



УДК 669.71.04

Поступила 24.08.2015

РАЗВИТИЕ ЛИТЕЙНЫХ ТЕХНОЛОГИЙ ПРИ ФОРМИРОВАНИИ СВОЙСТВ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ АЛЮМИНИЯ С УГЛЕРОДОМ РАЗЛИЧНОГО СТРУКТУРНОГО СОСТОЯНИЯ

DEVELOPMENT OF CASTING TECHNOLOGIES DURING FORMATION OF PROPERTIES OF ALUMINUM-BASED MATERIALS WITH CARBON OF DIFFERENT STRUCTURAL CONDITION

А. Т. ВОЛОЧКО, Физико-технический институт НАН Беларуси, г. Минск, Беларусь

A. T. VOLOCHKO, Physical and Technical Institute of National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Belarus

В статье дана оценка существующих литейных способов получения изделий из алюминиевых материалов с углеродным наполнителем. Приведены результаты сравнительных исследований свойств алюминиевых материалов, где в качестве наполнителя использовали микрокристаллический графит, фуллереновую чернь, нанотрубки, аморфную фазу стеклоуглерода.

The paper gives an assessment of existing casting methods used for manufacturing products from aluminum materials with carbon filling compounds. It presents results of comparative studies of properties of aluminum materials in which microcrystalline graphite, fullerene black, nanotubes and an amorphous phase of glass carbon have been used as filling compounds.

Ключевые слова. *Алюминиевые материалы углеродным наполнителем, лигатура, наноструктурированные формы углерода, микрокристаллический графит, методы литья, коагуляция частиц в расплаве, литье в твердо-жидком состоянии.*

Keywords. *Aluminum materials with carbon filling compounds, ligature, nanostructured carbon forms, microcrystalline graphite, casting methods, particle coagulation in molten metal, solid-liquid casting.*

Создание технологий получения материалов со специальными свойствами всегда рассматривается как основа технического прогресса, на базе которой разрабатываются принципиально новые устройства и механизмы, расширяются их эксплуатационные характеристики, достигается снижение себестоимости продукции и экономия материальных ресурсов. В связи с этим особый интерес вызывают легкие алюминиевые материалы, где в качестве наполнителя служит углерод, который благодаря смазывающей способности позволяет при трении создавать вторичные структуры (тонкие разделительные пленки), предотвращающие схватывание в узлах трения при экстремальных условиях эксплуатации. Для этих целей преимущественно используется углерод в виде графита различных марок, имеющий микрокристаллическое строение с ГЦК-решеткой. Однако в свете последних открытий различного структурного состояния углерода (нанотрубки, фуллерены, аморфная фаза, графен) научный и практический интерес представляет сравнительная оценка их влияния на структуру и свойства алюминиевых материалов, полученных различными методами литья.

Основная проблема введения дисперсных частиц углерода в расплав связана с их плохой смачиваемостью жидким алюминием. Поэтому все литейные технологии получения таких материалов и изделий из них требуют специальных технических решений, сопутствующих вспомогательных материалов, лигатур. Так, процессу смачивания может способствовать предварительная зарядка электрическим током, металлизация частиц, введение которых в расплав может достигаться механическим замешиванием или вдуванием при помощи газового зольа на основе инертных газов (рис. 1) [1]. Однако процесс происходит быстро, металлическое покрытие растворяется, и частицы при медленной кристаллизации вытесняются из расплава. Указанный способ позволяет вводить частицы с довольно толстым покрытием, что заранее предопределяет химический состав материала, повышает его стоимость.

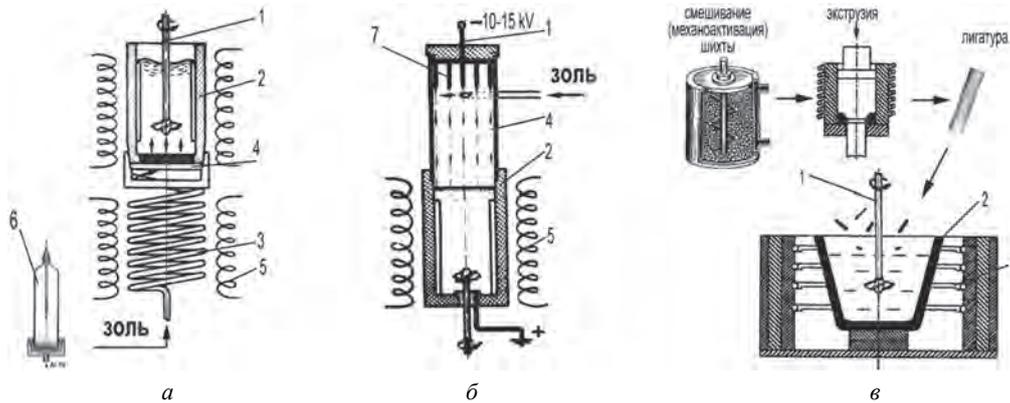


Рис. 1. Способы получения литых композитов: *а* – продувка золом; *б* – замешивание электрически заряженных частиц; *в* – замешивание в твердо-жидкой массе с использованием экструдированных лигатур; 1 – пропеллерная мешалка; 2 – тигель; 3 – змеевик; 4 – коллектор; 5 – нагреватель; 6 – генератор золи; 7 – электрод с шипами

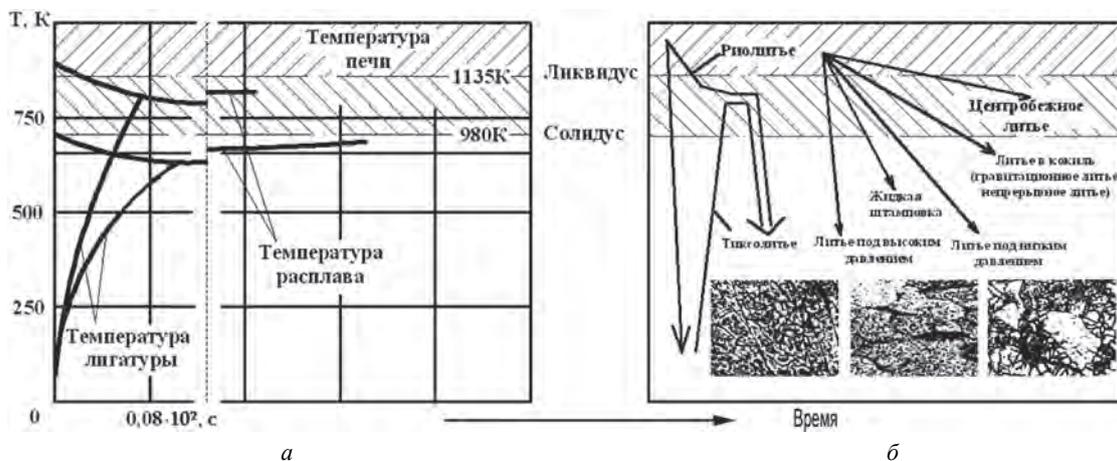


Рис. 2. Изменение температуры расплава при обработке его лигатурой при соотношении массы расплава к лигатуре 10:1 (*а*) и тепловые условия получения алюминиевых отливок при различных способах литья (*б*)

Известен способ введения графита в жидко-твердую массу расплава, находящуюся в температурном интервале между ликвидусом и солидусом по диаграмме состояния [2]. Для повышения однородности по составу и структуре композиционная система подвергается последующей обработке ультразвуком.

Из числа названных выше способов введения и стабилизации дискретно-армированных углеродных частиц в расплаве наиболее технологичным и дешевым является литейный способ механического замешивания (рис. 1, *в*) [3, 4]. При переходе в полужидкое состояние дисперсные частицы располагаются между кристаллами металлической матрицы. При этом возникает возможность появления адгезионного взаимодействия. Вместе с тем, существенным моментом, облегчающим условия получения композита, является и простое механическое застревание частиц в дендритах металлических кристаллов. Однако эти способы имеют ряд недостатков. Прежде всего, сложность достижения относительно равномерного распределения включений углерода в сплаве. В структуре могут наблюдаться крупные конгломераты, снижающие свойства материала. Кроме того, в самом начале очень сложно осуществить процесс хорошего перемешивания жидко-твердой массы.

В Физико-техническом институте НАН Беларуси проблема теории и практики введения дисперсных частиц углерода-графита в твердо-жидкую массу, находящуюся в интервале температур ликвидус-солидус, решена таким образом, что неметаллические частицы вводятся в расплав посредством специально подготовленных методом экструзии лигатур, имеющих промежуточные составы [5]. На лигатуры и алюминиевые материалы с углеродным наполнителем разработан межгосударственный стандарт ГОСТ 30598. В настоящее время такие лигатуры и литейные алюминий-графитовые изделия используются в промышленности Республики Беларусь при замене антифрикционных бронз, латуней, железогрфита и т. п.

Применение методов литья для получения алюминиевых изделий следует рассматривать в плане анализа скорости охлаждения расплавленной массы, условий формирования отливки, стоимости литья (рис. 2) и технологичности процесса. В плане технологичности выпуска партии изделий подшипников

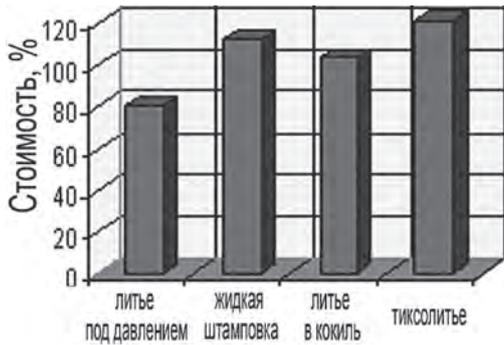


Рис. 3. Оценка стоимости литья при получении алюминиевых изделий различными методами

скольжения из приготовленного расплава со взвешенными частицами углерода емкостью раздаточной печи 100–250 кг наиболее эффективными способами формования являются жидкая штамповка, литье под давлением. При этом порционная выработка из печи приготовленной композиции с углеродом в течение 1–2 ч сохраняет его относительно равномерное содержание в изделии. Погрешность в поле шлифа не превышает 10–14 %, что соответствует ГОСТ 30598.

Кроме того, сравнительная оценка стоимости отливок (рис. 3) [6], полученных различными методами литья, указывает, что литье под давлением (ЛПД) характеризуется наименьшей стоимостью и высокой производительностью процесса. Однако использование этого метода для формования ответственных изделий машиностроения связано с рядом существенных недостатков, в первую очередь, с остаточной пористостью, что не позволяет производить повторный нагрев под закалку. В последнее время для уменьшения пористости отливок процесс литья под давлением осуществляют вакуумированием или вентиляцией пресс-форм с контролируемой скоростью впрыска сплава, что значительно усложняет процесс и увеличивает стоимость литья.

Жидкая штамповка в отличие от литья под давлением хотя и позволяет получать более плотные заготовки с небольшими припусками под механическую обработку, однако часто приводит к ликвации жидкого металла.

При формовании изделий из твердо-жидкого состояния значительный перегрев расплава позволяет лигатуре растворяться быстрее, однако не вполне приемлем, что объясняется необходимостью быстрого перевода металлической массы с частицами графита после перемешивания в устойчивое состояние посредством кристаллизации (см. рис. 2). Недостаточный же перегрев расплава при введении в него алюминий-графитовых лигатур может привести к кристаллизации массы с нерастворенной лигатурой, что требует дополнительного времени для ее разогрева. Поэтому при выборе температуры нагрева расплава необходимо назначать перегрев, который позволил бы достичь полного растворения лигатуры и одновременно приблизил температуру расплава к температуре хранения приготовленной массы в раздаточной печи. Перспективными в плане технологичности и формирования антифрикционных и механических свойств отливок являются алюминиевые сплавы с интервалом кристаллизации типа АК5М2, АК5М4, АК5М7 и др.

При введении несмачиваемых дисперсных частиц углерода в расплав и его усвоении первостепенное значение имеет устойчивость системы, так как в этом случае скорость коагуляции и всплытие частиц определяют качество материала. Введение в жидкий сплав частиц приводит к снижению его жидкотекучести [7]. Однако путем изменения технологических параметров возможно применение одинаковых процессов при получении обычных и композиционных отливок. Так, например, жидкотекучесть сплава АК12М2МгН с 1,0–1,5% углерода-графита при температуре 700–720 °С такая же, как и сплава без частиц углерода при температуре 660–680 °С.

При остывании отливки в кокиле большое значение имеет отношение объема отливки к площади ее поверхности, называемое модулем отливки M . Добавки графита снижают коэффициент теплопередачи на границе раздела алюминиевый сплав-кокиль. С уменьшением модуля отливки влияние частиц графита более значительно (рис. 4). Очевидно, что частицы графита при заливке как бы экранируют поток тепла.

Процесс затвердевания происходит при продвижении по радиусу от стенки кокиля внутрь с одновременным всплытием графитовых частиц вверх. В местах встречи фронта затвердевания графитовые частицы «вмерзают» в матричный металл. При этом скорость графитовой частицы радиусом r , движущейся в расплаве вязкостью μ , описывается формулой:

$$v = \frac{2 \Delta P g r^2}{9 \mu}, \quad (1)$$

где ΔP – разница плотностей графита и матричного сплава.

Так, экспериментальные данные, полученные при кристаллизации АК12М2МгН-1,5%Гр в металлическом кокиле, показывают, что при всплытии графитовых частиц в отливке могут оставаться зоны, свободные от частиц углерода. Причем, как было отмечено, при увеличении размера частиц графита рас-

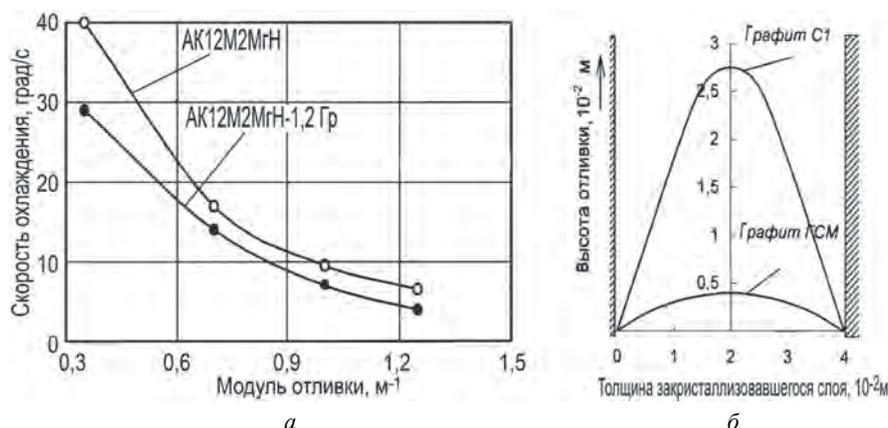


Рис. 4. Изменение скорости охлаждения от модуля отливки для различных КАМ (а) и распределение поверхности сечения отливки без графитовых частиц при их флотации в расплаве АК12М2МгН-1,2 Гр с использованием графита марки С-1, ГСМ (б)

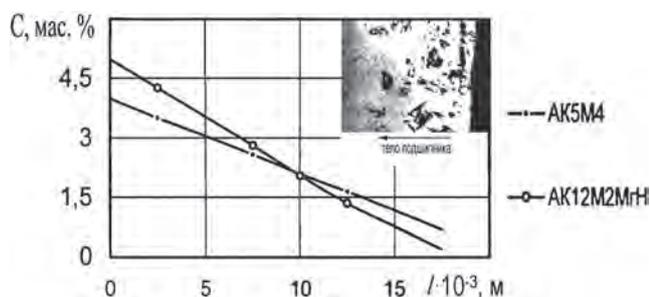


Рис. 5. Зависимость изменения содержания графита при удалении от внутренней поверхности при центробежном литье

стояние, проходимое ими, может отличаться в несколько раз (рис. 4, б). Так, для марок графита ГСМ (размер частиц 100–200 мкм) и графита С1 (размер частиц 10–20 мкм) разница достигает 5–6 раз. Установлено, что при литье алюминиевых материалов с углеродом в металлический кокиль (гравитационное литье, литье под давлением 0,01–0,05 МПа) минимально допускаемая скорость кристаллизации составляет не менее 30–40 град/с, что определяется размером отливки, ее формой и материалом, из которого она изготовлена.

Для формования изделий-тел вращения был опробован метод центробежного литья, при котором неметаллические частицы, выполняющие роль смазки, микропоры, концентрируются на внутренней рабочей поверхности. При этом содержание углерода по мере удаления от рабочей поверхности подшипника на 5–10 мм может уменьшаться в 1,6–3,2 раза (рис. 5).

Результаты получены при следующих параметрах процесса: среднее содержание графитовых частиц – 1,75 мас.%; размер частиц – 200 мкм; температура заливки – 710 °С; скорость вращения изложницы – 680 об/мин.

Установлено, что устранение газовой пористости в структуре материала по наружной поверхности достигается нагревом формы до 200 °С при температуре заливки 700–760 °С, а также скоростью заливки 0,8–1,2 кг/с. В структуре эвтектического сплава АК12М2МгН газовые поры (раковины) обнаружены на внутренней поверхности, их количество несколько увеличивается при росте толщины стенки подшипника до 20–30 мм.

Особый интерес в последние годы представляют материалы на основе алюминия, которые могли бы заменять изделия из стали и чугуна [4, 8]. Технологией, позволяющей получать алюминиевые изделия с более высокими механическими свойствами и существенно улучшить структурное состояние алюминиевого материала, повысить его свойства, является тиксолитье. Процессы тиксолитья реализуются при нахождении алюминиевой заготовки перед формованием в температурном интервале между ликвидус-содидус диаграммы состояния при контролируемом присутствии 40–70% твердой фазы и условий отсутствия сдвигов твердой фазы [9]. Для внедрения процессов тиксоформования изделий, в особенности из алюминий-углеродных материалов, возникают следующие трудности: при содержании в заготовке жидкой фазы 40–70% углерода ее транспортирование как твердого тела без нарушения геометрической формы затруднительно; узкий интервал температуры формования, связанный с допустимым изменением доли жидкой фазы, может приводить к ее фильтрации через каркас частиц кристаллов и образованию дефектов микроструктуры; для тиксоформования применим ограниченный класс алюминиевых сплавов; присутствие в материале твердых дисперсных частиц требует повторного частичного расплавления и выдержки, что может уменьшить эффект достижения эксплуатационных свойств материала. Из-за высокой стоимости заготовок и потребности в дорогостоящем, специально разработанном оборудовании развитие этого направления, особенно в Европе, приостановлено.

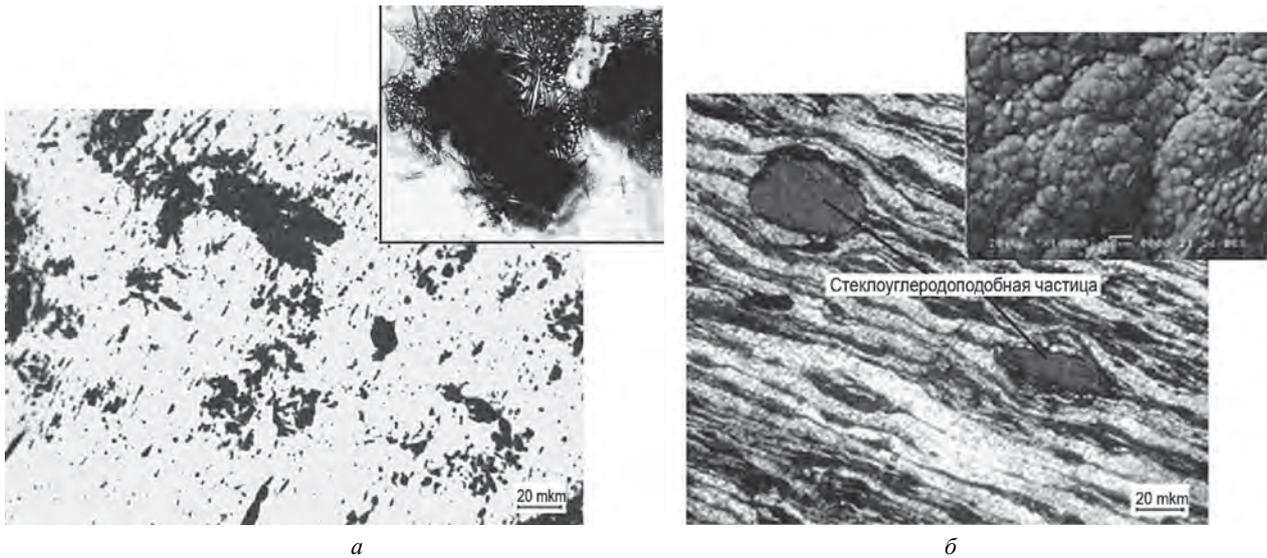


Рис. 6. Характерные участки микроструктуры при выявлении в алюминий-углеродных материалах карбидной (а) и стеклоуглеродной фазы (б)

Формирование необходимых свойств изделий из алюминий-углеродных материалов при различных способах литья определяется не только распределением углеродных частиц, их взаимодействием с алюминием, но и структурным состоянием отдельных фаз самой алюминиевой матрицы.

При введении в алюминиевую матрицу углерода в виде микрокристаллического графита он преимущественно распределяется по границам зерен. Последующая термическая обработка не изменяет характер распределения графита, более того, при термической обработке таких изделий в материале может образовываться карбидная фаза в виде Al_4C_3 , а для силуминов – и дополнительно фаза карбида SiC [10]. Все это снижает пластические свойства, а образование карбидов приводит к росту коэффициента трения. Отливки из таких материалов в дальнейшем не могут быть подвергнуты пластической деформации для получения более сложных изделий. Поэтому была предпринята попытка оценить возможность введения в алюминиевую матрицу вместо микрокристаллического графита наноструктурированных форм углерода (фуллерены, фуллереновая чернь, нанотрубки, стеклоуглерод) и исследовать свойства полученных заготовок.

Сравнительные исследования проводили на силумине АК9 (ГОСТ 1583-93). Введение углеродных частиц осуществляли по схеме, приведенной на рис. 1, в. Перед получением горячей экструзией лигатур шихта из смеси мелкоизмельченной стружки сплава АК9 фракцией 0,63 мм и углерода подвергалась механической активации в планетарной мельнице АГО-2С.

Заготовки получали методом кокильного литья при скорости охлаждения 30–40 град/с.

В результате исследований при использовании наноструктурированных форм микрокристаллического графита был обнаружен очень интересный научный результат. Так, при получении лигатур был обнаружен эффект аморфизации наноструктурированных форм углерода, проявляющийся в образовании в лигатуре из наноструктурированных форм углерода до 30% стеклоуглерода со специфической ячеистой структурой (рис. 6, б), в дальнейшем оказывающий модифицирующее воздействие на силумины. В результате чего устраняется дендритное строение α -фазы с 20–40 до 10–15 мкм и кристаллов эвтектического кремния. Все это приводит к повышению не только прочностных характеристик силумина, но и пластических характеристик материала.

Так, сравнительные результаты антифрикционных и механических свойств заготовок (рис. 7), полученных с использованием углерода различного структурного состояния, показывают, что обработка лигатурами, в которых до 30% углерода, находящегося в аморфной фазе, в отличие от лигатур с углерод-графитом существенно повышает пластические свойства материала при сохранении высоких антифрикционных характеристик. Причем, как было установлено, для подтверждения модифицирующего воздействия аморфной фазы углерода не обязательно использование дорогостоящих наноструктурированных порошков (фуллеренов, нанотрубок). Для этих целей вполне пригодны отходы в виде порошка фуллереновой черни [11]. Отливки на основе силуминов, обработанные такими лигатурами, имеющими пластичность не менее 5–7%, могут подвергаться в дальнейшем обработке давлением и термическому упрочнению.

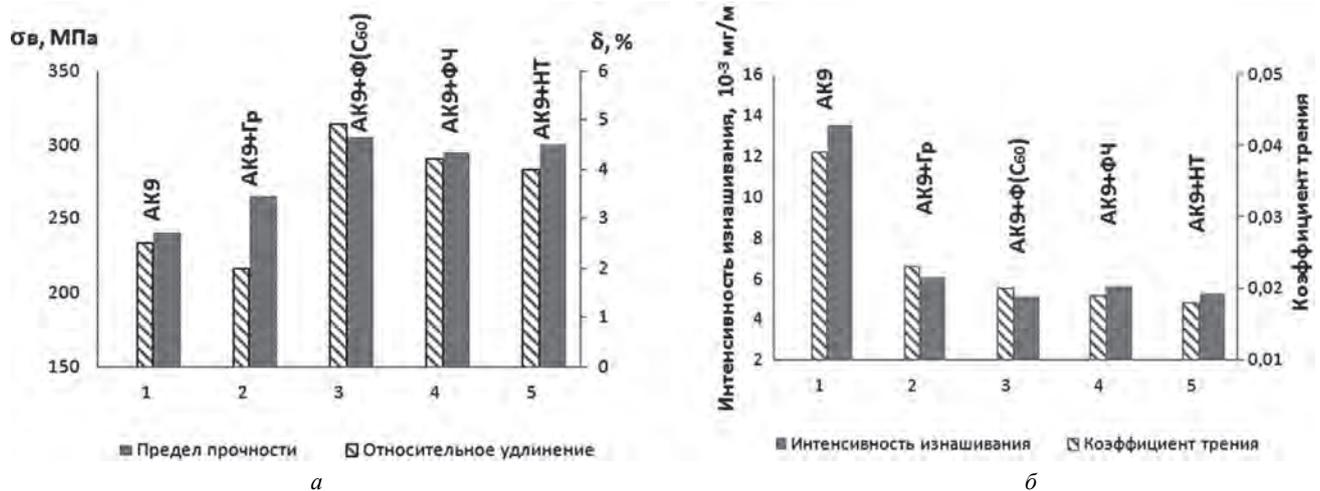


Рис. 7. Сравнительные характеристики механических (а) и антифрикционных свойств (б) заготовок сплава АК9 в исходном состоянии и с углеродом

Таким образом, алюминиевые изделия из разработанных материалов могут рассматриваться для некоторых узлов трения как альтернатива стальным заготовкам [12]. Так, на примере изделий типа шатун показана перспективность использования таких материалов в компрессорах различных машин.

Литература

1. Ц а р е в Г. Л. О получении литых дисперсных сплавов // Структура и свойства металлов и сплавов. Минск, 1974. С. 39–44.
2. В о с к о б о й н и к о в В. Г., К у д р и н В. А., Я к у ш е в А. М. Общая металлургия. М.: Академкнига, 2005, 168 с.
3. Ч е р н ы ш е в а Т. А., К о б е л е в а Л. И., Б о л о т о в а Л. К. Дискретно-армированные композиционные материалы с матрицами из алюминиевых сплавов и их трибологические свойства // Металлы. 2001. № 6. С. 85–98.
4. В о л о ч к о А. Т. Переработка и использование алюминиевых отходов в производстве порошков, паст, композиционных и керамических материалов. Минск: Белорусская наука, 2006. 302 с.
5. Р а в и н А. Н., В о л о ч к о А. Т., Л а с к о в н е в А. П. Эффективность нормативного обеспечения ресурсосберегающих материалов и технологий (на примере разработки ГОСТ на антифрикционные материалы) // Трение и износ. 1997. Т. 18. № 1. С. 129–131.
6. Алюминий: свойства и физическое металловедение: Справ. / Под ред. Дж. Е. Хэтча и И. Ф. Фридландера. М.: Металлургия, 1989. 422 с.
7. О в ч и н н и к о в В. В., Л а с к о в н е в А. П., В о л о ч к о А. Т., М а к а р о в а Ж. Е. Методы литья композиционных алюминиевых сплавов с частицами графита // Литье и металлургия. 2002. № 1. С. 50–53.
8. Mechanical and microstructural characterization of semisolid rheocast A356 and A357 aluminum alloys for automotive applications / M. Rosso, T. Romano, P. Giordano, G. L. Chiarmetta // Proc. of 7-th Int. Conf. On Semi-Solid Proc, Of Alloys and Comp. Tsukuba (Japan). 2002. P. 151–156.
9. К у ш т а р о в К. М. Исследование процесса формирования фасонных изделий из сплавов и металломатричных композитов на алюминиевой основе в твердожидком состоянии: Дис. ... канд. техн. наук. М., 2004. 176 с.
10. З о л о т у х и н В. А., П о п о в В. А. Перспективы металлургии вторичных цветных металлов стран СНГ // Состояние и перспективы развития цветной металлургии России, Украины и Казахстана. М.: Изд-во «Альтекс», 2005. 400 с.
11. В о л о ч к о А. Т. Формирование структуры и свойств композитов, полученных при обработке алюминиевого расплава лигатурами, содержащими стеклоподобные углеродные частицы / А. Т. Волочко, А. А. Шегидевич, Д. В. Куис // Композиты и наноструктуры. 2014. Т. 6. № 2. С. 2–13
12. В о л о ч к о А. Т. Прочность и износостойкость шатунов из композита на основе алюминия и стали / А. Т. Волочко, А. А. Шегидевич // Механика машин, механизмов и материалов. 2014. №. 3(28). С. 17–21.

References

1. T s a r e v G. L. O poluchenii litykh dispersnykh splavov [Production of Cast Dispersed Alloys]. *Struktura i svoystva metallov i splavov – Structure and Properties of Metals and Alloys* // Minsk, 1974, pp. 39–44.
2. V o s k o b o y n i k o v V. G., K u d r i n V. A., Y a k u s h e v A. M. *Obshchaya metallurgiya* [General Metallurgy]. Moscow, Akademkniga Publ., 2005. 768 p.
3. C h e r n y s h e v a T. A., K o b e l e v a L. I., B o l o t o v a L. K. Diskretno-armirovannyye kompozitsionnyye materialy s matritsami iz alyuminievykh splavov i ikh tribologicheskie svoystva [Discretely Reinforced Composite Materials with Aluminum Alloy Matrices and their Tribological Properties]. *Metally – Metals*, 2001, no. 6, pp. 85–98.
4. V o l o c h k o A. T. *Pererabotka i ispol'zovanie alyuminievykh otkhodov v proizvodstve poroshkov, past, kompozitsionnykh i keramicheskikh materialov* [Recycling of Aluminum Wastes for Production of Powders, Pastes, Composite and Ceramic Materials]. Minsk, Belaruskay nauka Publ., 2006. 302 p.

4. R a v i n A. N., V o l o c h k o A. T., L a s k o v n e v A. P. Effektivnost' normativnogo obespecheniya resursosberegayushchikh materialov i tekhnologiy (na primere razrabotki GOST na antifriktsionnye materialy). *Trenie i iznos*. 1997, vol. 18, no. 1, pp. 129–131.
5. Alyuminiy: svoystva i fizicheskoe metallovedenie [Aluminum: Properties and Physical Metallurgy]. Moscow, Metallurgiya Publ., 1989. 422 p.
6. O v c h i n n i k o v V. V., L a s k o v n e v A. P., V o l o c h k o A. T., M a k a r o v a Z. h. E. Metody lit'ya kompozitsionnykh alyuminievykh splavov s chastitsami grafita [Casting Methods for Production of Composite Aluminum Alloys Containing Graphite Particles]. *Lit'e i metallurgiya – Production and metallurgy*, 2002, no. 1, pp. 50–53.
7. Mechanical and microstructural characterization of semisolid rheocast A356 and A357 aluminum alloys for automotiv applications. M. Rosso, T. Romano, P. Giordano, G. L. Chiarmetta. Proc. of 7-th Int. Conf. On Semi-Solid Proc, Of Alloys and Comp. Tsukuba (Japan), 2002. pp. 151–156.
8. K u s h t a r o v K. M. Issledovanie protsessa formirovaniya fasonnykh izdeliy iz splavov i metallomatrichnykh kompozitov na alyuminievoy osnove v tverdozhidkom sostoyanii [Study of Creation of Formed Parts from Aluminum-based Alloys and Metal Matrix Composites in Solid-liquid State]. *Dis. ... kand. tekhn. nauk*. Moscow, 2004, 176 p.
9. Z o l o t u k h i n V. A., P o p o v V. A. *Perspektivy metallurgii vtorichnykh tsvetnykh metallov stran SNG. Sostoyanie i perspektiva razvitiya tsvetnoy metallurgii Rossii, Ukrainy i Kazakhstana* [Development Prospects of Secondary Non-ferrous Metallurgy in CIS Countries in the book «Status and Development Prospects of Non-ferrous Metallurgy in Russia, the Ukraine and Kazakhstan»]. Moscow, Izd-vo «Al'teks» Publ., 2005, 400 p.
10. V o l o c h k o A. T., S h e g i d e v i c h A. A., K u i s D. V. Formirovanie struktury i svoystv kompozitov, poluchennykh pri obrabotke alyuminievogo rasplava ligaturami, sodержashchimi steklopodobnye uglerodnye chastitsy [Forming of Structure and Properties of Composites Produced by Treatment of Molten Aluminum with Ligatures Containing Glass-like Carbon Particles]. *Kompozity i nanostruktury*. 2014, vol. 6, no. 2, pp. 2–13.
11. V o l o c h k o A. T., S h e g i d e v i c h A. A. Prochnost' i iznosostoykost' shatunov iz kompozita na osnove alyuminiya i stali [Strength and Wear Resistance of Connecting Rods Produced from Aluminum- and Steel-based Composite]. *Mekhanika mashin, mekhanizmov i materialov*, 2014, no. 3(28). pp. 17–21.

Сведения об авторе

Волочко Александр, д-р. техн. наук, заведующий лабораторией Государственного научного учреждения «Физико-технический институт Национальной академии наук Беларуси», ул. Купревича, 10, Минск, Республика Беларусь. E-mail: volochkoat@mail.ru, +375 29 675-68-62.

Information about the author

Volochko Aleksandr, Doctor of Technical Sciences, Head of the Laboratory Physical and Technical Institute of National Academy of Sciences of Belarus, 10 Kuprevich St., Minsk, Belarus. E-mail: volochkoat@mail.ru, +375 29 675-68-62.