
10	10.0
30	9.5
60	7.8
120	10.0

Как видно из таблицы 2, эффективность измельчения образцов ПД_{ВнАл-1} достигается при времени их обработки в течение 60 мин. В этом случае средний размер частиц доходит до уровня ~7.8 мкм при возрастании удельной поверхности практически в 6.5 раз ($S_{уд.0} = 0.2925$; $S_{уд.60} = 1.9048$). Увеличение же времени обработки до 120 минут приводит к обратному эффекту - росту среднего размера до ~10.0 мкм из-за слипания частиц. В случае ПД от лигатуры ВнАл-65 наблюдается схожая картина. Оптимальное время размол составило 60 мин., при котором средний размер частиц достиг значения 8 мкм при изменении удельной поверхности от 0.3561 до 1.8834 м²/г.

На примере ПД_{ВнАл-1} на рис. 5 представлены микрофотографии частиц до (а) и после (б) оптимального времени измельчения. Видно, что механоактивация значительно повлияла на реологические свойства смеси (уменьшение доли крупных частиц при общем снижении гранулометрического состава). EDX анализ по всей области рис. 5а показал следующее содержание элементов у исходной ПД_{ВнАл-1}: 39.2 масс.% V, 24.5 масс.% Al, 30.1 масс.% O и 6.2 масс.% Fe. Размол повлиял на количественную составляющую компонентов (рис. 5б): 47.8 масс.% V, 32.4 масс.% Al, 15 масс.% O и 4.8 масс.% Fe.

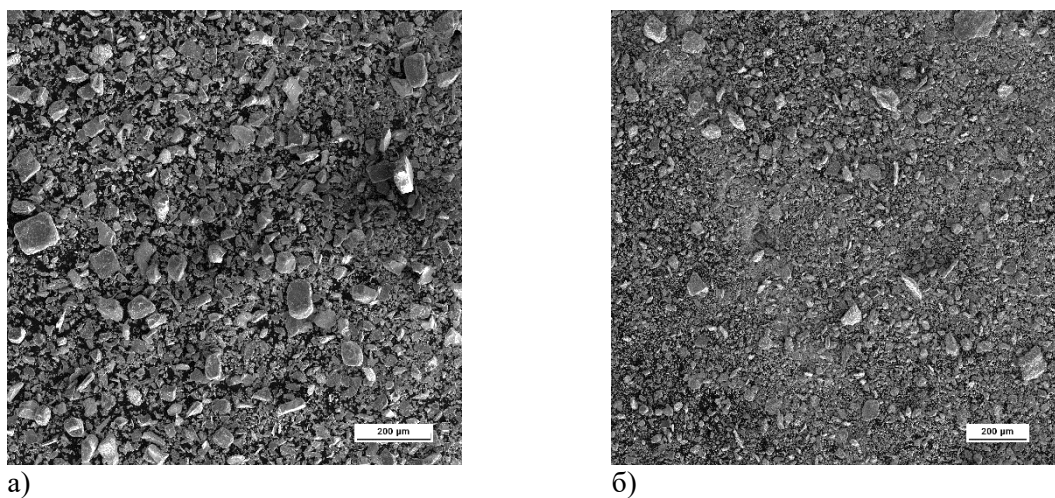


Рис. 5. Морфология частиц ПД_{ВнАл-1} до (а) и после (б) дробления в течение 60 мин.

В случае ВнАл-65 элементный анализ дал следующие результаты: а) в исходном виде общий состав смеси выражен в виде 33.8 масс.% V, 26.6 масс.% Al, 34 масс.% O и 5.6 масс.% Fe ; б) после размола - 40.7 масс.% V, 35.3 масс.% Al, 20.5 масс.% O и 3.5 масс.% Fe.

На рис. 6 представлены дифрактограммы ПД от лигатуры ВнАл-1 с наложением до и после дробления.

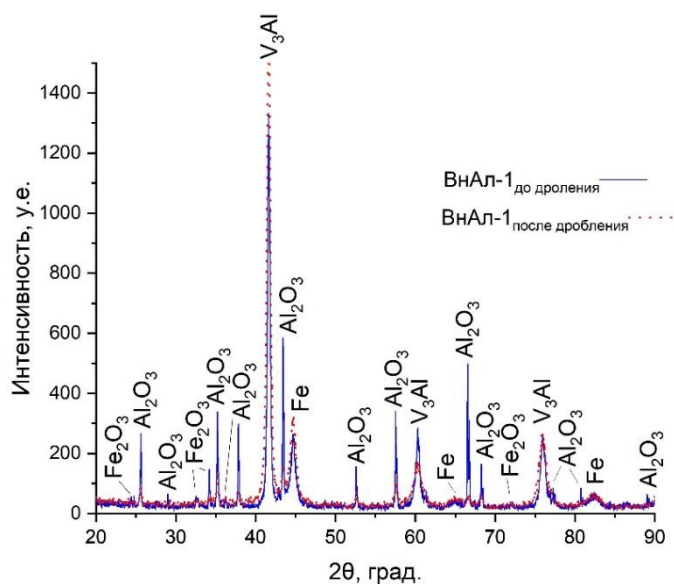


Рис. 6. Дифрактограммы ПД от лигатуры ВнАл-1 до и после дробления.

Рентгенофазовый анализ показал (рис. 6), что при механохимической активации происходят небольшие изменения содержания компонентов в смеси ПД ВнАл-1. Если до измельчения, как было отмечено ранее на рис. 4б: Al_2O_3 - 47 масс.%, V_3Al - 42 масс.%, Fe - 8 масс.%, Fe_2O_3 - 3 масс.%. То после дробления: Al_2O_3 - 32 масс.%, V_3Al - 52 масс.%, Fe - 10 масс.%, Fe_2O_3 - 6 масс.%. Видно, что содержание Al_2O_3 значительно уменьшилось. Это объясняется тем, что при высокоэнерготическом воздействии на поверхности частиц образуется тонкий слой аморфного оксида алюминия, то есть происходит процесс аморфизации Al_2O_3 [5; 15]. Одновременно с этим на дифрактограмме фиксируется увеличение интенсивности пиков от Fe_2O_3 , Fe и интерметаллида V_3Al . В случае ВнАл-65 наблюдается схожая закономерность. Если в начальный момент (до измельчения, рис. 4а) фазовый состав был выражен в виде: Al_2O_3 - 50 масс.%, V_3Al - 38 масс.%, Fe - 8 масс.%, Fe_2O_3 - 4 масс.%. То после дробления: Al_2O_3 - 35 масс.%, V_3Al - 46 масс.%, Fe - 12 масс.%, Fe_2O_3 - 7 масс.%.

Следующим шагом был синтез композиционного материала. Для этого подготовлены смеси, содержащие 5% ПД_{ВнАл-1} (до и после измельчения) и 95% Al в виде порошка марки АПЖ. Эти составы спрессовывались в таблетки диаметром 10 мм, толщиной 6 мм и массой 2 г, а затем спекались в вакуумной печи при 750 °С в аргоне с выдержкой 30 мин. Рентгенофазовый анализ (рис. 7а) спеченных образцов показал, что полученный материал из неизмельченного ПД_{ВнАл-1} состоит из 88 масс.% Al, 9 масс.% Al_{23}V_4 , 2 масс.% Al_3V и 1 масс.% $\text{Fe}_4\text{Al}_{13}$.

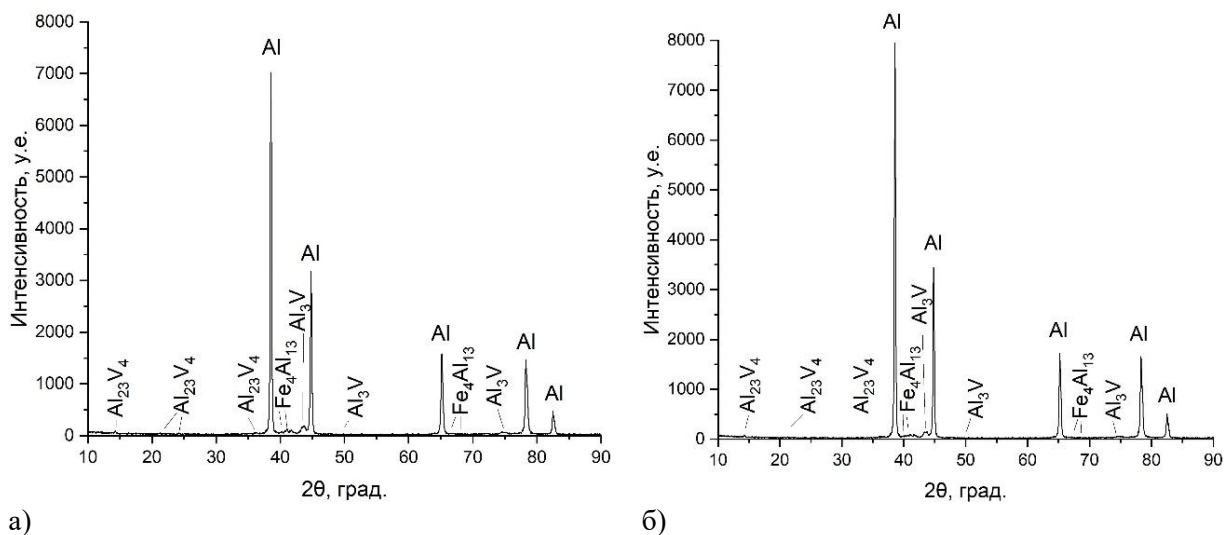


Рис. 7. Дифрактограммы композита Al+ПД_{ВнАл-1} до (а) и после размола (б).

Размол ПД_{ВнАл-1} незначительно повлиял на количество идентифицированных фаз: 85 масс.% Al, 10 масс.% Al₂₃V₄, 3 масс.% Al₃V и 2 масс.% Fe₄Al₁₃ (рис. 7б). В обоих случаях кристаллических оксидных фаз не обнаружено. В случае синтеза композиционного материала в аналогичных условиях из смесей АПЖ и ВнАл-65 (до и после размола) РФА анализ показал схожие результаты с образцами Al+ПД_{ВнАл-1}, лишь незначительно отличающиеся в количественном эквиваленте: без дробления - 89 масс.% Al, 8 масс.% Al₂₃V₄, 1 масс.% Al₃V и 2 масс.% Fe₄Al₁₃; после дробления - 87 масс.% Al, 9 масс.% Al₂₃V₄, 2 масс.% Al₃V и 2 масс.% Fe₄Al₁₃.

Отсутствие в структуре спеченных образцов Fe₂O₃, объясняется тем, что во время синтеза происходит термитная реакция жидкого алюминия с оксидом железа [16]:



Металлическое железо, прореагировав с жидким алюминием, образует интерметаллид состава Fe₄Al₁₃ [17]. Это также хорошо согласуется с общими принципами переработки железосодержащих отходов цветной металлургии. Как отмечено в обзоре [18] комбинированные пиро-гидрометаллургические методы позволяют эффективно извлекать железо из шлаков и переводить его в ценные соединения. В нашем случае, термитная реакция (3) и последующее взаимодействие железа с алюминием (4) демонстрирует реализацию схожего подхода при твердофазном синтезе, что и у авторов [18]. Также измельчение ПД заметно повлияло и на процессы фазообразования композитов: переход при температуре 750 °С интерметаллида V₃Al (перитектическая T_{образования} 1360 °С) в Al₂₃V₄ (T_{перитектическая образования} 736 °С), т.е. прошел процесс растворения V₃Al в Al. Взаимодействие на границах раздела фаз (V₃Al/ Fe₂O₃/ Al₂O₃/Al) способствует формированию гетерогенной структуры материала.

На рис. 8 представлены микрофотографии поверхности композитов Al+ПД_{ВнАл-1} (а) и Al+ПД_{ВнАл-65} (б) после обработки.

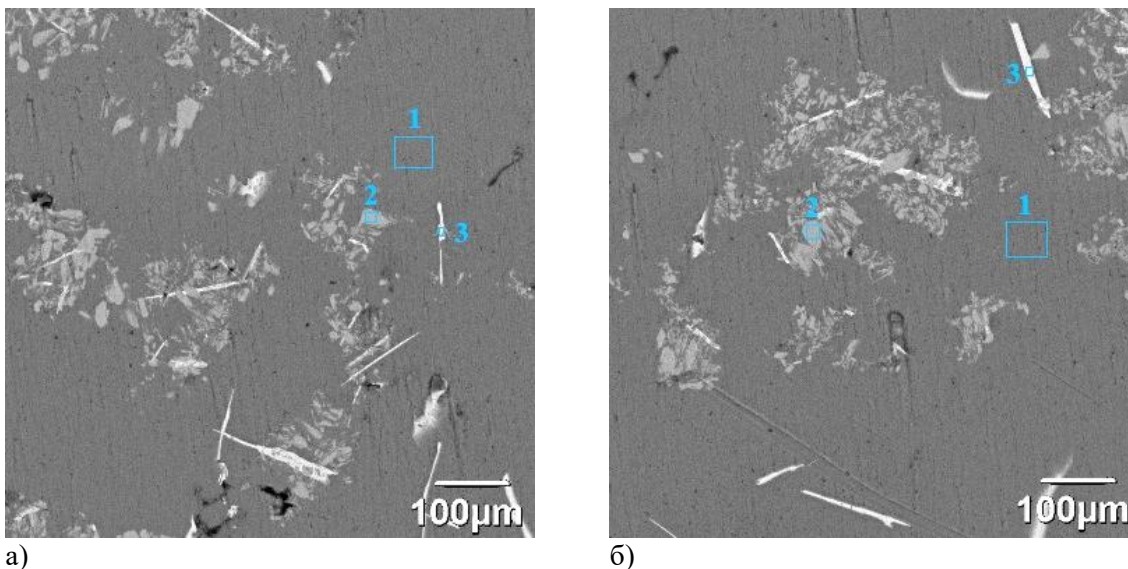


Рис. 8. Микроструктура композитов после использования ПД, подвергнутых размолу:
 а) - Al+ПД_{ВнАл-1}; б) - Al+ПД_{ВнАл-65}.

Видно, что в алюминиевой матрице интерметаллиды равномерно распределены в поле шлифа. EDX анализ для образца Al+ПД_{ВнАл-1} показал (рис. 8а), что область 1 соответствует алюминию, в области 2 содержится 75.3 масс.% Al и 24.7 масс.% V, а в области 3 - 70.1 масс.% Al и 29.9 масс.% Fe. По всей плоскости шлифа композита Al+ПД_{ВнАл-1} химический анализ показал следующее содержание элементов: 92.2 масс.% Al, 5.9 масс.% V и 1.9 масс.% Fe. В случае Al+ПД_{ВнАл-65} (рис. 8б): область 1 является алюминиевой матрицей, в области 2 находятся 78.4 масс.% Al и 21.6 масс.% V, а в области 3 – 73.5 масс.% Al и 26.5 масс.% Fe. EDX анализ всей плоскости шлифа Al+ПД_{ВнАл-65}: 94.1 масс.% Al, 4.3 масс.% V и 1.6 масс.% Fe. Усредненный точечный анализ обоих образцов показал, что в зоне алюминиевой матрицы, располагающейся между ванадиевыми интерметаллидами, содержание V составляет ~0.9 ат.%. По данным диаграммы состояния V-Al [13] растворимость ванадия в алюминии при температурах 735, 660 и 500 °C составляет 0.91, 0.2 и 0.11 ат.%, соответственно, что согласуется с полученным выше результатом.

В таблице 3 представлены результаты измерений микротвердости синтезированных композитов Al+ПД в зависимости от вида лигатуры, времени механоактивации в сравнении с материалом из исходного алюминия марки АПЖ.

Таблица 3. Микротвердость спеченных образцов.

Образец	Среднее значение микротвердости, HV _{0.1}
АПЖ	48.3
Al+ПД _{ВнАл-1} без размола	65.3
Al+ПД _{ВнАл-1} после размола	67.2
Al+ПД _{ВнАл-65} без размола	58.7
Al+ПД _{ВнАл-65} после размола	60.2

Из таблицы 2 и рис. 12 видно, что введение 5% дисперсного промпродукта в алюминиевый порошок приводит к значительному упрочнению матрицы при спекании за счет отсутствия кристаллических оксидных составляющих в конечном продукте, появления интерметаллидов в ходе термитной реакции Al-Fe₂O₃ и образования тугоплавких ванадиевых соединений (V₃Al + Al → Al₃V, Al₃V + Al → Al₂₃V₄). Полученные композиционные материалы демонстрируют однородную микроструктуру с равномерным распределением упрочняющих фаз, где значения показателя твердости зависят от исходного состава ПД и времени механоактивации.

Выводы

1. Проведена аттестация пыли дробеметной от лигатур ВнАл-1 и ВнАл-65, которые представляют собой сложную механическую смесь, состоящую из интерметаллида V_3Al , оксида алюминия (Al_2O_3), а также металлического железа и его оксида (Fe_2O_3). Основная масса частиц (~70%) имеет размер менее 40 мкм. Установлено, что с увеличением размера частиц ПД растет содержание Al_2O_3 и снижается количество V_3Al .

2. Обработка в планетарной мельнице позволяет эффективно влиять на дисперсность частиц пыли. Установлено оптимальное время измельчения (60 мин.), при котором происходит частичная аморфизация Al_2O_3 и снижается средний размер частиц с 16 до ~ 8 мкм с увеличением удельной поверхности в несколько раз, что способствует улучшению реакционной активности смеси при синтезе композиционных материалов.

3. В процессе спекания протекают термитные реакции с алюминием и частичное растворение ванадия в Al матрице, что приводит к образованию в структуре конечного материала интерметаллидов (Al_3V , $Al_{23}V_4$ и Fe_4Al_{13}) без кристаллических оксидных составляющих, что способствует значительному упрочнению синтезированного композитов.

Финансирование:

Работа выполнена в соответствии с планом научно-исследовательских работ Института химии твердого тела УрО РАН № 124020600007-8.

Конфликт интересов:

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов в финансовой или какой-либо иной сфере.

Список источников

1. Лигатуры на основе тугоплавких редких металлов для титановых сплавов на основе ванадия. ТУ1761-022-25087982-98 (с изм. 1-4), АО Уралредмет.: Екб.
2. **Никитин К.В.** Рециклинг металлоотходов на основе алюминия. Самара: СамГТУ, 2016. 34 С.
3. **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.
4. **Блиничев В.Н., Бобков С.П., Гаюмджан П.П.** Влияние конструктивного оформления мельниц на удельные энергозатраты и механохимические превращения измельчаемых материалов // Доклады VII Всесоюзного симпозиума по механохимии и механохимии твердых тел. Ч. 1. - Ташкент, 1981. С. 73-78.
5. **Аввакумов Е.Г.** Механические методы активации химических процессов. - Новосибирск: Наука, 1986. 305 С.
6. Патент RU 2793561C1. Способ алюмотермического получения алюминиево-ванадиевого сплава / **С.В. Жуков, М.П. Никитин, А.К. Петров**; опубл. 10.03.2023.
7. **Болдырев В.В., Абакумов Е.Г., Логвиенко А.Т.** Эффективность измельчительных аппаратов для механического активирования твердых тел // Обогащение полезных ископаемых. - Новосибирск: Наука, 1977. С. 3-10.
8. **Gerold E., Luznik L, Samberger S., Antrekowitsch H.** Sustainable extraction and recycling of non-ferrous metals: a review from a European perspective // *Pholos. Trans. A Math. Phys. Eng. Sci.*, 2024. V. 382. P. 20240173. <https://doi.org/10.1098/rsta.2024.0173>
9. **Крупнов Л.В., Мидюков Д.О., Дациев М.С., Ильин В.Б.** Изменение ресурсной базы производства тяжелых цветных металлов на примере меди и никеля // Горный журнал, 2024. № 3. С. 10-16. doi.org/10.17580/gzh.2024.03.01
10. **Бакланов М.Н., Еселевич Д.А., Шевченко В.Г.** Физико-химическое исследование возможности использования отходов дробеметной зачистки лигатур Al-V для получения функциональных материалов на основе алюминия // *Расплавы*, 2022. № 1. С. 3-11. <https://doi.org/10.31857/S0235010622010029>
11. **Rietveld H.M.** A profile refinement method for nuclear and magnetic structures // *J. Appl. Crystallogr.*, 1969. V. 2. № 2. P. 65-71.
12. **Лякишев Н.П., Плинер Ю.Л., Игнатенко Г.Ф., Лаппо С.И.** Алюмотермия – М., «Металлургия», 1978. 424 С.
13. **Лякишев Н.П.** Диаграммы состояния двойных металлических систем: Справочник: В 3т.: Т1/ Под общ. ред. Н.П. Лякишева. – М.: Машиностроение, 1996. 992 С.

14. **Чумарёв В.М., Марьевич В.П., Ченцов В.П., Паздников И.Л., Паньков И.А., Бакланов М.Н.** Фазовый состав и температуры плавления алюминиотермических лигатур редких тугоплавких металлов // *Расплавы*, 2009. № 3. С. 29-35.
15. **Гутман Э.М.** *Механохимия металлов и защита от коррозии.* – М: *Металлургия*, 1974. 232 С.
16. **Plantier K.B., Pantoya M.L., Gach A.E.** Combustion wave speeds of nanocomposite Al/Fe₂O₃: the effects of Fe₂O₃ particle synthesis technique // *Combustion and Flame*, 2005. V. 140. № 4. P. 299-309. <https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2004.10.009>
17. **Black P.J.** The Structure of FeAl₃ / *Acta Crystallographica*, 1955. V. 8. P. 43. <https://doi.org/10.1107/S0365110X5500011X>
18. **Qin Z., Xiao J., Du T., Cheng R., Zhang J.** Resource utilization strategy of Fe-bearing smelting slag in China: a review // *Minerals Engineering*, 2024. V. 219. P. 109066. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2024.109066>