

**Литейное  
материаловедение,  
специальные способы  
литья**

*The investigations on production of composite materials on the basis of the treated by dispersed particles and atomic oxygen are presented.*

А. Т. ВОЛОЧКО, А. Ю. ИЗОБЕЛЛО, ГНУ «Физико-технический институт НАН Беларуси»,  
В. В. ОВЧИННИКОВ, ПРУП «Минский моторный завод»

УДК 669.018: 669.046.5

**КОМПЛЕКСНАЯ ОБРАБОТКА СИЛУМИНОВ  
ДИСПЕРСНЫМИ ЧАСТИЦАМИ И АТОМАРНЫМ АЗОТОМ****Введение**

Современный этап развития машиностроения связан с разработкой новых композиционных материалов, обладающих высокими прочностными, антифрикционными и жаропрочными свойствами. Создание новых композиционных материалов сдерживается технологией их изготовления. Вместе с тем, большое внимание привлекают к себе литейные композиционные материалы на основе алюминия, упрочненного различными дисперсными частицами: интерметаллидами, карбидами, оксидами, нитридами и др. Причем их дисперсность должна быть как можно меньше, что определяет степень их усвоения, модифицирующий и упрочняющий эффекты, механическую обрабатываемость.

Структура дисперсно-упрочненных материалов представляет собой матрицу из металла или сплава, в которой равномерно распределены тонкодисперсные частицы упрочняющей фазы, искусственно введенные в материал на одной из технологических стадий [1]. Дисперсионными упрочнителями сплавов могут служить стабильные нитриды металлов III – VI групп периодической таблицы Менделеева (BN, AlN, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> и др.) [2], а также оксиды (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub> и др) и карбиды (SiC, Al<sub>4</sub>C<sub>3</sub> и др.).

На механические свойства композитов применительно к силуминам наиболее существенное влияние оказывают размер вводимых частиц, их объемная доля в матрице, равномерность распределения керамических частиц и частиц эвтектического кремния в матричной основе, а также размеры зерен α-твердого раствора [3].

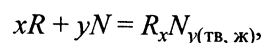
Одним из способов измельчения размера и изменения формы структурных составляющих при кристаллизации расплава является введение небольшого количества элементов-модификаторов (P, S, Na, Sr, B, Ti, Sc и т. д.). Данный эффект на-

зывается модифицированием [4]. Кроме того, в металлургии для удаления неметаллических и газообразных примесей довольно широко используется продувка расплава инертными газами, например азотом (молекулярная обработка). В отдельных случаях с ее использованием удается достигнуть частичного модифицирования структуры сплава [5].

Следует отметить, что растворы азота в металле относятся к растворам внедрения [2], частицы азота располагаются в междоузлиях (октаэдрических или тетраэдрических) кристаллической решетки, чаще всего в гранцентрированной и гексагональной. Основным условием, определяющим возможность образования растворов внедрения, считается соотношение размеров атомов металла и неметалла, а также соотношение концентраций.

Основной эффект воздействия междоузельных атомов на механические свойства состоит в том, что они скапливаются на дислокациях и препятствуют их движению, вызывая упрочнение. В последующем образуются зародыши нитридных фаз на дислокациях, которые сами уже обуславливают дальнейшее сопротивление их движению. Поэтому фазы внедрения могут служить в качестве зародышей упрочняющих фаз.

Реакцию взаимодействия растворенных в металле азота и нитридообразующего элемента, приводящую к образованию нитридной фазы, можно записать в следующем виде [2]:



$$\frac{1}{k} = \alpha_R^x \alpha_N^y = (\gamma_R^0 f_R^R f_R^N N_R)^x (f_N^R N_N)^y,$$

где  $f_R^N$  – коэффициент активности Рауля для нитридообразующего элемента в бесконечно разбавленном бинарном растворе Me – R;  $f_R^N$  – коэффи-

циент, учитывающий изменение коэффициента активности элемента  $R$  с ростом его концентрации (стандартное состояние  $a_R = N_R$ );  $f_R^N$  – коэффициент, учитывающий влияние азота на активность элемента  $R$ .

Однако в случае использования молекулярного азота при температурах расплава до 1123 К ввиду его низкой активности к алюминию образование новых фаз не происходит.

С целью повышения свойств сплава за счет комплексного модифицирования структуры и образования новых нанодисперсных фаз в наших исследованиях предпринята попытка оценить возможность инициирования реакции взаимодействия составляющих алюминиевого сплава с азотом, который образуется за счет термического разложения в расплаве органических соединений (атомарная обработка).

В качестве азотосодержащих веществ могут быть представлены  $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ ,  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ,  $\text{C}_7\text{H}_6(\text{NO}_2)_2$  и др. Наиболее эффективен – карбамид  $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ , так как он является самым концентрированным азотным наполнителем (около 50 % азота).

Для достижения цели были поставлены следующие задачи:

- определить наиболее эффективный способ введения и обработки алюминиевого сплава при термическом разложении органических азотосодержащих фаз;
- определить термическую стабильность сохранения структуры и свойств алюминиевого сплава после обработки атомарным азотом;
- исследовать влияние совместной обработки дисперсными частицами и атомарным азотом на модифицирование и упрочнение алюминиевых сплавов.

### Методика эксперимента

В качестве композитной матрицы применяли эвтектический силумин АК12М2МгН (АЛ25) (ГОСТ 1583-93). В литом состоянии основной структурной составляющей сплава является алюминиево-кремниевая ( $\alpha_{\text{Al}} + \text{Si}$ ) эвтектика, внутри которой могут находиться включения других фаз, в том числе железистых ( $\beta$ ).

При разработке композиции готовили лигатурные составы с использованием смеси порошков 90 % Al – 10 %  $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ , 90 % Al – 10 %  $\text{SiO}_2$ , 90 % Al – 10 %  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 90 % Al – 10 % SiC.

Лигатуру изготавливали следующим образом. В шаровой мельнице из алюминиевой стружки получали порошок, который перемешивали с карбамидом, оксидом кремния, оксидом алюминия и карбидом кремния, в количестве 10 % от массы по-

рошка алюминия. Затем полученную шихту пресовали до остаточной пористости 5 % и экструдировали в пруток. Экструдирование проводили в изотермических условиях при температуре 450–800 К, скорости деформирования 0,015 м/с и степени деформации 65 %.

Расплав перегревали до температуры  $T = 1023$ – $1073$  К. Лигатуру вводили в количестве 10 % от массы расплава. Затем расплав тщательно перемешивали до полного растворения лигатуры.

Литье проводили при скорости охлаждения 10–20 К/с. Из отливок изготавливали образцы диаметром 30 мм и высотой 5 мм.

Микроструктуру и состав исследовали методами металлографического анализа (микроскоп МИКРО 200) и энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (прибор EDAX 2000).

Рентгеноспектральный анализ основан на изучении спектра рентгеновских лучей, прошедших сквозь образец или испущенных им. Для анализа спектра использовали детекторы, чувствительные к энергии поглощения кванта. Детектор с дисперсией по энергии улавливает весь спектр рентгеновского излучения и для разделения спектра по энергии использовали многоканальный анализатор, прокалиброванный таким образом, что каждый канал соответствует некоторой определенной энергии, например 25 или 50 эВ на канал [6]. Характеристическая энергия пика рентгеновского излучения и атомный номер элемента, обусловившего это излучение, связаны между собой законом Мозли. Следовательно, определяя номера каналов (энергию) пиков в спектре, можно установить атомные номера элементов, имеющих в бомбардируемой электронами области.

Распределение элементов в образце было получено при сканировании по площади. Метод получения изображения в рентгеновских лучах при сканировании по площади [6] представляет собой по существу растровую рентгеновскую микроскопию. Усиленный сигнал от детекторной системы (спектрометра с дисперсией по энергии) используется для модуляции яркости электронно-лучевой трубки, которая сканируется синхронно с электронным пучком. Таким образом, изображение на экране электронно-лучевой трубки получают за счет изменения интенсивности рентгеновского излучения с поверхности анализируемого образца. Места с низкой концентрацией элемента или при его отсутствии будут черными.

Рентгенофазовый анализ (РФА) проводили на дифрактометре ДРОН-3М в монохроматизированном  $\text{Co-K}_\alpha$ -излучении. В качестве кристалла-монохроматора использовали кристалл пиролитиче-

ского графита. Рентгеновскую запись образцов выполняли в интервале углов рассеяния  $2\theta = 30\text{--}105^\circ$  в режиме сканирования (по точкам) с шагом  $0,1^\circ$ . Продолжительность набора импульсов в каждой точке составляла 20 с.

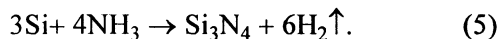
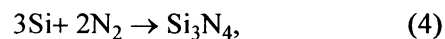
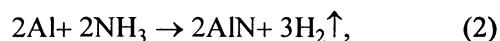
Замеры микротвердости осуществляли прибором Duramin 5, методом Виккерса (ГОСТ 2999-75). Сущность метода заключается во вдавливании в испытуемый материал правильной четырехгранной алмазной пирамиды с углом  $136^\circ$  между противоположными гранями. Твердость по Виккерсу вычисляли путем деления нагрузки  $P$  на площадь поверхности полученного пирамидального отпечатка. Нагрузка  $P$  составляла 20 г.

Оценка антифрикционных свойств основывалась на трении индентора (диаметр 8 мм) в сухую по стали ШХ15 при нагрузке 0,4 Н, скорости 65 об/мин. Параметры трения обрабатывали с помощью прикладной программы на компьютере с последующей визуализацией результатов.

### Результаты и их обсуждение

Взаимодействие растворенных в металле азота и нитридообразующего элемента, приводящее к образованию нанодисперсной нитридной фазы

в системе Al–Si–O–N, может происходить по следующим реакциям [7, 8]:



Но наиболее вероятно взаимодействие атомарного азота с алюминием, так как они вступают в реакцию при температуре  $T = 1073$  К.

Результаты исследований показали, что введение в расплав АК12М2МгН лигатуры, содержащей 10%  $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ , обеспечивает интенсивное перемешивание расплава за счет выделения большого объема ( $2,4 \text{ м}^3/\text{кг}$ ) сильных нитридообразующих компонентов (N, CN,  $\text{NH}_3$ , NH) [9]. При этом происходит насыщение расплава азотом до требуемой концентрации, обеспечивая активный процесс образования нитридных нано- и мелкокристаллических фаз.

В газовых пузырях, образующихся при разложении азотирующего вещества и проходящих че-

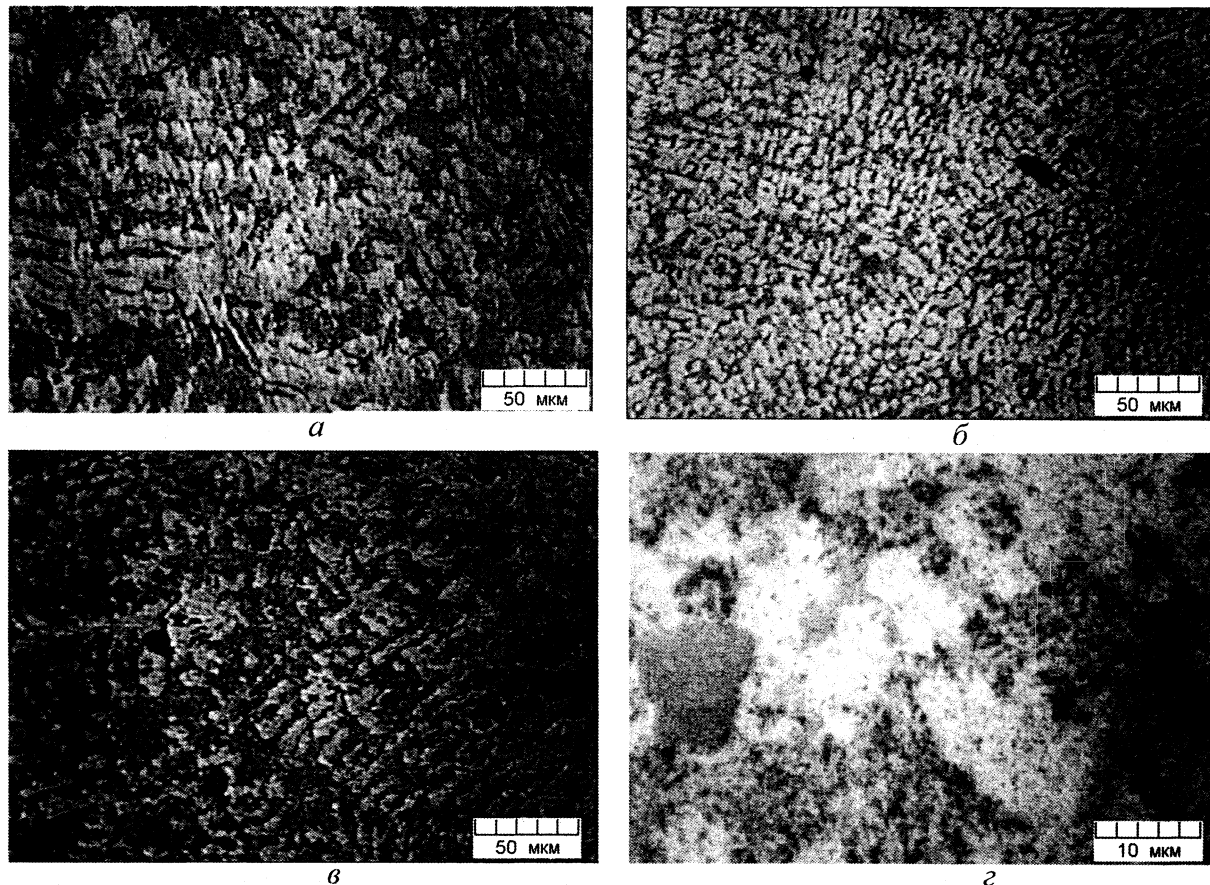


Рис. 1. Сплав АК12М2МгН (а), обработанный лигатурой 90% Al – 10%  $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$  (б) и порошком карбамида в количестве 5% от массы расплава (в, з)

Параметры эксперимента

Способ введения карбамида	Содержание, %	Температура расплава, К	Время выдержки, мин
Лигатура	10	1073	0
	10	1073	10
	10	1073	30
	10	1073	60
Порошок	5	1073	0
	5	1073	10
	5	1073	20
	5	1073	30

рез жидкий металл, создается восстановительная атмосфера [10], способствующая уменьшению интенсивности образования оксидов легирующих и модифицирующих элементов, что предопределяет исходную чистоту межзеренной структуры.

Существенное влияние на формирование структуры эвтектического силумина оказывает способ введения карбамида в расплав.

Обработка расплава лигатурой, состоящей из смеси порошков алюминия и карбамида, влияет на размер и форму зерен  $\alpha$ -твердого раствора и уменьшение дендритной составляющей (рис. 1, б). Структура сплава после введения лигатуры, содержащей карбамид, характеризуется равномерным распределением фазовых составляющих.

Установлено, что обработка расплава порошками карбамида в отличие от лигатуры (90 % Al – 10 %  $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ ) не приводит к диспергированию структуры композита (рис. 1, в, г) и в то же время обработка лигатурой, содержащей порошки алюминия и карбамида, способствует диспергированию в 2–3 раза структурных составляющих сплава АК12М2МгН (рис. 1, б). Можно предположить, что уменьшение размеров и формы зерен связано с образованием нитридных частиц в алюминиевой матрице, а также с интенсивным газовыделением после погружения в расплав лигатуры, содержащей карбамид.

В результате обработки силумина порошком карбамида в количестве 5–10 % от массы расплава наблюдается формообразование сферических кристаллов кремния (рис. 1, в, г) размером порядка 10–20 мкм. Формирование данных кристаллов может быть обусловлено расщеплением пластинчатого зародыша в процессе роста [11]. Расщеплению способствует ослабление химической связи между атомами в кристалле. Одним из факторов, способствующих ослаблению химической связи, является низкое содержание в кристалле растворенного кислорода.

Вероятно, снижение концентрации кислорода связано с интенсивной продувкой расплава азото-

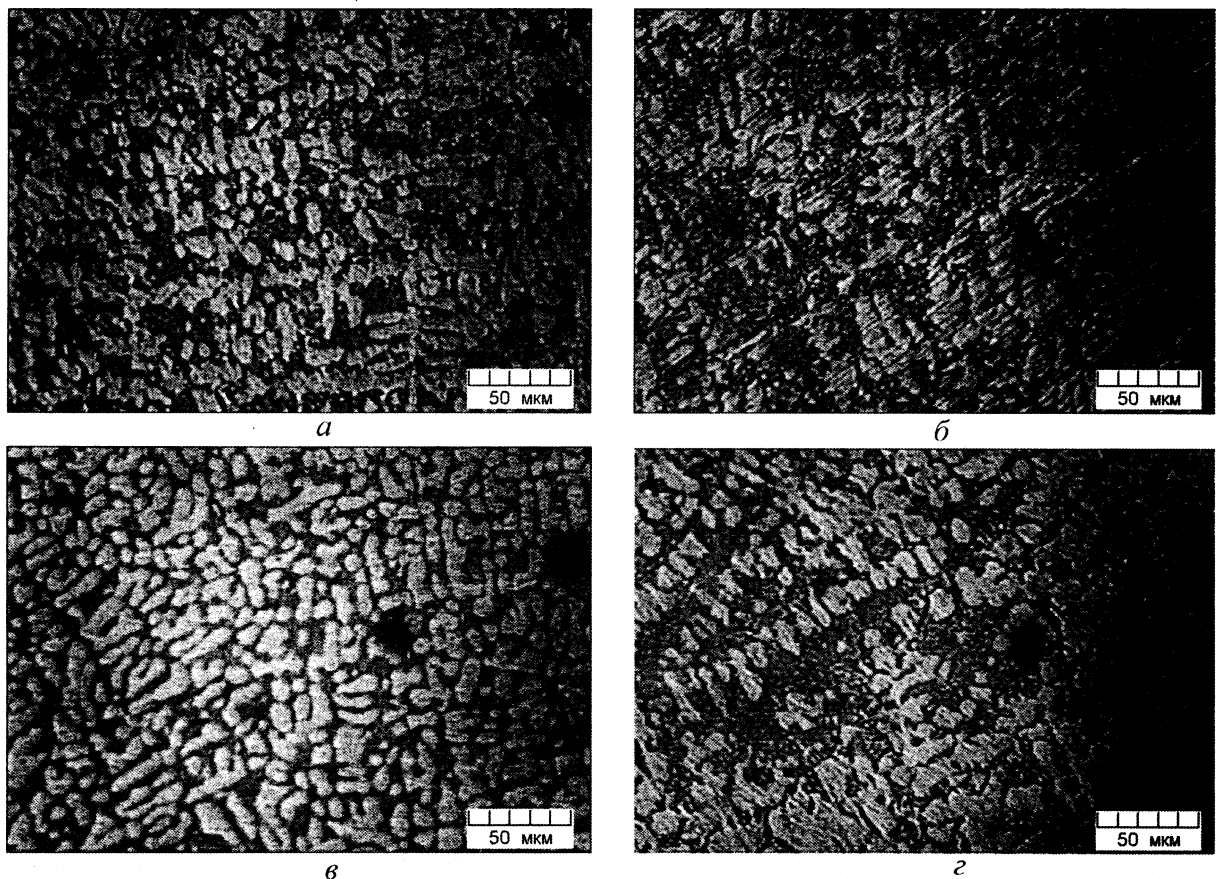


Рис. 2. Сплав АК12М2МгН, обработанный порошком карбамида с выдержкой в течение 10 мин (а), 30 мин (б) и лигатурой, содержащей карбамид с выдержкой в течение 10 мин (в), 30 мин (г)

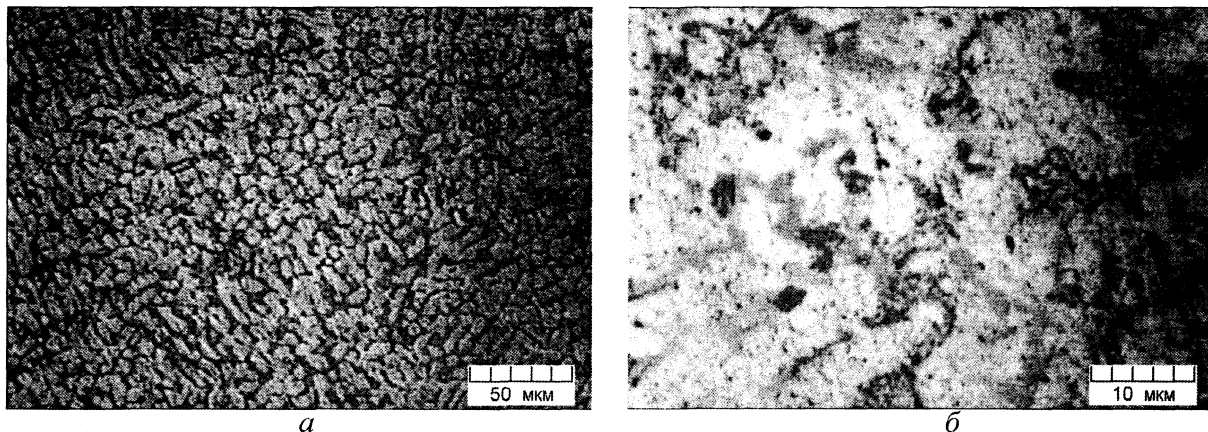


Рис. 3. Сплав АК12М2МgН, обработанный лигатурами 90 % Al – 10 % (NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CO (а) и 90 % Al – 10 % SiO<sub>2</sub> (б)

содержащими фазами, образующимися после разложения карбамида.

Оценку термической стабильности композита проводили при температуре 1073 К с выдержкой в течение 10, 20, 30 и 60 мин (см. таблицу).

Проведенные исследования позволили установить, что выдержка расплава, обработанного лигатурой, содержащей карбамид в течение 10 мин, характеризуется ростом зерен α-твердого раствора примерно в 1,5–2,0 раза (рис. 2, в) и дальнейшая выдержка в течение 30 и 60 мин – в 3 раза (рис. 2, г) по сравнению со структурой сплава без выдержки.

В расплаве, обработанном порошком карбамида и выдержанным в течение 10 и 30 мин (рис. 2, а, б), размер и форма структурных составляющих практически не изменяются, а также не происходит формирования сферических кристаллов кремния. Это может быть связано с насыщением расплава кислородом во время выдержки в атмосфере печи.

Важно отметить, что обработка расплава карбамидом может осуществляться одновременно с введением различных дисперсных керамических

частиц (оксидов, карбидов, нитридов и др.), способствующих упрочнению композита. Интенсивное газообразование после разложения карбамида при соприкосновении с расплавом способствует хорошему перемешиванию частиц и их равномерному распределению в алюминиевой матрице (рис. 3), а также модифицированию структурных составляющих.

По границам зерен и в твердом растворе наряду с включениями пластинчатого кремния прослеживаются частицы оксида кремния размером примерно 2–4 мкм.

Существование керамических частиц (AlN, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>) в композите подтверждено методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии и рентгенофазовым анализом.

Детектором с дисперсией по энергии обнаружено наличие азота в различных участках образца с концентрацией до 2% (рис. 4).

Результаты рентгенофазового анализа (рис. 5) позволили установить наличие нитридной фазы, в частности нитрида алюминия AlN. Наряду с нитридной фазой присутствуют оксид кремния и ок-

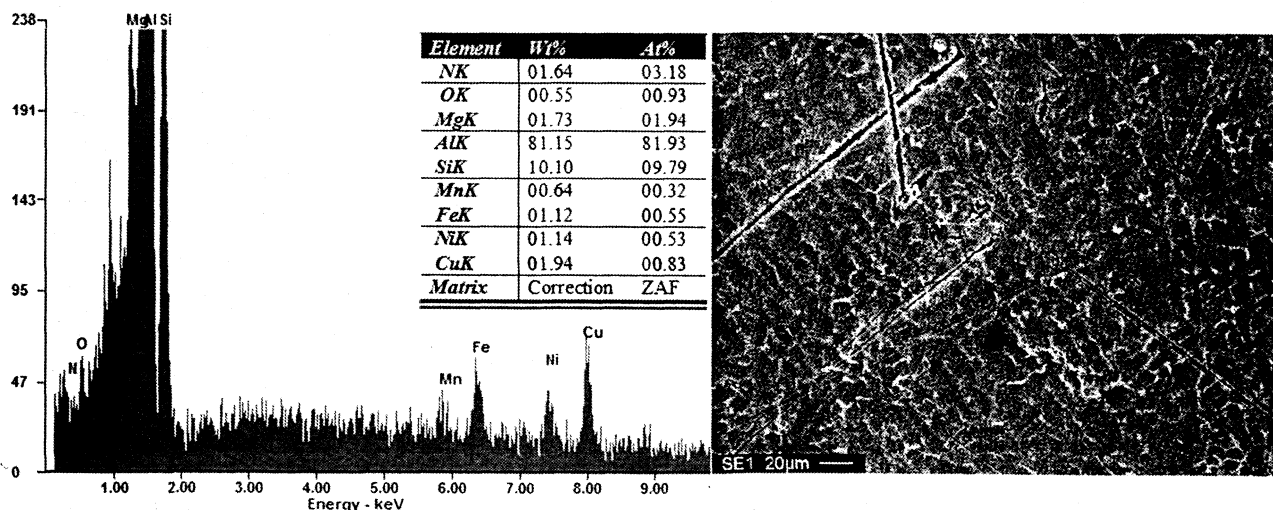


Рис. 4. Количественный анализ сплава АК12М2МgН, обработанного карбамидом



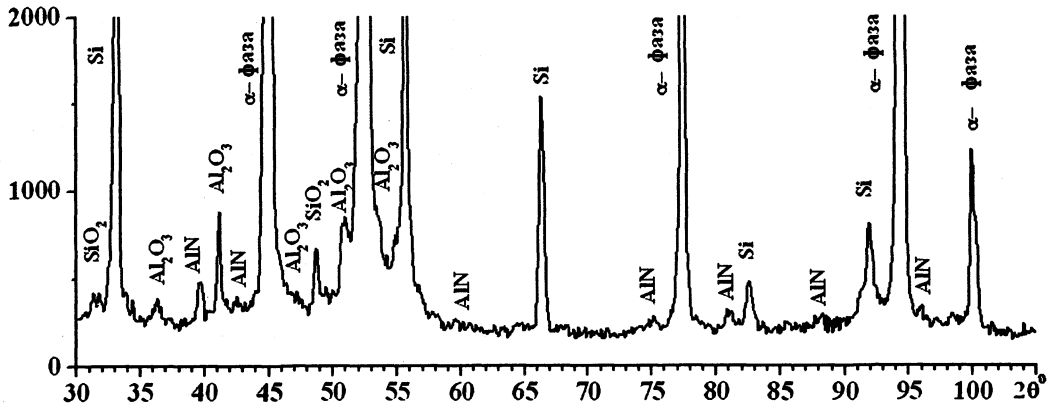


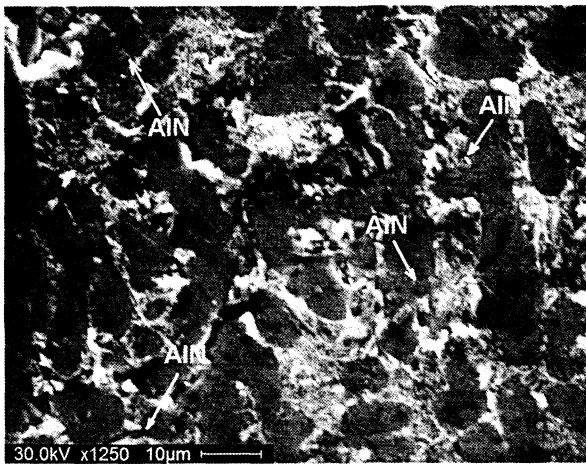
Рис. 5. Дифрактограмма силумина АК12М2МгН, обработанного лигатурой, содержащей карбамид

сид алюминия, являющиеся продуктами разрушения оксидной пленки.

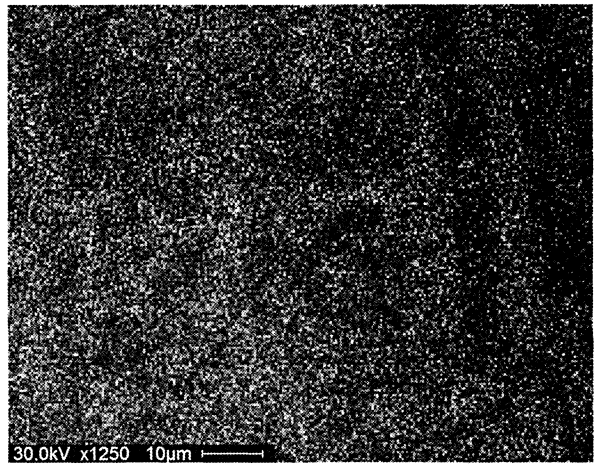
Следовательно, обработка расплава АК12М2МгН лигатурой, содержащей карбамид, характеризуется образованием мелкокристаллических и нанодисперсных фаз в системе Al-Si-O-N.

Методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии было получено распределение элементов в композите при сканировании по площади образца (рис. 6).

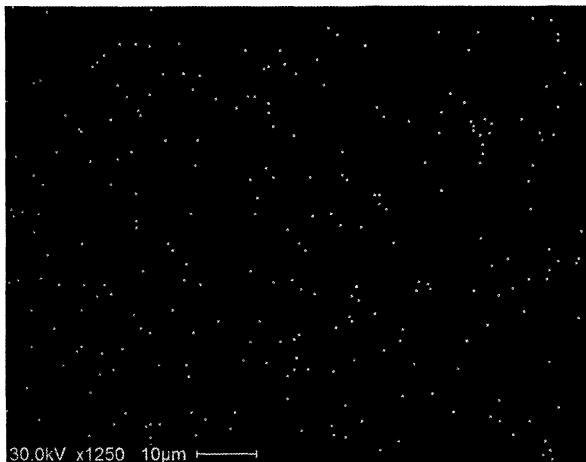
Полученный композиционный материал имеет микрокристаллический тип структуры с высоко-развитой поверхностью границ зерен, упрочненных дисперсными керамическими частицами. Присутствующие в сплаве термодинамически стабильные частицы AlN имеют глобулярную форму с размером менее 30 нм. Установлено, что наноразмерные керамические частицы нитрида алюминия располагаются как внутри, так и по границам зерен композита. Такое распределение частиц спо-



а



б



в

Рис. 6. Микроструктура композита АК12М2МгН + 10% (90 %Al – 10%(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CO) (а) и распределение алюминия (б), азота (в) при сканировании по площади

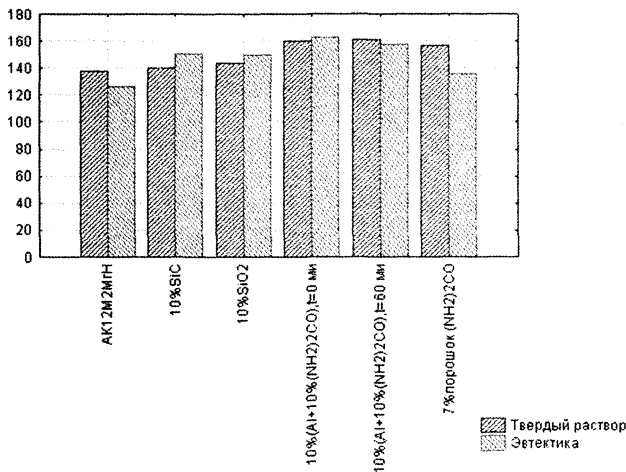


Рис. 7. Микротвердость композитов на основе сплава AK12M2MgH

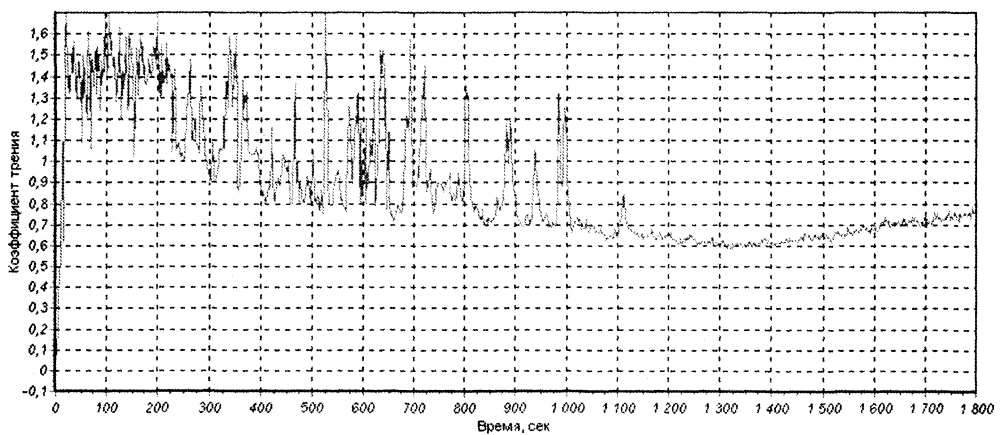
способствует упрочнению и диспергированию структурных составляющих, что подтверждено результатами исследований.

Измельчение структуры и наличие упрочняющих фаз типа AlN, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub> и других обеспечивает повышение микротвердости сплава AK12M2MgH (рис. 7).

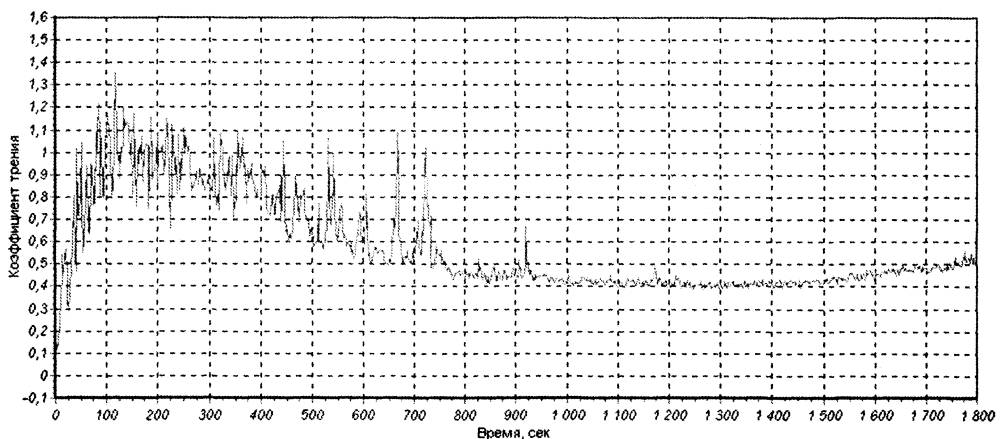
По результатам замеров микротвердости установлено, что обработка расплава лигатурой, содержащей карбамид, в большей степени способствует увеличению микротвердости эвтектики и твердого раствора на 15–20 Виккерсов. Причем микротвердость эвтектики и твердого раствора примерно одинакова, что обусловлено дисперсностью и равномерностью микроструктуры. Вероятно, это может быть объяснено тем, что повышение механических свойств композита формируется на стадии механической активации при пластическом деформировании смеси порошков алюминия, оксида алюминия и карбамида в результате их механохимического синтеза с образованием новых дисперсных фаз.

Высокие значения микротвердости α-твердого раствора композита, обработанного порошком карбамида, достигаются благодаря первичным выделениям сферических кристаллов кремния. Включения керамических частиц SiC и SiO<sub>2</sub> в алюминиевой матрице также повышают микротвердость сплава на 8–12 Виккерсов.

В свою очередь трибологические свойства материала (коэффициент трения, интенсивность из-



а



б

Рис. 8. Изменение коэффициентов трения во времени: а – исходный сплав AK12M2MgH; б – сплав AK12M2MgH + 10% (90%Al – 10%(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CO)

нашивания) в значительной степени зависят от структурного состояния слоев, формирующихся на контактной поверхности в процессе трения. По данным [12], локализованная вблизи поверхности трения интенсивная пластическая деформация и фрикционный нагрев обуславливают образование в зоне фрикционного контакта активного переходного слоя порядка 10 мкм, примыкающего непосредственно к поверхности трения, имеющего ультрадисперсное строение. Вероятно, появление такой структуры связано со сменой основных механизмов пластической деформации при трении – от скольжения и двойникования к ротационному, посредством относительных разворотов фрагментов структуры и механического перемешивания. Фрикционный нагрев способствует появлению в переходных слоях оксидных соединений и новых фаз. Образуясь в начальный период трения и сохраняя устойчивость, переходные слои выполняют защитную роль и определяют трибологическое поведение материала на этапе стабильного трения.

На рис. 8 показано изменение коэффициента трения во времени при истирании образцов.

Из рисунка видно, что на начальном этапе происходит приработка, при которой наблюдается резкое возрастание коэффициента трения, соответствующее временному интервалу 0–200 с. После этого наблюдается плавное снижение коэффициента трения и на определенном этапе – его практически постоянное значение, соответствующее установившемуся (стабильному) режиму трения.

Установлено, что обработка силумина лигатурой, содержащей карбамид, сопровождается снижением коэффициента трения на стадии установившегося износа на 0,2–0,3 (рис. 8).

Снижение коэффициента трения и увеличение микротвердости образцов можно связать с измельчением и равномерностью структуры композита, а также с наличием дисперсных керамических частиц (AlN, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub> и др.).

### Выводы

1. Установлено, что обработка расплава порошками карбамида в отличие от лигатуры (90 % Al – 10 % (NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CO) не приводит к диспергированию структуры сплава и в то же время обработка лига-

турой способствует диспергированию в 2–3 раза структурных составляющих и их равномерному распределению в композите. В свою очередь обработка силумина порошком карбамида в количестве 5–10 % от массы расплава влияет на формирование сферических кристаллов кремния размером порядка 10–20 мкм, что обусловлено низким содержанием растворенного в расплаве кислорода. В сплаве АК12М2МгН, обработанном как порошком, так и лигатурой, содержащими карбамид, установлено наличие глобулярных наноразмерных керамических частиц нитрида алюминия (размером менее 30 нм), которые располагаются как внутри, так и по границам зерен.

2. Установлено, что термическая выдержка расплава, обработанного лигатурой, содержащей карбамид при температуре  $T = 1073$  К в течение 10 мин, характеризуется ростом зерен  $\alpha$ -твердого раствора примерно в 1,5–2,0 раза и дальнейшая выдержка в течение 30 и 60 мин – в 3 раза по сравнению со структурой сплава без выдержки. В расплаве, обработанном порошком карбамида и выдержанным в течение 10 и 30 мин при температуре  $T = 1073$  К, размер и форма структурных составляющих практически не изменяются, а также не происходит формирования сферических кристаллов кремния. Выдержка композиционного материала в печи не приводит к изменению прочностных и трибологических свойств.

3. Совместная обработка расплава дисперсными частицами и атомарным азотом способствует упрочнению композита. Интенсивное газообразование после разложения карбамида при соприкосновении с расплавом способствует хорошему перемешиванию частиц, их равномерному распределению в алюминиевой матрице и образованию новых фаз, а также модифицированию структурных составляющих.

Таким образом, перспективность использования карбамида в качестве модификатора и упрочнителя алюминиевых сплавов подтверждена результатами исследований. Повышение механических свойств характеризуется наличием дисперсных керамических частиц (нитридов, оксидов и интерметаллидов) в композиционном материале и модифицированием структурных составляющих.

### Литература

1. Витязь П. А., Ловшенко Ф. Г., Ловшенко Г. Ф. Механически легированные сплавы на основе алюминия и меди. Мн.: Беларуская наука, 1998.
2. Аверин В. В., Ревякин А. В., Федорченко В. И., Козина Л. Н. Азот в металлах. М.: Металлургия, 1976.
3. Черепанов А. И. Получение литейного композиционного материала на основе алюминия, упрочненного дисперсными частицами: Автореф. дис. ... канд. техн. наук. Красноярск, 2004.



4. Ганиев И. Н., Пархутик П. А., Вахобов А. В., Куприянова И. Ю. Модифицирование силуминов стронцием. Мн.: Наука и техника, 1985.
5. Краев Б. А., Садоха М. А., Мельников А. П. и др. Технология и оборудование для литья поршней // Литье и металлургия. 2001. № 4. С. 52–54.
6. Гоулдстейн Дж., Яковица Х. Практическая растровая электронная микроскопия / Пер. с англ. В. И. Петрова. М.: Мир, 1978.
7. Витязь П. А., Голубцова Е. С., Каледин Б. А., Ритцхаупт-Кляйssl X.-Й. Структура и свойства конструкционной керамики на основе сиалонов. Мн.: Технопринт, 2002.
8. Врублевский А. И., Барковский Е. В. Химия элементов: соврем. курс. Мн.: ООО «Юнипресс», 2002.
9. Волочко А. Т., Изобелло А. Ю. Измельчение структуры вторичных алюминиевых сплавов // Новые материалы и технологии: порошковая металлургия, композиционные материалы, защитные покрытия, сварка. Материалы докл. 8-й Международ. науч.-техн. конф. Мн.: ГНПО ПМ НАН Беларуси, 2008. С. 78–79.
10. Чехова А. Н. Нанофазное упрочнение стали тугоплавкими карбонитридами в металлургии // Тяжелое машиностроение. 2008. № 2. С. 14–22.
11. Таран Ю. Н., Мазур В. И. Структура эвтектических сплавов. М.: Металлургия, 1978.
12. Курганова Ю. А. Разработка и применение дисперсно-упрочненных алюмоматричных композиционных материалов в машиностроении: Автореф. дис. ... д-р техн. наук. М., 2008.