

ТЕХНОЛОГИИ ОБРАБОТКИ МАТЕРИАЛОВ MATERIAL PROCESS ENGINEERING

ISSN 1995-2732 (Print), 2412-9003 (Online)

УДК 621.762

DOI: 10.18503/1995-2732-2021-19-3-61-67



РЕНТГЕНОСТРУКТУРНЫЙ АНАЛИЗ ПОРОШКОВЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ МЕХАНОХИМИЧЕСКИ АКТИВИРОВАННОЙ СТРУЖКИ Д-16 С ДОБАВЛЕНИЕМ ПОРОШКА НИКЕЛЯ

Слабкий Д.В.¹, Сергеев С.Н.¹, Попов Ю.В.², Салиев А.Н.¹

¹Южно-Российский государственный политехнический университет (НПИ) имени М.И. Платова, Новочеркасск, Россия

²Институт наук о Земле Южного федерального университета, Ростов-на-Дону, Россия

Аннотация. В работе исследованы закономерности измельчения, проведён рентгеноструктурный и термический анализ порошковых материалов на основе механохимически активированной шихты стружки Д-16 с добавлением порошка никеля. Оптимизированы параметры размола алюминиевой стружки Д-16 при утилизации отходов токарного производства. Построены дифференциальные кривые распределения частиц порошка по размерам после механохимической активации в среде насыщенного водного раствора борной кислоты и ручной обработки в ступке. Фазовый анализ материала шихты показал отсутствие оксидов алюминия за счёт плакирования порошковых частиц оксидом бора в процессе размола и формирования сложных оксидов $(Al_2O_3)_{1.33}$ в процессе кратковременного нагрева под горячую штамповку. Увеличение полуширины дифракционного профиля горячедеформированного порошкового материала, связанное с повышением дефектности структуры в процессе деформации, свидетельствует о его «горячем» наклёпе. Исследования, проведённые в воздушной и гелиевой атмосфере методами синхронного термического анализа (STA), выявили протекание экзотермической реакции и возможное формирование интерметаллидов в материале активированного стружкового порошка. Рентгеноспектральный микроанализ горячедеформированного порошкового материала, полученного на основе механохимически активированной шихты, выявил наличие трех основных областей: светлой, серой, тёмной. В светлой области показана возможность формирования интерметаллидов $(Al_3Ni_2)_{0.4}$ с небольшой примесью меди и железа, а также отсутствие кислорода. Серая область представляет собой неокисленный алюминий с незначительными примесями меди. Таким образом, показано, что агломераты состоят из неокисленных частиц алюминия и интерметаллидной сетки между ними. Тёмная область представляет собой окисленные частицы алюминия и никеля с примесями магния, железа и меди.

Ключевые слова: стружка сплава Д16, механохимическая активация, интерметаллиды, горячедеформированный материал.

© Слабкий Д.В., Сергеев С.Н., Попов Ю.В., Салиев А.Н., 2021

Для цитирования

Рентгеноструктурный анализ порошковых материалов на основе механохимически активированной стружки Д-16 с добавлением порошка никеля / Слабкий Д.В., Сергеев С.Н., Попов Ю.В., Салиев А.Н. // Вестник Магнитогорского государственного технического университета им. Г.И. Носова. 2021. Т.19. №3. С. 61–67. <https://doi.org/10.18503/1995-2732-2021-19-3-61-67>



Контент доступен под лицензией Creative Commons Attribution 4.0 License.
The content is available under Creative Commons Attribution 4.0 License.

X-RAY DIFFRACTION ANALYSIS OF POWDER MATERIALS BASED ON MECHANOCHEMICALLY ACTIVATED CHIPS D-16 AND ADDED NICKEL POWDER

Slabkiy D.V.¹, Sergeenko S.N.¹, Popov Yu.V.², Saliev A.N.¹

¹Platov South-Russian State Polytechnic University (NPI), Novocherkassk, Russia

²Institute for Earth Sciences Southern Federal University, Rostov-on-Don, Russia

Abstract. Regularities of grinding were studied in the paper. The authors carried out an X-ray diffraction and thermal analysis of powder materials based on a mechanochemically activated charge of D-16 chips and added nickel powder. The parameters of grinding D-16 aluminum chips have been optimized for recycling lathe waste. Differential curves of the powder particle size distribution were built after the mechanochemical activation in a saturated aqueous solution of boric acid and manual processing in a mortar. A phase analysis of the charge material showed the absence of aluminum oxides due to the cladding of powder particles with boron oxide during grinding and the formation of complex oxides $(Al_2O_3)_{1.33}$ during a short-time heating for hot stamping. An increase in the half-width of the diffraction profile of a hot-deformed powder material, associated with an increase in the number of the structural defects during deformation, indicates its “hot” work-hardening. The studies carried out in air and helium atmosphere by the simultaneous thermal analysis (STA) methods revealed an exothermic reaction and the possible formation of intermetallic compounds in the activated chip powder. An X-ray spectral microanalysis of a hot-deformed powder material produced by using the mechanochemically activated charge revealed three main areas: light, gray, and dark ones. The light area shows the possibility of the formation of intermetallic compounds $(Al_3Ni_2)_{0.4}$ with a small admixture of copper and iron, as well as the absence of oxygen. The gray area is unoxidized aluminum with minor copper impurities. Thus, it was shown that the agglomerates consist of unoxidized aluminum particles and an intermetallic network between them. The dark area represents oxidized particles of aluminum and nickel and impurities of magnesium, iron and copper.

Keywords: D16 alloy chip, mechanochemical activation, intermetallic compounds, hot-deformed material.

For citation

Slabkiy D.V., Sergeenko S.N., Popov Y.V., Saliev A.N. X-Ray Diffraction Analysis of Powder Materials Based on Mechanochemically Activated Chips D-16 and Added Nickel Powder. *Vestnik Magnitogorskogo Gosudarstvennogo Tekhnicheskogo Universiteta im. G.I. Nosova* [Vestnik of Nosov Magnitogorsk State Technical University]. 2021, vol. 19, no. 3, pp. 61–67. <https://doi.org/10.18503/1995-2732-2021-19-3-61-67>

Введение

Одной из основных задач, стоящей перед металлообрабатывающим производством, является утилизация стружковых отходов. Применение стружковых отходов снижает затраты на исходные материалы при получении активированного стружкового порошка (АСП) и горячедеформированных порошковых материалов (ГДПМ) [1-5].

Для упрочнения материалов используют соединения интерметаллидов, получаемые введением никеля (6% масс). Для устранения окисления и газонасыщения в процессе механохимической активации (МХА) стружки алюминиевого сплава Д-16 используется борная кислота [6, 7].

Материалы и методика проведения исследований

В качестве исходных материалов использовались стружка алюминиевого сплава Д-16, порошок никеля (ПНК-УТ1) и алюминиевый порошок (ПА-4). Анализ зависимостей, полученных при изучении влияния содержания насы-

щенного водного раствора борной кислоты (НВРБК) на процессы, протекающие при МХА в жидких средах, показал, что введение НВРБК в количестве 20% от массы шихты способствует процессу измельчения стружки [8]. Выход АСП, состоящего из мелкодисперсной шихты и трудноразрушимых агломератов, близок к максимальному (79% масс). Дальнейшее повышение содержания НВРБК до 40% от массы шихты приводит к снижению содержания фракции -63 мкм в АСП и образованию активной шихты, агломерирующей в процессе ручной обработки. При этом формирование активной шихты обеспечивает повышенные значения твердости и прочности на срез при пониженной относительной плотности ГДПМ.

Технология получения материала включала: предварительную резку стружки и магнитную сепарацию, МХА в планетарной мельнице при частоте вращения ротора 300 мин⁻¹ в течение 4 ч. Шихта на основе стружки Д-16 содержит 6% от массы порошка никеля. Для защиты от окисле-

ния порошковых частиц и интенсификации процесса измельчения вводили насыщенный водный раствор борной кислоты (40% от массы шихты) [8]. После МХА выделяли активированный стружковый порошок (фракция -630 мкм) с последующим его смешиванием с ПА-4 (50% масс) в состоянии поставки при частоте вращения ротора 150 мин⁻¹ в течение 20 минут. Формование заготовок производилось путем холодного прессования (450 МПа) с последующим нагревом в воздушной атмосфере (550°C, 5 мин) и горячей штамповкой с приведенной работой уплотнения 140 МДж/м³.

Результаты экспериментальных исследований

Построены дифференциальные кривые $F(x)$ распределения частиц порошка по размерам x для механохимически активированной шихты, полученной при оптимальных параметрах размола (1), и последующей ручной обработки (2).

$$F(x) = 2,1 \cdot 10^{-2} \cdot 0,88 \cdot x^{(0,88-1)} \exp(-2,1 \cdot 10^{-2} \cdot x^{0,88}), \quad (1)$$

$$F(x) = 1,1 \cdot 10^{-5} \cdot 2,17 \cdot x^{(2,17-1)} \exp(-1,1 \cdot 10^{-5} \cdot x^{2,17}), \quad (2)$$

Фазовый анализ материала АСП, выполненный на дифрактометре ARL X'TRA Thermo Fisher Scientific (ЦКП «Нанотехнологии» ЮРГПУ (НПИ)), полученный механохимической активацией стружки Д-16 с порошком никеля, показал отсутствие оксидов алюминия за счёт плакирования порошковых частиц оксидом бора в процессе МХА (рис. 1, а). На основе анализа дифрактограммы материала АСП высказана гипотеза о формировании соединения $(Al_3Ni_2)_{0,4}$ в процессе МХА. Для шихты, полученной сме-

шиванием порошка алюминия в состоянии поставки (50% масс) с механохимически активированным порошком, не выявлены пики никеля из-за снижения его количества. В процессе кратковременного нагрева под ГШ (рис. 1, б) установлено формирование сложных оксидов $(Al_2O_3)_{1,33}$.

Механохимическая активация порошковой шихты приводит к уширению линии (111) и (222) алюминия (табл. 1) вследствие повышения микронапряжений и уменьшения размеров блоков мозаики. Введение порошка алюминия способствует снижению дефектности структуры. Полуширина дифракционного профиля для ГДПМ больше, чем для порошковой шихты, что свидетельствует о повышении дефектности структуры в процессе деформации порошкового материала. Это свидетельствует о «горячем» наклёпе порошкового материала Al-Ni [9, 10].

Исследования, проведённые методами синхронного термического анализа (STA) на приборе NETZSCH STA 449 C Jupiter в воздушной и гелиевой атмосфере, подтверждают возможное формирование интерметаллидов материала АСП (рис. 2, а). Процесс нагрева АСП в воздушной атмосфере сопровождается несколькими термическими эффектами: а) удаление воды (40–260°C); б) экзоэффект (500–560°C); в) эндоэффект (560–580°C); г) экзоэффект (580°C) – процесс не завершен. Нагрев АСП в среде гелия (рис. 2, б) сопровождается следующими термическими эффектами: а) удаление воды (40–260°C); б) экзоэффект (550–600°C). Нагрев ГДПМ в воздушной атмосфере (рис. 2, в): а) удаление воды (40–260 °C); б) экзоэффект при (425–590°C); в) эндоэффект при (590–640°C).

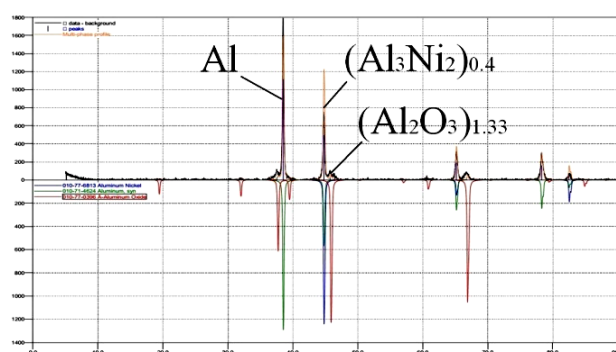
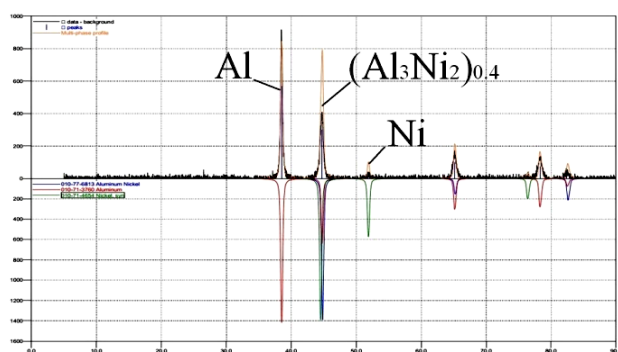


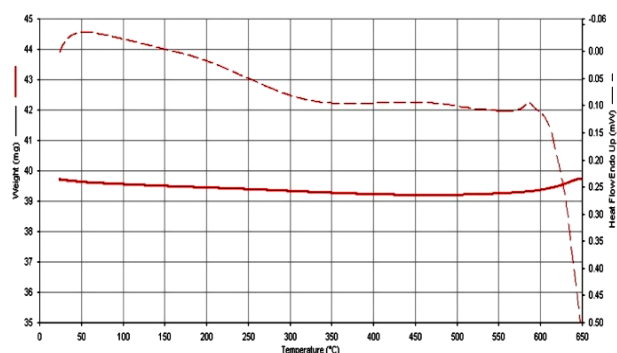
Рис. 1. Уширение пиков материала после МХА (а) и горячего доуплотнения (б)

Fig. 1. The broadening of the material peaks after mechanochemical activation (a) and hot additional compaction (б)

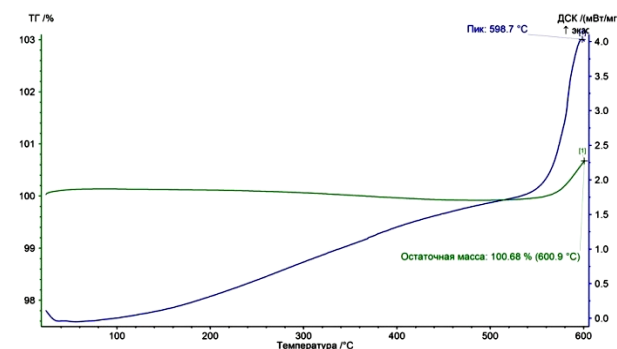
Таблица 1. Расчетные значения полуширины дифракционного профиля линии Al для ПА-4 в состоянии поставки, АСП, АСППА после смешивания и ГДПМ на ее основе

Table 1. Calculated values of the half-width of the diffraction profile of the Al line for aluminum powder of PA-4 grade as supplied, sintered aluminum powder, sintered aluminum powder + aluminum powder after mixing and hot worked powder material on its basis

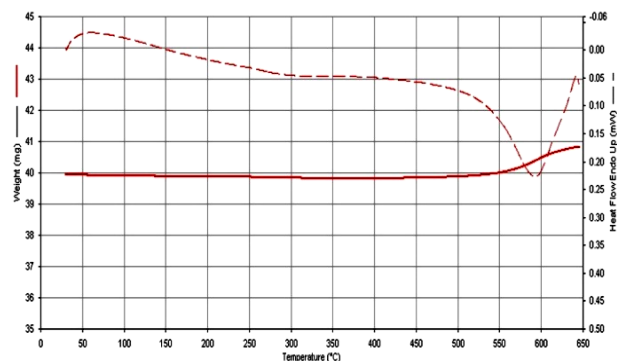
Индексы hkl	2Θ, град				Полуширина дифракционного профиля, град			
	ПА-4	АСП	АСППА	ГДПМ	ПА-4	АСП	АСППА	ГДПМ
111	38,4398	38,4564	38,4694	38,4664	0,0725	0,3168	0,1009	0,1793
222	82,4000	82,4123	82,4363	82,4659	0,1064	0,6181	0,1972	0,3567



а



б

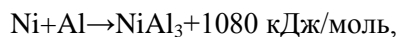


в

Рис. 2. Результаты STA образца на основе АСП в атмосфере воздуха (а) и гелия (б) и ГДПМ в воздушной атмосфере (в)

Fig. 2. STA of a sample based on sintered aluminum powder in air (a) and helium (б) and hot worked powder material in air (в)

В зоне контакта частиц никеля с алюминиевой матрицей в материале АСП возможно протекание экзотермической реакции [11]. Высказана гипотеза, что причиной возникновения эндоэффекта может являться контактное плавление образца. В системах, где возможно образование химических соединений, жидкая фаза в контакте может появиться даже при более низких температурах относительно температуры плавления легкоплавкого компонента исследуемой системы. В подобных системах образование химических соединений в месте контакта образцов сопровождается значительным выделением тепла, так что температура контакта образцов будет существенно выше температуры термостата.



Рентгеноспектральный микроанализ, проведенный с использованием системы энергодисперсионного микроанализа INCA ENERGY 450/XT на базе растрового электронного микроскопа Tescan VEGA II LMU, показал следующее: материал АСП характеризуется не только содержанием алюминия и никеля, но и кислорода (рис. 3, а). В локальных зонах (рис. 3, б, точки 1, 2) структуры ГДПМ на основе смеси АСП с ПА-4 выявлено пониженное содержание кислорода.

Рентгеноспектральный микроанализ выявил наличие трех основных областей, соответствующих охарактеризованному в работе [8] светлой, серой и темной областям. Светлая область характеризуется возможным формированием интерметаллидов $(\text{Al}_3\text{Ni}_2)_{0,4}$ с небольшой примесью меди и железа, а также отсутствием кислорода. Серая область представляет собой неокисленный алюминий с незначительными примесями меди и железа. Темная область состоит из окисленных частичек алюминия и никеля с примесями магния, железа и меди.

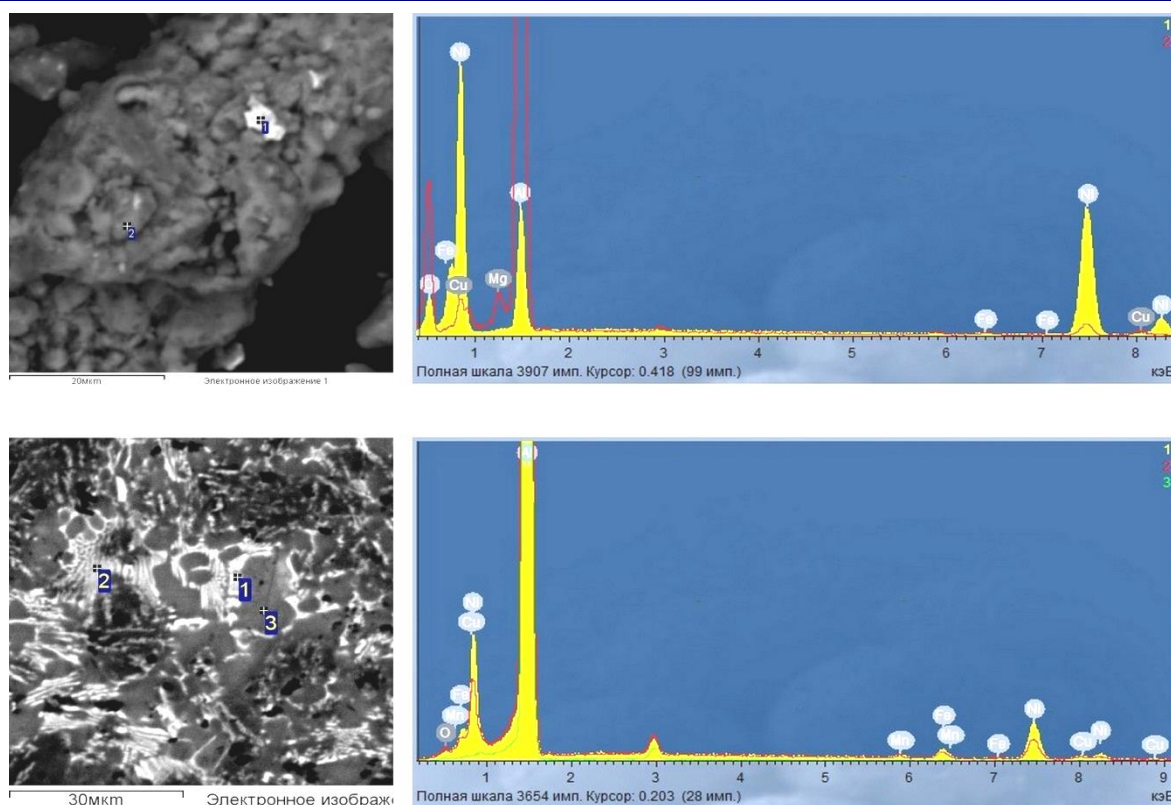


Рис. 3. Результаты рентгеноспектрального микроанализа АСП (а) и ГДПМ на основе АСППА (б): изображения микроструктуры в отраженных электронах и спектры EDX

Fig. 3. X-ray spectral microanalysis of sintered aluminum powder (a) and hot worked powder material based on sintered aluminum powder + aluminum powder (b): images of the microstructure in reflected electrons and EDX spectra

Таблица 2. Элементный состав основных фаз ГДПМ на основе АСППА

Table 2. An elemental composition of the main phases of hot worked powder material based on sintered aluminum powder + aluminum powder

Спектр	O	Mg	Al	Mn	Fe	Ni	Cu
1	2,04	-	84,15	0,53	1,91	10,19	1,18
2	1,38	-	97,83	-	-	0,24	0,56
3	24,50	1,67	71,49	-	0,16	0,89	1,28

Закключение

Построены дифференциальные кривые распределения частиц порошка для шихты после МХА и последующей ручной обработки.

На основе анализа дифрактограммы материала АСП высказана гипотеза о формировании соединения $(Al_3Ni_2)_{0,4}$ в процессе МХА. Энергодисперсионная рентгенофлуоресцентная спектрометрия, рентгенофазовый анализ и съемка дериватограммы АСППА в среде гелия показали возможность формирования интерметаллидов при нагреве шихты. Фазовый анализ материала показал отсутствие оксидов алюминия за счёт

плакирования порошковых частиц оксидом бора в процессе МХА.

Высказана гипотеза, что причиной возникновения эндоэффекта может являться контактное плавление образца.

Список литературы

1. Dorofeev Yu.G., Bezborodov E.N., Sergeenko S.N. Special features of formation of compacted material from mechanochemically activated fining of aluminum alloy D16 // Metal Science and Heat Treatment. 2003. Т. 45. № 1–2. Р. 73–75.
2. Горячедеформированные материалы на основе механохимически активированной стружки алюминиевого сплава Д-16 / Слабкий Д.В., Федосеева М.А., Волхонский А.А., Сергеев С.Н. // Вестник Череповецкого государственного университета. 2012. Т. 2, № 3 (41). С. 20–25.
3. Пат. 2202643 РФ, МПК⁷ C22C1/05, B22F9/04. Способ получения композиционного материала из алюминиевого сплава (его вариант) и композиционный материал / А.А. Аксенов, В.С. Золоторевский, А.Н. Солонин, В.К. Портной; Московский государственный институт стали и сплавов (технологический университет). № 2001126240/02; заявл. 26.09.2001; опубл. 20.04.2003.

4. Пат. 2216434, РФ, МПК В22F1/00, В22F3/14. Способ изготовления горячедеформированных порошковых материалов / Ю.Г. Дорофеев, С.Н. Сергеевко, Е.Н. Безбородов. № 2001130200/02; заявл. 08.11.2001; опубл. 20.11.2003, бюл. №32.
5. Пат. 1675061 СССР, МПК⁵ В22F9/04. Способ получения шихты из стружки алюминиевого сплава / Б.Г. Арабей, С.П. Горбач. Б.М. Перельмутер, С.А. Рыжков, С.А. Сопочкин, С.А. Степнов, В.Л. Эсикман. № 4616247/02; заявл. 06.12.88; опубл. 07.09.91, бюл. №33.
6. Слабкий Д.В. Механические свойства горячедеформированных материалов на основе механохимически активированной стружки алюминиевого сплава Д-16 // Вестник Магнитогорского государственного университета им. Г.И. Носова. 2013. № 3 (43). С. 66–68.
7. Dyuzhechkin M.K., Sergeenko S.N., Popov Y.V. Features of structure and property formation for hot-deformed materials of the Al–Si and Al–Si–C systems based on mechanochemically activated charges // Metallurgist. 2016. T. 59. № 9–10. P. 835–842.
8. Slabkiy D.V., Sergeenko S.N. Hot-deformed Al–Ni powder materials based on alloy D-16 mechanically-activated turnings // Metallurgist. 2016. T. 59. № 11. P. 1228–1233.
9. Особенности механохимической активации и уплотнения порошковой шихты Al–Si–Ni–Fe–C и Al–Cu–Fe / Сергеевко С.Н., Джураев Ф.Т., Аль Хилфи А.Х., Постников А.А. // Физика и химия обработки материалов. 2016. № 4. С. 63–72.
10. Effect of mechanical alloying on the structure and property of Ni₃Al fabricated by hot pressing. Meng Jie, Jia Chengchang, He Qing. J. Alloys and Compounds. 2006. 421. №1–2. P. 200–203.
11. Перспективные материалы и технологии самораспространяющегося высокотемпературного синтеза / Е.А. Левашов, А.С. Рогачев, В.В. Курбаткина, Ю.М. Максимов, В.И. Юхвид. М.: Изд. Дом МИСиС, 2011. 377 с.
3. Aksenov A.A., Zolotarevsky V.S., Solonin A.N., Portnoy V.K. *Sposob polucheniya kompozitsionnogo materiala iz alyuminievogo splava (ego variant) i kompozitsionnyi material* [Method of manufacturing a composite material from an aluminum alloy (its option) and a composite material]. Patent RF, no. 2202643, 2003.
4. Dorofeev Yu.G., Sergeenko S.N., Bezborodov E.N. *Sposob izgotovleniya goryachedeformirovannykh poroshkovykh materialov* [Method of manufacturing hot-deformed powder materials]. Patent RF, no. 2216434, 2003.
5. Arabey B.G., Gorbach S.P., Perelmutter B.M., Ryzhkov S.A., Sopochkin S.A., Stepnov S.A., Esikman V.L. *Sposob polucheniya shikhty iz struzhki alyuminievogo splava* [Method of manufacturing a charge mixture of aluminum alloy chips]. Patent USSR, no. 1675061, 1991.
6. Slabkiy D.V. Mechanical properties of hot-deformed materials based on mechanochemically activated chips of aluminum alloy D-16. *Vestnik Magnitogorskogo gosudarstvennogo tekhnicheskogo universiteta im. G.I. Nosova* [Vestnik of Nosov Magnitogorsk State Technical University], 2013, no. 3 (43), pp. 66–68. (In Russ.)
7. Dyuzhechkin M.K., Sergeenko S.N., Popov Y.V. Features of a structure and property formation for hot-deformed materials of the Al–Si and Al–Si–C systems based on mechanochemically activated charges. *Metallurgist*, 2016, vol. 59, no. 9–10, pp. 835–842.
8. Slabkiy D.V., Sergeenko S.N. Hot-deformed Al–Ni powder materials based on alloy D-16 mechanically-activated turnings. *Metallurgist*, 2016, vol. 59, no. 11, pp. 1228–1233.
9. Sergeenko S.N., Dzhuraev F.T., Al Khilfi A.Kh., Postnikov A.A. Features of mechanochemical activation and compaction of Al–Si–Ni–Fe–C and Al–Cu–Fe powder blend. *Fizika i khimiya obrabotki materialov* [Physics and Chemistry of Materials Processing], 2016, no. 4, pp. 63–72. (In Russ.)
10. Meng Jie, Jia Chengchang, He Qing. Effect of mechanical alloying on the structure and property of Ni₃Al fabricated by hot pressing. *J. Alloys and Compounds*, 2006, 421, no. 1–2, pp. 200–203.
11. Levashov E.A., Rogachev A.S., Kurbatkina V.V., Maksimov Yu.M., Yuxvid V.I. *Perspektivnye materialy i tekhnologii samorasprostranyayushchegosya vysokotemperaturnogo sinteza* [Advanced materials and technologies of self-propagating high-temperature synthesis]. Moscow: Publishing House of MISiS, 2011, 377 p. (In Russ.)

References

Поступила 18.08.2021; принята к публикации 26.08.2021; опубликована 27.09.2021
Submitted 18/08/2021; revised 26/08/2021; published 27/09/2021

Слабкий Дмитрий Васильевич – аспирант, Южно-Российский государственный политехнический университет (НПИ) имени М.И. Платова, Новочеркасск, Россия.
Email: dmitrii666s@mail.ru. ORCID 0000-0002-3161-2865

Сергеенко Сергей Николаевич – кандидат технических наук, старший научный сотрудник, доцент, Южно-Российский государственный политехнический университет (НПИ) имени М.И. Платова, Новочеркасск, Россия.

Email: sergeenko@gmail.com. ORCID 0000-0002-6718-4591

Попов Юрий Витальевич – кандидат геолого-минералогических наук, доцент, Институт наук о Земле Южного федерального университета, Ростов-на-Дону, Россия.

Email: popov@sfedu.ru. ORCID 0000-0002-0216-5998

Салиев Алексей Николаевич – кандидат технических наук, младший научный сотрудник, Южно-Российский государственный политехнический университет (НПИ) имени М.И. Платова, Новочеркасск, Россия.

Email: saliev.aleksei@yandex.ru

Dmitry V. Slabkiy – postgraduate student, Platov South-Russian State Polytechnic University (NPI), Novocherkassk, Russia.

Email: dmitrii666s@mail.ru. ORCID 0000-0002-3161-2865

Sergey N. Sergeenko – PhD (Eng.), Senior Researcher, Associate Professor, Platov South-Russian State Polytechnic University (NPI), Novocherkassk, Russia.

Email: sergeenko@gmail.com. ORCID 0000-0002-6718-4591

Yuri V. Popov – PhD (Geol.&Min.), Associate Professor, Institute of Earth Sciences, Southern Federal University, Rostov-on-Don, Russia.

Email: popov@sfedu.ru. ORCID 0000-0002-0216-5998

Alexey N. Saliev – PhD (Eng.), Junior Researcher, Platov South-Russian State Polytechnic University (NPI), Novocherkassk, Russia.

Email: saliev.aleksei@yandex.ru