

原料配比对钒铝合金微观形貌的影响

张海华

(海军装备部驻沈阳地区军事代表局, 辽宁沈阳 110043)

摘要: 采用铝热还原法制备了钒铝合金, 研究了原料比对钒铝合金微观形貌的影响, 采用激光粒度分析、扫描电子显微技术对原料粒度和钒铝合金进行了分析。研究结果表明: 当物料质量比Al: V₂O₅为1.02时, V₂O₅还原率可以达到97.20%; 随着Al粉的减少, 产品内部孔洞逐渐变小, 形貌更加均匀。

关键词: 原料配比; 钒铝合金; 还原率; 内部孔洞; 微观形貌

钒铝合金主要有AlV55、AlV85两种, 是生产钛合金和高温合金的重要原料^[1-5]。目前, 工业上生产钒铝合金主要采用铝热法, 这种方法充分利用了铝热反应的高热量, 具有生产工艺过程简单、设备要求不高、原料成本较低等特点, 自21世纪以来已经被我国相关领域的企业广泛采用。目前, 尽管铝热法制备的钒铝合金已经能够满足合金熔炼及其相关领域的要求, 但仍存在合金性能不稳定等问题, 造成这种现象的主要原因是目前对合金微观形貌认识度不足^[6-8]。尽管钒铝合金在应用于钛合金或高温合金生产时仍需重熔, 但合金形貌对合金成分的均匀性、晶粒生长状况及其熔化速度有重要影响, 从而影响钛合金及高温合金产品的性能。近年来, 上述问题逐渐成为制约我国生产高端钒铝合金产品(例如生产航空航天级钒铝合金)的瓶颈^[9-11]。

本文通过控制不同原料配比合成钒铝合金, 采用扫描电镜分析技术研究不同条件下获得的产品微观形貌和产品的特点, 为提高钒铝合金微观形貌的可控性奠定基础。

1 试验材料与方法

1.1 试验材料

本试验的原料为粉末状五氧化二钒和铝粉, 为分析纯, 购买自国药集团沈阳化学试剂有限公司。采用激光粒度分析仪(马尔文仪器有限公司, M90)以水作为分散介质(折射率1.33%)对以上两种原料的粒度进行了分析。图1和图2分别为五氧化二钒粉末和铝粉粒径累计分布图。

如图1所示, 五氧化二钒粉末粒径均>1 μm, 粉末颗粒粒径在1~2 μm和75~100 μm之间分布最少, 分别占0.49%和0.08%; 在20~45 μm之间分布最多, 占到44.08%。测试遮光率为10.97%, 中位径(D50)为23.24 μm。图2中铝粉颗粒粒径均>5 μm, 粉末颗粒粒径在1~10 μm和75~100 μm之间分布最少, 分别占1.36%和0.08%; 在20~45 μm之间分布最多, 约占到68.13%。测试遮光率为10.08%, 中位径(D50)为27.40 μm。以上两种原料粒度分布状况是制备钒铝合金的理想粒度组成。

1.2 试验方法

为了防止铝粉氧化, 先用药匙舀取并称量铝粉平铺在方舟底部, 之后再用药

作者简介:

张海华(1985-), 男, 工程师, 主要从事飞行器制造方面工作。E-mail: zjlworkmail@163.com

中图分类号: TG146.21

文献标识码: A

文章编号: 1001-4977(2019)09-0997-04

收稿日期:

2019-06-24 收到初稿,
2019-08-02 收到修订稿。

匙舀取并称量五氧化二钒粉末，平铺在铝粉上。将装有铝粉和五氧化二钒粉末的反应容器放入炉腔内，将装有反应原料的容器放置于真空加热炉中，抽真空至 $<7\text{ Pa}$ 。开启加热程序，设定升温速度为 $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ ，最高加热温度 $1\ 000\text{ }^\circ\text{C}$ ，达到最高温度后保温 30 min ，关闭加热炉，使样品在炉内真空环境中冷却， 24 h 后取出样品并检测分析，计算五氧化二钒的还原率。

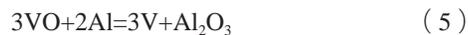
2 结果与分析

2.1 铝热还原制备钒铝中间合金过程分析

以五氧化二钒粉末和铝粉为原料，总反应化学方程式为^[1-5]：



各分级反应方程式为：



根据以上方程式，得出 V_2O_5 可以被Al粉还原生成V，且铝热还原反应属高放热反应，过程中放出大量的热，反应放出的热量可以使Al粉和 V_2O_5 熔融成液态。但随着温度的升高，氧化剂（ V_2O_5 ）被还原成低价钒氧化物的先后顺序为 $\text{VO}_2 > \text{V}_2\text{O}_3 > \text{VO} > \text{V}$ 。

2.2 不同原料配比的还原效果

不同物料对比对还原效果的影响见图3。当铝粉与五氧化二钒的质量比为0.92时，五氧化二钒的还原率仅有87.93%；随着二者质量比的逐渐增加，还原率呈现上升趋势；当二者的质量比为1.02时，还原率最高，达到97.20%。

由钒铝合金制备过程的总反应及AlV55合金中钒的质量分数不难看出，二者的理论比值应为0.953。然而，在理论值的配比中，五氧化二钒的还原率并未达到最高，这是由于铝热法制备钒铝合金过程属于典型的放热过程，大量的热量在瞬间被放出，整个还原反应也在较短的时间内完成；金属铝和五氧化二钒在反应过程中虽然均处于液相，但传质过程仍无法保证在短时间内顺利完成，因而导致部分五氧化二钒未能充分还原。

为了有效保证钒铝合金制备工艺的经济性，应充分利用原料，避免钒以氧化物的形式进入渣相而流失，应尽量提高还原率，故本文从还原率的角度不难确定较佳的物料质量配比应为：铝粉：五氧化二钒=1.02。

2.3 钒铝合金微观形貌观察

为了研究不同物料对比对产品微观形貌的影响，

对不同原料配比下获得的产品进行了微观形貌观察，结果见图4。从图4中不难发现，当物料配比不同时，产品的微观形貌差距较为明显，但物料中铝粉含量较高时，铝热反应放出了大量的热，熔化后的铝以液体的形式包裹在部分五氧化二钒颗粒的表面，形成球状的包裹物，颗粒烧结现象十分明显，烧结颈大量形

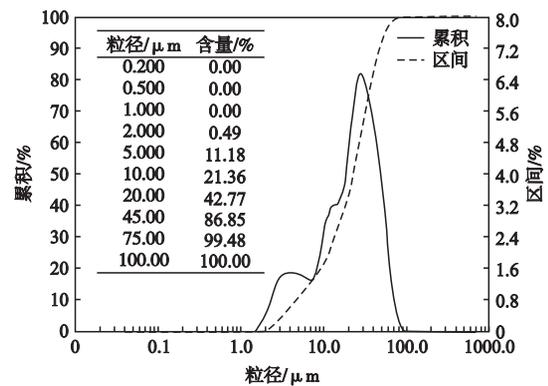


图1 五氧化二钒粉末粒度分布曲线

Fig.1 Particle size distribution of V_2O_5 powder

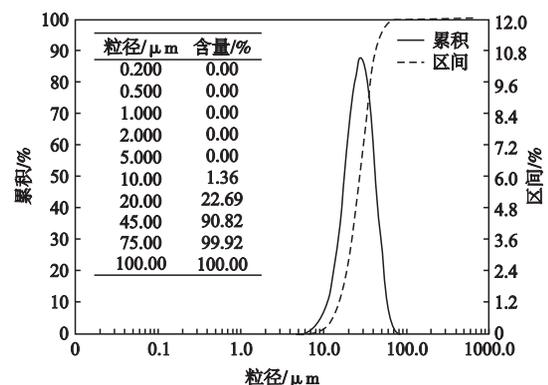


图2 铝粉粒径分布曲线

Fig. 2 Particle size distribution of Al powder

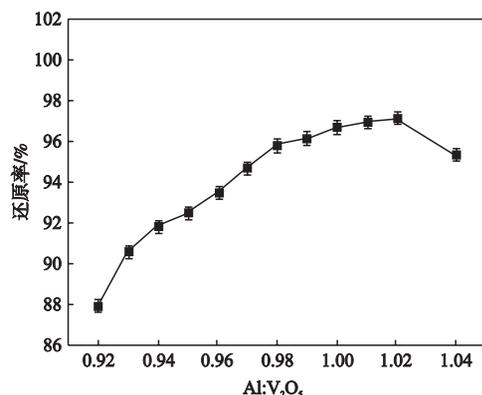


图3 不同物料对比对 V_2O_5 还原效果的影响曲线

Fig. 3 Effect of raw materials ratio on reduction rate of V_2O_5

成, 导致产品颗粒界限不明显。此外, 当铝含量较高时, 产品内部还出现了较大的孔洞, 这是由于反应过于激烈, 夹杂在产品内部的气体未能在铝热反应过程中及时溢出, 从而形成了较大孔洞。随着铝粉含量的降低, 产品的孔洞逐渐减小, 表面形貌也更加均匀, 球状小颗粒明显减小, 表明铝粉是铝热含量还原五氧化二钒过程中释放热量多少的关键因素。钒铝合金主要以添加剂的形式加入其他成分中, 均匀的微观形貌更有利于其在应用过程中发挥出良好的添加剂作用。

为了进一步分析原料中铝粉含量对于产品微观形貌的影响, 在更大铝粉含量的范围内对产品的微观形

貌进行了分析, 结果见图5。

从图5中不难看出, 当铝粉含量较少时, 产品中含有少量的五氧化二钒细颗粒未被还原(图5a中白色细小颗粒), 这些小的五氧化二钒颗粒分布在新形成的钒铝合金产品周围。相比于铝粉含量高时对应的产品, 当铝粉含量较低时获得的产品总体形貌较为均匀, 孔洞较少, 形成的钒铝合金产品颗粒之间界限不明显。当铝粉的含量增加后, 颗粒液相烧结十分明显, 产品内部孔洞较多, 这与图4的研究结果是一致的, 也进一步证明了铝粉含量增加会导致体系内大量热量无法排除导致孔洞形成的结论。

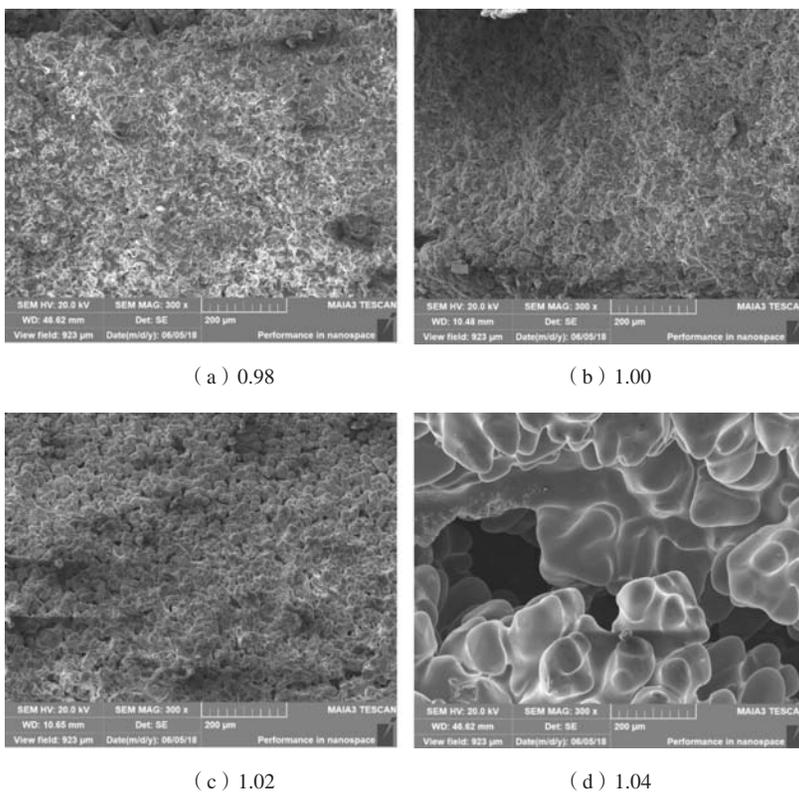


图4 不同物料配比下产品的显微形貌图

Fig. 4 SEM images of products under different mixing ratios of raw materials

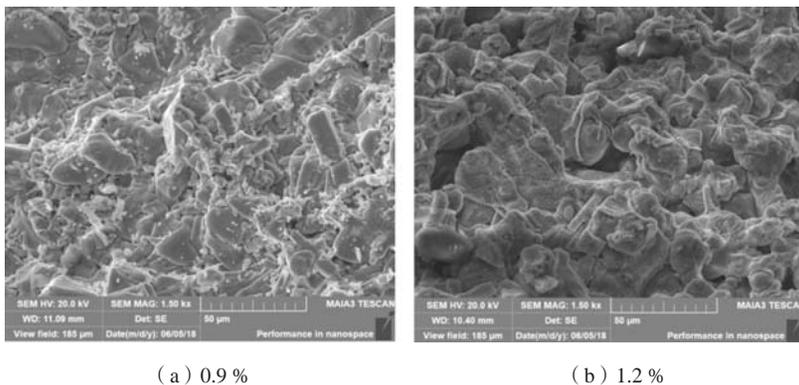


图5 不同铝粉含量产品的显微形貌图

Fig. 5 SEM images of products with different Al powder proportions

3 结论

通过铝热法还原五氧化二钒粉末制备了钒铝合金, 并采用扫描电子显微镜研究了物料配比对产品微观形貌的影响。当物料Al: V₂O₅为1.02时, V₂O₅还原率可以达到97.20%; 当铝含量较高时, 产品内部出现了较大的孔洞, 这是由于反应过于激烈, 夹杂在产品内部的气体未能在铝热反应过程中及时溢出, 从而形成了较大孔洞。随着铝粉含量的降低, 产品的孔洞逐渐减小, 表面形貌也更加均匀。

参考文献:

- [1] 谢永盛, 徐纯辉. 高强度铸造钛合金的发展现状及前景 [J]. 铸造技术, 2014 (10): 2384-2386.
- [2] 喇培清, 卢学峰, 申达, 等. 铝热法制备高钒铝合金的研究 [J]. 粉末冶金技术, 2012, 30 (5): 371-375.
- [3] 李进. 微波辅助自蔓延合成钒铝合金的研究 [D]. 重庆: 重庆大学, 2012.
- [4] 段生朝, 王竹青, 郭汉杰, 等. 铝热法制备钒铝合金热力学及动力学研究 [J]. 钢铁钒钛, 2017 (6): 47-54.
- [5] 张苏新, 李兰杰, 李九江, 等. 钒铝合金电铝热法生产技术研究 [J]. 河北冶金, 2018, 273 (9): 27-29.
- [6] 李军, 吴恩辉, 侯静, 等. 电铝热还原法制备钒铝合金的试验研究 [J]. 中国有色冶金, 2017, 46 (6): 37-41.
- [7] LA Peiqing, LU Xuefeng, SHEN Da, et al. Study on high grade vanadium-aluminium alloy prepared by aluminothermic reaction [J]. Powder Metallurgy Technology, 2012, 30 (5): 371-375.
- [8] CHENG Yonga. ICP-AES Determination of 15 kind of impurity elements in the vanadium-aluminum alloy [J]. Procedia Engineering, 2011, 24 (none): 447-453.
- [9] 高敬. 钛合金用Al-V中间合金的生产研究概况 [J]. 钢铁钒钛, 2001, 22 (1): 69-71.
- [10] 和平志, 陈卓, 李彦宏, 等. 一步法制备钒铝合金的影响因素探究 [J]. 钛工业进展, 2017 (5): 46-49.
- [11] 彭予民, 王恒. 水冷铜坩埚一步铝热法制取高纯钒铝合金 [J]. 钢铁钒钛, 2013, 34 (6): 25-28, 4.

Effect of Raw Materials Ratio on Micro-Morphology of Vanadium Aluminum Alloy

ZHANG Hai-hua

(Military Representative Bureau of Naval in Shenyang, Shenyang 110043, Liaoning, China)

Abstract:

Vanadium aluminum alloy was prepared by thermite reduction method. Effect of raw materials ratio on the micro-morphology of vanadium-aluminum alloy was investigated. The particle size of raw materials and V-Al alloy were analyzed by laser particle size analysis and scanning electron microscopy. The results show that when the mass ratio of materials of Al: V₂O₅ is 1.02, the reduction rate of V₂O₅ is as high as 97.20%; with the decrease of Al powder, the inner holes of the product become smaller and the morphology is more uniform.

Key words:

raw materials ratio; V-Al alloy; reduction rate; internal hole; micro-morphology
