

М.К. Дюжечкин, С.Н. Сергеенко

Особенности механохимической активации шихты Al-Si и формирования горячедеформированного порошкового материала на её основе

Введение. Порошковая металлургия позволяет получить материалы на основе алюминия [1, 2] с повышенными физическими и механическими свойствами, недостижимыми традиционными методами. Формирование мелкодисперсной структуры, обеспечивающей упрочнение порошкового горячедеформированного материала (ГДПМ) системы Al-Si, достигается струйным компактированием, использованием распыленных порошков на основе сплава Al-Si [3, 4] и механическим легированием матричного сплава кремнием [4]. Для активации процессов консолидации дискретного порошкового материала используют предварительную обработку шихты в высокоэнергетической планетарной мельнице [5, 6]. Механохимическая активация (МХА) обеспечивает превращение структуры обрабатываемых материалов частиц, сопровождающееся изменением реакционной способности активируемых материалов [7]. Запасенная энергия при МХА определяется изменением межплоскостных расстояний кристаллической решетки активируемого материала, свежееобразованной поверхностью блоков мозаики и микродеформацией. Проблема налипания Al к стенкам кюветы при обработке шихты решается применением жидкой размольной среды спирта [8] и насыщенного водного раствора борной кислоты (НВРБК) [9]. Жидкие среды обеспечивают повышение эффективности обработки порошкового материала за счет абсорбционного понижения прочности (эффект Ребиндера), способствующего разрушению частиц шихты, агломератов на их основе и препятствующего агломерации частиц между собой. Проведенные исследования в ЮРГТУ(НПИ) [10] показали, что при МХА в среде НВРБК на частицах формируется плакирующий слой на основе B_2O_3 препятствующий окислению Al в воздушной среде при нагреве [11, 12]. Использование механохимически активированной ших-

ты на основе Al [9, 10] обеспечивает повышение интенсивности процессов уплотнения горячей штамповки и формирование мелкодисперсной структуры горячедеформированного порошкового материала.

Цель работы – установить особенности влияния состава жидких размольных сред на процессы диспергирования-агломерации при механохимической активации шихты Al-Si и формирования физических и механических свойств горячедеформированных порошковых материалов на ее основе.

Методика проведения эксперимента. На основании предварительно проведенных исследований [13] горячей штамповки (ГШ) стружкового порошка сплава АЛ30, была предложена технология изготовления образцов, включающая приготовление шихты, холодное прессование (ХП) давлением 310 МПа, кратковременный (0,12 кс) нагрев (600 °С) и ГШ с приведенной работой 65 МДж/м³. В качестве исходных материалов для приготовления шихты Al-Si (18 % мас.) использовали порошки алюминия ПА-4 и кремния Кр00 фракции менее 63 мкм. Активирование шихт проводили в шаровой планетарной мельнице САНД-1 при частоте вращения ротора 290 мин⁻¹, соотношении масс шаров (диаметр шаров 10 мм) и шихты 10:1. Для сравнительного анализа влияния сухих и жидких размольных сред в процессе МХА использовали сухую (Т1) и жидкие среды (таблица 1) НВРБК (Т2) и спирта (Т3).

Таблица № 1

План проведения эксперимента при исследовании МХА шихт алюминий-кремний и алюминий-кремний-графит

Состав размольной среды, % мас.	Варианты технологий		
	Т1	Т2	Т3
H ₃ BO ₃ ,	-	5,5	-
H ₂ O	-	14,5	-
C ₂ H ₅ OH	-	-	20

Для оценки степени агломерирования частиц шихты в процессе МХА определяли коэффициент ($КАГ_{0,1} = d_{0,1} / d_n$) и показатель агломерации ($ПАГ = d_0 / d_1$) с учетом среднего размера частиц исходной d_n , активированной d_0 и прошедшей растирание пестиком в ступке d_1 шихты.

Процессы уплотнения и деформации при ХП и ГШ порошковой заготовки оценивали значениями высотной деформации ε_h относительных плотностей θ_{xn} , θ_{zu} горячедеформированного порошкового материала

$$\varepsilon_h = \ln(h_{zu} / h_{xn}),$$

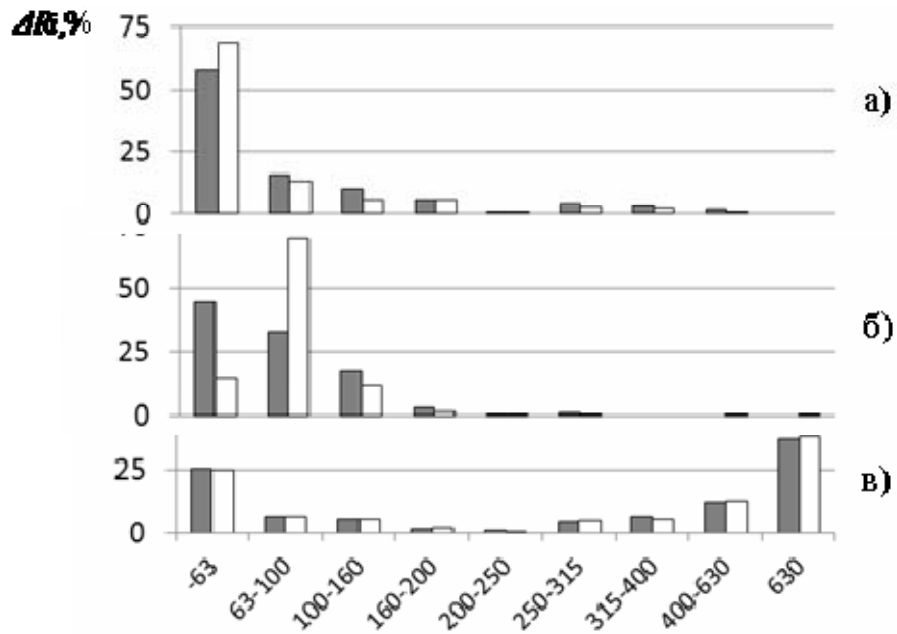
где h_{zu} – высота горячедеформированных заготовок.

Механические свойства ГДПМ определяли измерением твердости HV по Виккерсу (нагрузка $F=98,07$ Н с выдержкой 10 с) и предела прочности на срез $\tau_{ср}$ цилиндрических образцов.

Результаты исследований и их обсуждение. В процессе МХА шихты Al-Si в сухой среде (Т1) наблюдается налипание части порошковой шихты на шары и агломерация основной массы частиц шихты в крупный (30-50 мм) моноагломерат, за счет схватывания между частицами Al, наслаивания размягченного B_2O_3 на частицы, шаржирования мягких частиц Al твердыми частицами Si, плакирования твердых частиц Si мягкими частицами Al и протекания топомических реакций, способствующих срачиванию на межчастичных поверхностях. Формирование моноагломерата затрудняет процессы формирования при ХП и ГШ и требует дополнительного его дробления. Полученный результат соответствует ранее проведенным исследованиям механического легирования в сухой среде шихты Al-Si [8].

После дробления части порошковой шихты, налипшей на шары, и крупного моноагломерата механохимически активированная в сухой среде (Т1) шихта Al-Si имеет бимодальное распределение по размерам (рис. 1) агломерированных частиц со средним размером 424 мкм ($КАГ_{\theta}=7,7$) (таблица 2). В процессе растирания пестиком в ступке агломерированных частиц шихты наблюдается увеличение содержания крупной фракции (> 400 мкм) за

счет более мелких фракций, способствующее повышению среднего размера агломерированных частиц до 432 мкм ($КАГ_1=7,85$ и $ПАГ=0,98$), и сохраняется бимодальное распределение.



Размер частиц по фракциям, мкм

Рис. 1. – Распределение частиц по фракциям, составляющих шихту Al-Si (■ после активации □ после ступы): (а) T2; (б) T3; (в) T1

Таблица № 2

Остаток шихты на сите (% мас.), средний размер частиц $d_{0,1}$, $КАГ_{0,1}$ и значения $ПАГ$

Технологии	ΔRi , % мас.										d_0 , мкм	$КАГ_0$	$ПАГ$
	-63	- 100 +63	-160 +100	-200 +160	-250 +200	-315 +250	-400 +315	-630 +400	- 1000 +630	d_1 , мкм	$КАГ_1$		
T1	25,5	6,5	5,4	1,6	1,1	4,6	6,5	11,4	37,2	424	7,70	0,98	
	24,8	6,5	5,7	1,9	0,5	4,9	5,4	12,1	38,3	432	7,85		
T2	57,6	16,2	10,4	6,0	0,6	4,1	3,4	1,7	0,0	90	1,63	1,26	
	68,7	13,3	5,8	6,0	0,7	2,7	2,2	0,7	0,0	71	1,29		
T3	44,6	33,3	17,9	2,9	0,5	0,7	0,0	0,0	0,0	73	1,32	0,86	

	15,2	70,1	12,2	1,2	0,2	0,5	0,0	0,2	0,2	85	1,55	
--	------	------	------	-----	-----	-----	-----	-----	-----	----	------	--

Переход от механической обработки шихты Al-Si в сухой среде к обработке в жидких средах НВРБК и спирта устраняет налипание шихты на шары и приводит к повышению дисперсности агломератов, полученных в процессе МХА шихт Al-Si. Смещение динамического равновесия в сторону разрушения частиц и агломератов обусловлено эффектом адсорбционного понижения прочности (эффект Ребиндера) [14].

В результате обработки шихты Al-Si в жидкой среде НВРБК (Т2) достигается одномодальное распределение по размерам (рис. 1) агломерированных частиц со средним размером 90 мкм ($КАГ_0=1,29$), описываемое уравнением Розина-Рамлера

$$F(x) = 0,034 \cdot 0,79 \cdot x^{0,79-1} \cdot \exp(-0,034 \cdot x^{0,79}).$$

После растирания пестиком в ступке механохимически активированной шихты благодаря разрушению агломерированных частиц фракции 100-160 мкм, состоящих из дисперсных частиц фракции менее 63 мкм, достигается снижение среднего размера агломерированных частиц до 71 мкм ($КАГ_1=1,29$; $ПАГ=1,26$) и сохраняется одномодальное распределение по размерам, описываемое уравнением

$$F(x) = 0,055 \cdot 0,073 \cdot x^{0,073-1} \cdot \exp(-0,055 \cdot x^{0,073}).$$

В результате обработки шихты Al-Si в среде спирта (Т3) достигается одномодальное распределение по размерам (рис. 1) агломерированных частиц со средним размером со 73 мкм ($КАГ_0=1,32$), приведенное к виду, описываемому уравнением

$$F(x) = 0,001 \cdot 1,58 \cdot x^{1,58-1} \cdot \exp(-0,001 \cdot x^{1,58}).$$

В процессе растирания пестиком в ступке механохимически активированной шихты, за счет повышенной активности, частицы агломерируются преимущественно во фракции 63-100, повышается их средний размер до 85 мкм ($КАГ_1=1,55$; $ПАГ=0,86$) и сохраняется одномодальное распределение.

Результаты экспериментальных исследований процессов уплотнения при холодном прессовании и горячей штамповки заготовок, механических свойств ГДПМ Al-Si представлены в таблице 3. Переход от обработки шихты Al-Si в сухой к жидкой среде спирта (Т3) обеспечивает повышение значения относительной плотности холоднопрессованной формовки с 0,811 до 0,834. При использовании механохимически активированной в жидкой среде НВРБК шихты алюминий-кремний достигается минимальное значение относительной плотности формовки после холодного прессования 0,735.

Таблица № 3

Значения $\theta_{хп}$, $\theta_{гш}$, ε_h , $\tau_{ср}$, и HV

Технологии	$\theta_{хп}$	$\theta_{гш}$	ε_h	$\tau_{ср}$	HV
T1	0,811	0,923	-0,236	54	78
T2	0,735	1,000	-0,592	113	189
T3	0,834	0,971	-0,281	108	91

В процессе ГШ формовок на основе механохимически активированных шихт в жидких средах спирта и НВРБК, по сравнению с ГШ формовок на основе шихт обработанных в сухой среде, обеспечивается повышение значений относительной плотности горячей штамповки с 0,932 до 0,971 и 1,000. Максимальное значение относительной плотности ГДПМ Al-Si на основе шихты, обработанной в среде НВРБК, обусловлено активацией процессов горячего доуплотнения ($|\varepsilon_h|=0,592$), связанной с пониженной сдвиговой вязкости слоя V_2O_3 , плакирующего частицы Al и Si при температурах кратковременного нагрева 600 °С.

При использовании заготовок на основе механохимически активированных шихт в жидких средах (Т2 и Т3) процессе ГШ формировался материал с повышенными значениями предела прочности на срез $\tau_{ср}$. и твердости

HV. Сочетание наибольших значений предела прочности на срез и твердости HV ГДПМ достигается при горячей штамповке заготовок на основе шихты Al-Si, полученной МХА в среде НВРБК (Т2).

Выводы.

В результате проведенных исследований установлено, что в процессе механохимической активации шихты Al-Si формируются агломерированные частицы с бимодальным распределением по размерам при использовании сухой среды и одномодальным распределением по размерам при использовании жидких сред насыщенного водного раствора борной кислоты и спирта. Механохимическая активация в среде насыщенного водного раствора борной кислоты шихты Al-Si, характеризующейся разрушением агломератов на основе дисперсных частиц при растирании в ступке, обеспечивает пониженную относительную плотность (0,735) холодно прессованных формовок и активацию процессов уплотнения горячей штамповки ($|\varepsilon_h|=0,592$), способствующую получению горячедеформированного порошкового материала с повышенными физическими ($\theta_{zu}=1,000$) и механическими свойствами ($\tau_{cp}=113$ МПа и 189 HV).

Список литературы:

1. Гопиенко В.Г., Смагоринский М.Е., Григорьев А.А. Спеченные материалы из алюминиевых порошков. [Текст] // М.: Metallurgy, 1993.— 317 с
2. Евсюкова М.А., Положенцев О.Е., Солдатов А.В. Формирование икосаэдрической фазы в квазикристалле системы Al-Cu-Fe [электронный ресурс] // Инженерный вестник Дона. – 2010. – № 4. – Режим доступа: <http://www.ivdon.ru/magazine/archive/n4y2010/246> (доступ свободный) – Загл. с экрана. – Яз. рус.
3. Дюжечкин М.К., Сергеенко С.Н. Технологии получения гильз и покрытий цилиндров ДВС (обзор). [Текст] // Новочеркасск, 2012. 78 с. Деп. в ВИНТИ 15.10.2012 г., №403-В2012.

4. Hayashi T., Azetsu K. Development of Aluminum Powder Metallurgy Composites for Cylinder Liner [Text] // Journal of the Japan Society of Powder and Powder Metal, 2001. Vol.5. – pp.426-431.

5. Пат. 2394928 Российская Федерация, МПК5 C22C1/04, C22C21/02. Способ получения порошкового композиционного материала [Текст] / Мироненко В.Н., Бутрим В.Н., Васенев В.В., Петрович С.Ю., Черепанов В.П.; заявитель и патентообладатель Открытое акционерное общество "Композит" (ОАО "Композит"). - № 2009132797/02; заявл. 02.09.2009; опубл. 20.07.2010.

6. Кабиров Ю.В., Чупахина Т.И., Гавриляченко В.Г. Несегнетоэлектрическая керамика $La_{2-x}Sr_xNiO_4$ с колоссальной диэлектрической проницаемостью [электронный ресурс] // Инженерный вестник Дона, 2014, № 1. – Режим доступа: <http://www.ivdon.ru/magazine/archive/n1y2014/2219> (доступ свободный) – Загл. с экрана. – Яз. рус.

7. Ермилов А.Г., Сафонов В.В., Дорошко Л.Ф., Колякин А.В., Полушин Н.И. Оценка доли запасенной при предварительной механической активации энергии с помощью рентгенографии [Текст] // Известия высших учебных заведений. Цветная металлургия, 2002. – №3. – С. 48-53.

8. Malchere A., Gaffet E. Mechano-synthesis structural study of the ternary system Al-Si-C [Text] // J. de Physique. Sec. IY, 1994. Vol.4. – pp.251-256.

9. Дорофеев Ю.Г., Безбородов Е.Н., Сергеенко С.Н. Горячедеформированные порошковые материалы на основе механически легированных шихт Al-C [Текст] // Физика и химия обработки материалов, 2003. – №3. – С.64-72.

10. Федосеева М.А., Слабкий Д.В., Волхонский А.А., Сергеенко С.Н. Горячедеформированные материалы на основе механохимически активированной стружки алюминиевого сплава Д-16 [Текст] // Вестник Череповецкого государственного университета, 2012. – №3. – С. 20-25.

11. Котиева Л.У., Иевлева Н.М., Шляпин С.Д.. Технология получения композиционного материала системы Al-Al₂O₃-V₂O₃ [Текст] // Цветная металлургия, 1983. – №5. – С. 25-28.

12. Котиева Л.У., Галетова Н.Л, Павлова В.В. Введение в алюминиевый порошок упрочняющих фаз [Текст] // Цветная металлургия, 1986. – №4. – С. 35-37.

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

14. Бутягин П.Ю. Механохимия глазами П.А. Ребиндера [Текст] // Успехи коллоидной химии и физико-химической механики. М.: Наука, 1992. - С. 174-184.