

УДК 621.762

ОСОБЕННОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ ГОРЯЧЕДЕФОРМИРОВАННЫХ МАТЕРИАЛОВ СИСТЕМ Al–Si и Al–Si–C НА ОСНОВЕ МЕХАНОХИМИЧЕСКИ АКТИВИРОВАННЫХ ШИХТ

© Дюжечкин Михаил Константинович¹, e-mail: m.tsenturion@yandex.ru;

Сергеенко Сергей Николаевич¹, канд. техн. наук,
e-mail: sergeenko@gmail.com;

Попов Юрий Витальевич², канд. геол.-минер. наук, e-mail: popov@sfded.ru

¹ ФГБОУ ВПО «Южно-Российский государственный политехнический университет (НПИ) имени М.И.Платова». Россия, г. Новочеркасск

² ФГАОУ ВПО «Южный федеральный университет». Россия, г. Ростов-на-Дону

Статья поступила 14.04.2014 г.

Исследовано влияние состава размольных сред на формирование структуры и свойства горячедеформированных материалов систем Al–Si и Al–Si–C на основе механохимически активированных шихт. Показано наследственное влияние структуры агломератов шихты алюминий–кремний–графит, полученной по разработанной двухэтапной технологии механохимической активации, на структуру горячедеформированного материала этой системы. Предложена технология получения горячедеформированного порошкового материала Al–Si–C с мелкодисперсной структурой, обеспечивающей повышенные значения предела прочности на срез (220 МПа) и твердости (440 HV).

Ключевые слова: механохимическая активация; горячедеформированный порошковый материал; алюминий; кремний; графит; структура; агломерат.

Повышение эффективности двигателей внутреннего сгорания (ДВС) путем форсирования предполагает увеличение механических и тепловых нагрузок на детали двигателей. Для решения актуальной проблемы обеспечения оптимального сочетания свойств материалов цилиндров ДВС могут быть использованы технологии получения горячедеформированных порошковых материалов (ГДПМ) систем Al–Si и Al–Si–C, обеспечивающие повышенную износостойкость и интенсивность отвода теплоты [1]. При изготовлении гильз цилиндров ДВС используются технологии горячего компактирования холоднопрессованных заготовок на основе распыленных порошков сплава Al–Si [2]. Применение струйного компактирования сплава Al–Si позволяет сократить количество операций и обеспечивает формирование мелкодисперсной структуры с равномерно распределенными частицами кремния [3]. Недостаток данных технологий – необходимость создания защитных сред в процессе консолидации порошкового материала.

Проведенные исследования [4, 5] показали, что при спекании гидрохимически легированного оксидом бора B_2O_3 порошка на основе алюминия наблюдается неокисляемость материала частиц и активация процессов его спекания в атмосфере воздуха. Использование механохимической активации (МХА) в жидкой среде на-

сыщенного водного раствора борной кислоты (НВРБК) шихты на основе алюминия обеспечивает создание на порошковых частицах поверхностных слоев, препятствующих окислению алюминия при нагреве в воздушной среде и способствующих активации процесса уплотнения при горячей штамповке заготовок [6].

Для получения порошкового материала системы Al–Si с мелкодисперсной структурой используют механическое легирование в атмосфере азота [7] и аргона [8]. Проблему налипания алюминия на стенки кюветы в процессе механического легирования шихты алюминий–кремний устраняют применением спирта в качестве жидкой основы размольной среды [9]. Одним из перспективных способов обработки исходного материала для получения ГДПМ на основе Al является МХА многокомпонентной шихты в среде водного раствора борной кислоты, в процессе которой формируются агломераты, характеризующиеся равномерным распределением включений в их объемах [10].

Цель работы – установить закономерности формирования структуры и свойств порошковых горячедеформированных материалов систем Al–Si и Al–Si–C.

В работе исследованы порошковые шихты алюминий–кремний (Т1, Т2, Т4) и алюминий–кремний–графит (Т3, Т5–Т8), полученные по технологиям МХА. В качестве исходных материалов для приготовления шихты алюминий–кремний (18 мас. %) использовали порошки алюминия ПА-4 и кремния Кр00 фракции менее 63 мкм. Активирование всех исследованных шихт

Таблица 1. План проведения эксперимента и результаты исследований

Технологические факторы и свойства материала	Варианты технологий							
	T1	T2	T3	T4	T5	T6	T7	T8
В составе среды, мас. %:								
H ₃ BO ₃	5,5	–	–	–	5,5	–	5,5	5,5
H ₂ O	14,5	–	–	–	14,5	–	–	14,5
C ₂ H ₅ OH	–	20	–	–	–	20	14,5	–
ГК-3	–	–	2,8	–	2,8	2,8	2,8	2,8
Свойства материала:								
θ _{хп}	0,735	0,834	0,792	0,811	0,778	0,822	0,853	0,728
θ _{гш}	1	0,971	0,981	0,923	0,989	0,965	0,970	0,988
τ _{ср} , МПа	113	108	79	54	192	57	91	221
HV	189	91	144	78	262	123	106	444

проводили в шаровой планетарной мельнице САНД-1 при частоте вращения ротора 290 мин⁻¹, соотношении масс шаров (диаметром 10 мм) и шихты 10:1, в течение 1,5 ч. Степень агломерации порошковых шихт в процессе МХА оценивали коэффициентом ПАГ = d_0/d_1 (d_0, d_1 – средний размер частиц шихты после обработки в шаровой планетарной мельнице и после последующей обработки в ступе, соответственно). На основе проведенных исследований горячей штамповки (ГШ) стружкового порошка сплава АЛ30 [11] была предложена технология изготовления образцов, включающая приготовление шихты, холодное прессование (ХП) при давлении 313 МПа и ГШ при температуре нагрева 600 °С (Т1–Т4) и 650 °С (Т5–Т8) в течение 2 мин и приведенной работе ГШ 70 МДж/м³ (табл. 1). В технологиях Т1–Т4 в качестве жидких сред применяли НВРБК (Т1) и этиловый спирт (Т2), сухие среды использовали совместно с добавками графита карандашного ГК-3 (Т3) и без добавок НВРБК и этилового спирта (Т4). Результаты исследований показали, что активация шихт в сухих средах (Т3–Т4) приводит к консолидации основной массы частиц в крупный (30–50 мкм) моноагломерат, требующий дополнительного его измельчения и затрудняющий процессы ХП и ГШ. Горячая штамповка обеспечила бездефектное формование ГДПМ, полученного по технологиям Т1–Т4, твердостью 91–189 HV и пределом прочности на срез 72–158 МПа. При исследовании технологий Т5–Т8 вводили добавку ГК-3 совместно с жидкими средами НВРБК (Т5), спирта (Т6), раствора борной кислоты в 95%-ном этиловом спирте (Т7) и в предварительно активированную в НВРБК шихту алюминий–кремний (Т8).

С целью изучения особенностей уплотнения при формовании заготовок в процессе ХП и ГШ

определяли относительную плотность порошковых формовок (θ_{хп}) и горячештампованных заготовок (θ_{гш}) с учетом плотности компактного материала ρ_к:

$$\theta_{хп} = \rho_{хп}/\rho_k, \theta_{гш} = \rho_{гш}/\rho_k,$$

где ρ_{хп}, ρ_{гш} – плотности холоднопрессованной формовки и горячештампованной заготовки.

Процессы деформации порошковой заготовки при ГШ оценивали значениями высотной деформации ε_h:

$$\epsilon_h = \ln h_{гш}/h_{хп},$$

где h_{гш}, h_{хп} – высота горячештампованной заготовки и холоднопрессованной формовки.

Механические свойства ГДПМ определяли на цилиндрических образцах при испытаниях на срез (τ_{ср}) и твердость HV при нагрузке F = 98,07 Н с выдержкой 10 с. Комплекс лабораторно-аналитических исследований выполнен на базе центра коллективного пользования («Центр исследований минерального сырья и состояния окружающей среды» Южного федерального университета). Синхронный термический анализ на приборе STA 449 Jupiter (фирмы Netzsch) проводили в окислительной (воздушной) и инертной (гелиевой) средах. Образцы нагревали со скоростью 20 К/мин до 800 °С. Рентгенофазовый анализ (РФА) проводили на дифрактометре ДРОН-7 в медном излучении. Для изучения особенностей микроструктуры образцов и проведения рентгенофлуоресцентного микроанализа применяли аналитический комплекс на базе растрового электронного микроскопа VEGA II LMU (фирмы Tescan), оснащенный системами энергодисперсионного микроанализа INCA ENERGY 450/XT и волнодисперсионного микроанализа INCA WAVE 700.

Анализ влияния состава размольных сред на механические свойства ГДПМ систем Al–Si и Al–Si–C показал, что повышенные значения относительной плотности горячей штамповки θ_{гш}, предела прочности на срез τ_{ср} и твердости обеспечиваются при использовании шихты алюминий–кремний–графит, полученной по технологии МХА в среде НВРБК с последовательным (Т8) введением графита (см. табл. 1).

Формирование агломерированных частиц (рис. 1) при механохимической активации, осуществляемое путем схватывания материала порошковых частиц на контактной поверхности

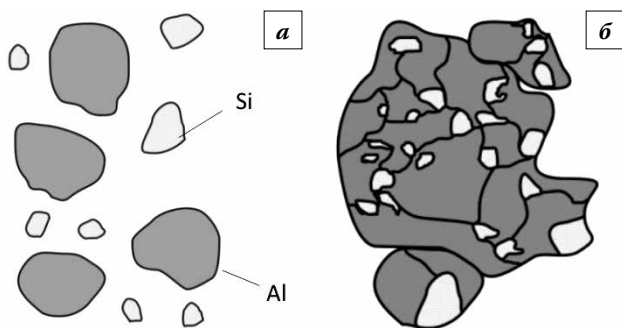
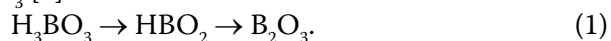


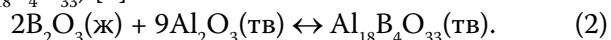
Рис. 1. Схема формирования композиционных частиц на основе алюминия, легированных кремнием: а – исходное состояние; б – формирование агломератов

зоны их соединения, наслаивания [12] размягченного B_2O_3 на частицы алюминия, шаржирования мягких частиц алюминия твердыми частицами кремния [13], плакирования твердых частиц кремния мягкими частицами алюминия [13], сопровождается их разрушением и вторичной агломерацией. Непрерывный процесс диспергирования–агломерации обеспечивает внутреннюю однородность (гомогенность) агломерированных частиц при измельчении их компонентов.

Схватывание на контактной поверхности зоны соединения частиц алюминия интенсифицируется в результате взаимодействия алюмооксидной пленки с B_2O_3 . На поверхности смоченных жидкой средой частиц Al происходит ряд преобразований НВРБК при повышении температуры в контактных областях до образования B_2O_3 [6]



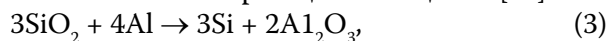
Фаза B_2O_3 с низкой температурой плавления (300 °С) и высокой жидкотекучестью заполняет микротрещины и поры частиц шихты и защищает материал от окисления. В областях с повышенной температурой (при 475 °С) оксидная фаза порошка алюминия переходит в модификацию $\gamma'-Al_2O_3$, обладающую неупорядоченной структурой шпинели, аналогичной структуре B_2O_3 . Согласно принципу структурного соответствия и ввиду большой подвижности ионов бора по вакансиям любого типа, при дальнейшем повышении температуры происходит образование твердого раствора внедрения $2B_2O_3 \cdot 9Al_2O_3$ (борат алюминия $Al_{18}B_4O_{33}$) [4]



Контактное взаимодействие частиц алюминия под влиянием нормальных и тангенциальных сил приводит к повышению температуры в зоне контакта, в результате чего снижается вязкость фаз B_2O_3 и $Al_{18}B_4O_{33}$, которые выдавливаются из зоны контакта. Образуются разрывы алюмоок-

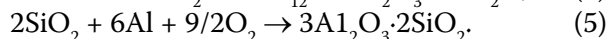
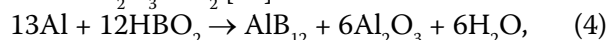
сидных пленок, обеспечивающие возникновение между частицами локальных областей контактов по металлической фазе (Al–Al) и схватывание на контактной поверхности зоны соединения частиц.

На поверхности частицы алюминия, свободной от алюмооксидной пленки, при взаимодействии с силикооксидной пленкой частицы кремния протекает топохимическая реакция замещения [14]



в результате которой высвобождается энергия 220 кДж/моль реагирующего оксида. Выделение теплоты формирует локальные очаги с температурой выше 577 °С, необходимой для плавления жидкой фазы, которая «проплавляет» кремний [14].

При взаимодействии алюминия с метаборной кислотой (HBO_2) и оксидом кремния в воздушной атмосфере могут протекать и экзотермические реакции с образованием боридов AlB_{12} и силлиманитов $Al_2O_3 \cdot SiO_2$ [15]



Введение графита на стадии совместной обработки активированной шихты алюминий–кремний с графитом (Т8), являющегося твердой смазкой, снижает интенсивность объединения частиц в агломераты и их разрушения. Возникающие при размоле деформации не локализируются в поверхностном слое, а аккумулируются во всем объеме частиц. Таким образом, для появления трещины необходимо предельно деформировать не только поверхностные слои, как при размоле без смазки, но и весь объем частиц, что значительно замедляет процесс разрушения [6]. При совместной обработке предварительно активированной шихты алюминий–кремний в шаровой планетарной мельнице САНД-1 в среде НВРБК с графитом обеспечивается формирование крупноразмерных агломератов ($d_0 = 267$ мкм), частично разрушающихся ($d_1 = 227$ мкм) в процессе ручной обработки в ступе (ПАГ = 1,18).

Микрорентгеноспектральный анализ шихты (рис. 2), полученной обработкой в мельнице САНД-1 в среде НВРБК с последовательным введением графита (Т8), выявил наличие частиц агломератов неправильной формы. Структура агломератов содержит фазы на основе Si–Al–O и бескислородные включения (5–10 мкм) на основе кремния с повышенным содержанием алюминия (5,4 мас. %) и глубиной его проникновения (2,5–5 мкм).

В процессе МХА при повышенных температурах возможно протекание следующих экзотерми-

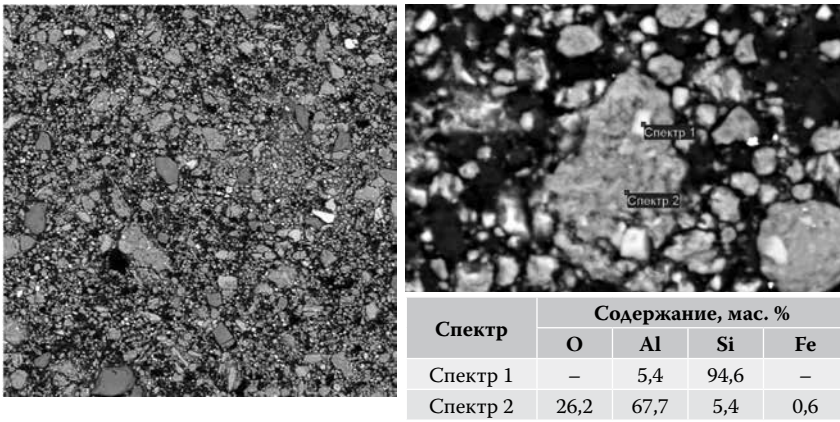


Рис. 2. Изображения в отраженных электронах на темнопольном фоне токопроводящей матрицы шихты алюминий–кремний–графит (технология Т8) и состав фаз

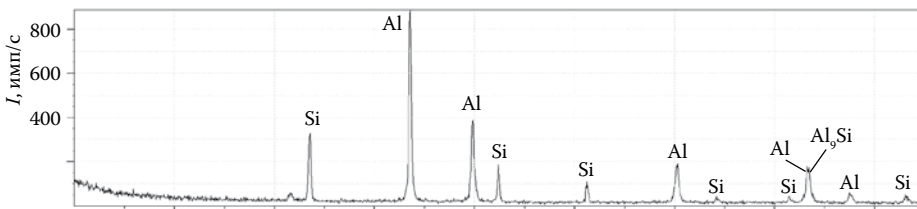
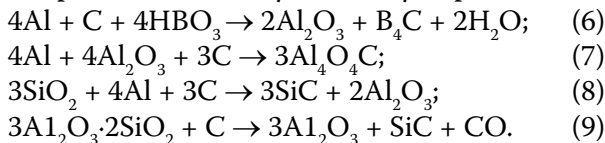


Рис. 3. Дифрактограмма шихты Al–Si, полученной по технологии Т8

ческих реакций [5, 15] с участием углерода



На основе результатов РФА (рис. 3) установлено, что в процессе МХА порошковой шихты алюминий–кремний–графит с последовательным введением графита (Т8) формируется твердый раствор Al_3Si с ГЦК-структурой решетки, находящийся в неравновесном состоянии, по аналогии с формированием твердого раствора $Al_{0,94}Si_{0,06}$ в процессе закалки сплава Al–Si [16]. Отсутствие пиков оксидов Al_2O_3 и SiO_2 связано с наличием лакирующего частицы слоя на основе B_2O_3 , предотвращающего их окисление.

В процессе анализа результатов исследований дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) при нагреве в воздушной атмосфере шихты,

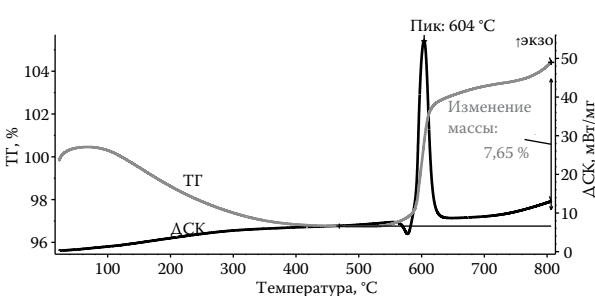


Рис. 4. Кривые регистрации теплового потока (ДСК) и изменения массы (ТГ) шихты алюминий–кремний–графит, полученной по технологии Т8, при нагреве в воздушной (а) и в инертной (б) средах

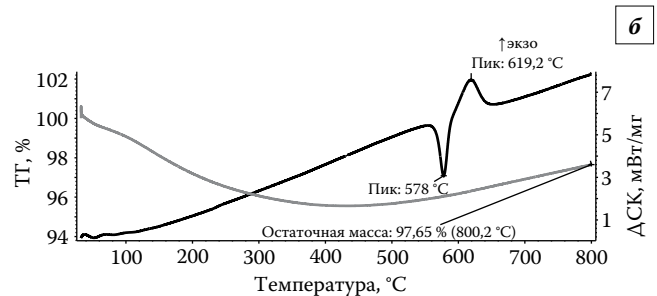
Таблица 2. Экспериментальные значения свойств ГДПМ на основе активированной шихты, полученной по технологии Т8

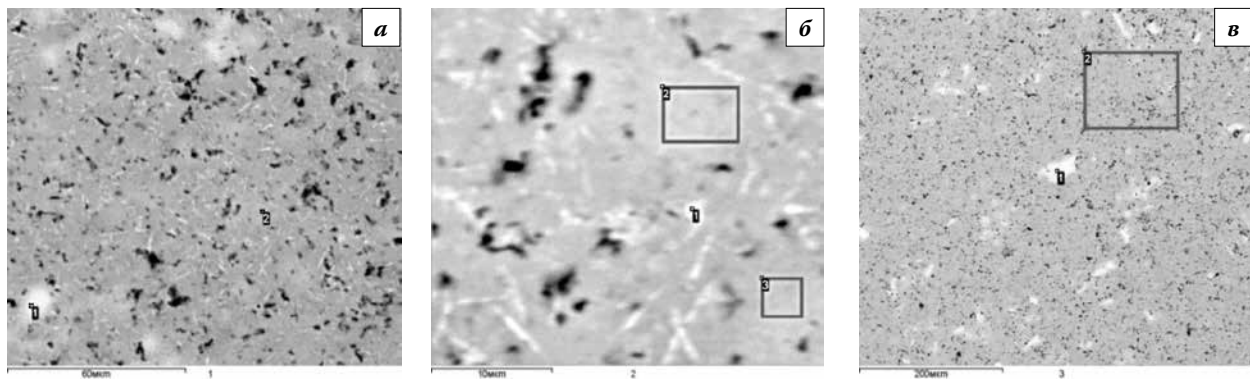
Параметры	Приведенная работа ГШ, МДж/м ³			
	1–5	17	35	70
$\theta_{гш}$	0,692	0,948	0,978	0,988
$ \epsilon_{гш} $	0,039	0,486	0,528	0,548
$\tau_{ср}$, МПа	40	164	181	221
HV	53	212	406	440

полученной по технологии Т8 (рис. 4), выявлен эндотермический эффект при температуре максимума пика кривой теплового потока 580 °С, обусловленный плавлением эвтектики Al–Si. Снижение температуры пика кривой теплового потока происходит вслед-

ствие взаимного наложения эндотермических и экзотермических пиков. Сравнительный анализ результатов термических исследований в инертной среде и в атмосферных условиях показал, что выделение теплоты связано не только с окислительными процессами, приводящими к увеличению массы шихты на 7,65 мас. %, но и с протеканием реакций между компонентами шихты.

Изделия (формовки) на основе шихты алюминий–кремний–графит, механохимически активированной в НВРБК с последовательным введением графита, обладают минимальным значением относительной плотности – 0,728. В процессе ГШ порошкового материала на основе МХА-шихты алюминий–кремний–графит (Т8) формируется низкопористый материал ($\theta_{гш} = 0,988$) (табл. 2). При изменении приведенной работы в диапазоне 1–17 МДж/м³ наблюдается повышенная интенсивность роста предела прочности на срез $\tau_{ср}$, твердости HV и абсолютных значений высотной





Рисунок, № точки	Линейные размеры фазы	Содержание, мас. %						Si/Al
		C	O	Al	Si	Fe	Итого	
Рис. 5, а, точка 1	≈10 мкм			2,2	91,6		93,8	41,64
точка 2			16,4	32,2	48,6	0,4	97,5	1,51
Рис. 5, б, точка 1	≈10 мкм	4,0	17,1	68,1	7,8	3,5	100,5	0,11
точка 2			16,9	38,8	41,8		97,5	1,08
точка 3				17,8	42,0	36,4	0,32	96,6
Рис. 5, в, точка 1	≈50 мкм			0,9	95,7		96,6	106,33
точка 2		8,9	20,4	67,6	13,1	1,0	111,1	0,19

Рис. 5. Изображения и состав ГДПМ Al–Si (Т8 и $w_{\text{гш}} = 70 \text{ МДж/м}^3$), прошедшего полировку, в обратно рассеянных электронах; указаны участки микроанализа (см. таблицу)

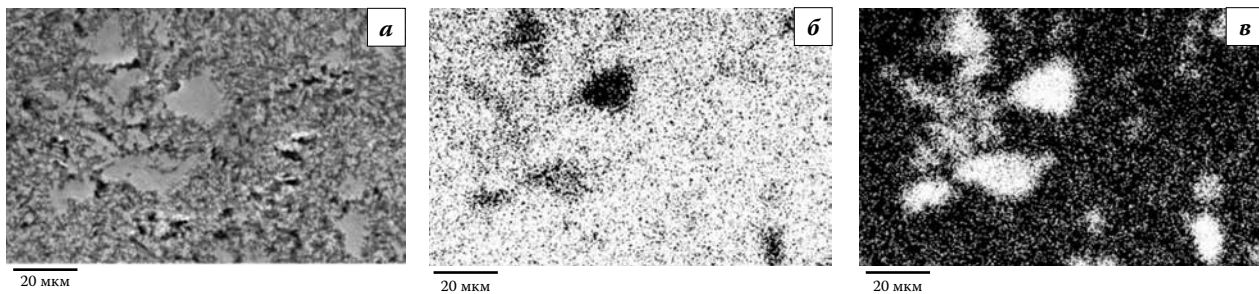


Рис. 6. Изображения ГДПМ Al–Si-шихт во вторичных электронах (а) и в излучении Al K $_{\alpha}$ (б); Si K $_{\alpha}$ (в)

деформации $|\epsilon_h|$. Анализ влияния состава разомольных сред на $\tau_{\text{ср}}$ и HV ГДПМ показал, что максимальные значения предела прочности на срез (220 МПа) и твердости (440 HV) обеспечили технологии МХА в среде НВРБК с последовательным введением графита.

Анализ результатов микрорентгеноспектрального анализа шихты алюминий–кремний–графит (см. рис. 2), полученной по разработанной двухэтапной технологии МХА (Т8), и ГДПМ на ее основе (рис. 5) показал, что структура агломератов, состоящих из смеси мелких фаз на основе Al, Si, O и бескислородных фаз (5–10 мкм) на основе Si с повышенным содержанием Al (5,4 мас. %), наследуется горячедеформированным материалом. Эти агломераты характеризуются мелкодисперсной структурой, которая также включает смеси мелких фаз (1–2 мкм), состоящих из элементов Al, Si, O и бескислородных фаз (10–50 мкм) на основе Si и Al (0,95–2,35 мас. %).

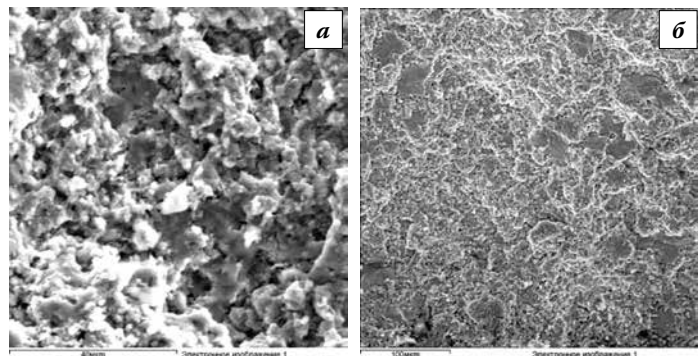


Рис. 7. Излом ГДПМ алюминий–кремний–графит (изображение во вторичных электронах)

Микрорентгеноспектральным анализом во вторичных электронах, в излучении Al K $_{\alpha}$ и Si K $_{\alpha}$ (рис. 6) установлено, что структура горячедеформированного материала, сформированная в процессе МХА и наследуемая при дальнейших операциях, характеризуется равномерным распределением Si по объему Al матрицы с коэффициентом вариации концентрации 0,3 [17].

Поверхность излома ГДПМ, полученного по технологии Т8 при $w_{\text{гш}} = 70 \text{ МДж/м}^3$, имеет многи-

сленные признаки вязкого разрушения (рис. 7, а). Наряду с вязким механизмом образования мелких и неглубоких ямок наблюдаются участки, образовавшиеся по механизму скола, которые проходят по крупным частицам Si (рис. 7, б).

Заключение. Установлены закономерности влияния состава размольных сред на формирование структуры и свойств горячедеформированных порошковых материалов систем Al–Si и Al–Si–C на основе механохимически активированных шихт. Предложена технология получения ГДПМ системы Al–Si–C, включающая совместную обработку предварительно активированной шихты алюминий–кремний и графита, обеспечивающая получение ГДПМ с повышенными свойствами ($\tau_{cp} = 220$ МПа и 440 HV).

Библиографический список

1. Дюжечкин М.К., Сергеенко С.Н. Технологии получения гильз и покрытий цилиндров ДВС (обзор). Новочеркасск, 2012. 78 с. Деп. в ВИНТИИ 15.10.2012 г. № 403-В2012.
2. Hayashi T., Azetsu K. Development of Aluminum Powder Metallurgy Composites for Cylinder Liner // J. of the Japan Society of Powder and Powder Metal. 2001. Vol. 5. P. 426–431.
3. Лахенихт Ф., Шарф Г., Зебровски Д., Шалимов А. Струйное компактирование – перспективный процесс производства сталей и сплавов повышенного качества // Металлург. 2010. № 10. С. 36–43.
4. Котиева Л.У., Ивлева Н.М., Шляпин С.Д. Технология получения композиционного материала системы Al–Al₂O₃–V₂O₅ // Цветная металлургия. 1983. № 5. С. 25–28.
5. Котиева Л.У., Галетова Н.Л., Павлова В.В. Введение в алюминиевый порошок упрочняющих фаз // Цветная металлургия. 1986. № 4. С. 35–37.
6. Дорофеев Ю.Г., Безбородов Е.Н., Сергеенко С.Н. Горячедеформированные порошковые материалы на основе

механохимически активированной стружки сплава Д-16 // Цветные металлы. 2003. № 1. С. 81–85.

7. Пат. 2394928 РФ, МПК⁵ C22C1/04. Способ получения порошкового композиционного материала / Мироненко В.Н., Бутрим В.Н., Васенев В.В. и др.; – № 2009132797/02; заявл. 02.09.2009; опубл. 20.07.2010.

8. Chattopadhyay K., Wang X.M. Metastable phase formation during mechanical alloying of Al–Ge and Al–Si alloys // J. of Alloys and Compounds. 1996. No. 1/2. P. 244–231.

9. Malchere A., Gaffet E. Mechanochemical structural study of the ternary system Al–Si–C // J. de Physique. Sec. IY. 1994. Vol. 4. P. 251–256.

10. Федосеева М.А., Сергеенко С.Н. Структура и свойства порошкового материала Al–FeTi на основе механохимически активированной стружки Д-16 // Металлург. 2015. № 6. С. 84–87.

11. Дюжечкин М.К. Особенности формирования горячедеформированного материала на основе стружки алюминиевого сплава АЛ 30 // Изв. вузов. Сев.-Кавк. регион. Техн. науки. 2012. № 4. С. 60–62.

12. Дорофеев Ю.Г., Сергеенко С.Н., Кирсанов М.В. Исследование процесса измельчения металлостеклянной системы на основе шихты высокомарганцевистой стали 110Г13 // Изв. вузов. Сев.-Кавк. регион. Техн. науки. 2000. № 4. С. 49–53.

13. Гриценко С.В. Структура и свойства порошковых бронз, получаемых с использованием обработанных в атриторах порошков меди и активированной стружки: Автореф. дис. ... канд. техн. наук: 05.16.06. Новочеркасск, 1996. 21 с.

14. Громов Д.Г. Металлизация в системах с наноразмерными элементами / Учеб.-методич. пособ. М. : МИЭТ, 2011. 204 с.

15. Сб. науч. работ студентов Республики Беларусь «НИРС'2006» / редкол.: А.И.Жук (пред.) и др. Минск : ИЦ БГУ, 2007. 375 с.

16. Chevrier J., Suck J.B. Soft Transverse Phonons in non-equilibrium FCC Al:Si solid solution quenched under high pressure // Physical Review Letters. 1988. No. 5. P. 554–557.

17. Салтыков С.А. Стереометрическая металлография. М. : Металлургиздат, 1970. 376 с.

SPECIAL FEATURES OF STRUCTURE AND PROPERTIES FORMATION OF HOT-DEFORMED MATERIALS OF Al–Si AND Al–Si–C SYSTEMS ON THE BASE OF MECHANOCHEMICALLY ACTIVATED MIXTURES

© Dyuzhechkin M.K., Sergeenko S.N., Popov Yu.V.

Study of grinding media influence on formation of structure and properties of hot-deformed Al–Si and Al–Si–C materials based on mechanochemically activated mixtures was carried out. Inherited effect of structure of mixtures aluminum-silicon-graphite agglomerates obtained by the developed two-stage technology of mechanochemical activation on structure of hot-deformed Al–Si and Al–Si–C materials was indicated. Technology of production hot-deformed powder Al–Si–C material with fine structure providing increased tensile shear strength (220 MPa) and hardness (440 HV) was suggested.

Keywords: mechanochemical activation; hot-deformed powder material; aluminum; silicon; graphite; structure; agglomerate.