

На правах рукописи



**Чернокнижников Сергей Юрьевич**

**МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ  
МЕХАНОХИМИЧЕСКИ АКТИВИРОВАННЫХ  
ПОРОШКОВЫХ ШИХТ Fe-Al**

Специальность 05.16.06 — «Порошковая металлургия  
и композиционные материалы»

**АВТОРЕФЕРАТ**  
Диссертации на соискание ученой степени  
кандидата технических наук

Новочеркасск 2004

Работа выполнена в Южно-Российском государственном техническом университете (Новочеркасском политехническом институте).

Научный руководитель: заслуженный деятель науки и техники РСФСР  
профессор, доктор технических наук  
**Дорофеев Юрий Григорьевич**

Официальные оппоненты: доктор технических наук, профессор  
**Люлько Валерий Григорьевич**  
кандидат технических наук, доцент  
**Гайдамакин Владимир Алексеевич**

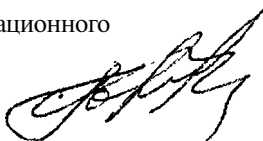
Ведущее предприятие: ООО ПК «НЭВЗ»

Защита состоится 23 декабря 2004 г. в 10 часов на заседании совета К 212.304.02 по защите диссертаций на соискание ученой степени кандидата технических наук в Южно-Российском государственном техническом университете (Новочеркасском политехническом институте) по адресу:  
346428, Ростовская область, г. Новочеркасск, ул. Просвещения, 132.

С диссертационной работой можно ознакомиться в библиотеке ЮРГТУ (НИИ).

Автореферат разослан «19» 11 \_\_\_\_\_ 2004 г.

Ученый секретарь диссертационного  
совета, к.т.н., доцент



Горшков С.А.

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

В работе приведены результаты экспериментальных исследований и теоретические предпосылки создания порошкового композиционного материала системы Fe-Al с повышенными свойствами. Предложена опытно-промышленная технология получения конструкционного материала на основе механохимически активированных порошковых шихт Fe-Al и изделий из него.

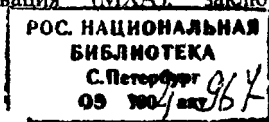
### АКТУАЛЬНОСТЬ ТЕМЫ

В последнее время наблюдается повышение спроса предприятий различных отраслей промышленности на изделия и материалы, изготавливаемые разнообразными методами порошковой металлургии. Порошковые и композиционные материалы на основе железа и его сплавов находят широкое применение в различных областях техники и народного хозяйства, используются в различных узлах машин и механизмов в соответствии с условиями нагружения, действующими усилиями и конструктивными требованиями. В настоящее время на производстве идёт борьба за снижение массы узлов, деталей машин и, следовательно, агрегатов в целом, но не за счёт уменьшения их эксплуатационной надёжности и работоспособности, а за счёт повышения удельной прочности. Важным направлением является получение и использование материала на основе железо - алюминия. Применение указанного порошкового или композиционного материала поможет решить ряд проблем в этой области.

Наиболее изучены и распространены в настоящее время материалы из измельченных порошков-сплавов на основе Fe, легированных Al, и их различные варианты, суть которых основана на получении шихты порошка Fe-Al с последующей его консолидацией. Отрицательными факторами при производстве материалов такими способами является их неуниверсальность и трудоемкость, связанная с необходимостью сначала получать материал Fe-Al в компактном состоянии, а затем проводить диспергирование, шихтоприготовление и консолидацию.

Материалы на основе смесей порошков Fe и Al малоизучены в связи с высокой степенью сродства Al к кислороду, что приводит к активному образованию оксидов, имеющих высокую температуру плавления и разупрочняющих консолидированный материал. Тем не менее, такие материалы очень перспективны и их внедрение позволяет использовать все возможности, способствующие повышению эффективности: организационные, эксплуатационные, технологические и конструктивные.

Одной из перспективных технологий получения порошковых материалов (ПМ) с заданными эксплуатационными свойствами является механическая активация (МА) материала частиц порошка в процессе обработки в высокоэнергетических мельницах. Для повышения формуемости шихты и улучшения срачивания между частицами в ПМ с участием алюминия применяется механохимическая активация (МХА), заключающаяся в



сближении частиц твердого вещества в на расстояние действия межатомных сил и сообщении атомам избыточной энергии, достаточной для перераспределения электронной плотности, при которой осуществляется химическое превращение.

Актуальность темы заключается в том, что разрабатываемые порошковые материалы позволяют повысить удельные прочностные показатели, повысить коэффициент использования материала и эксплуатационную надёжность узлов за счет достижения высоких прочностных характеристик.

Представляемая работа направлена на получение материала на основе железо - алюминия, изучение его структуры и свойств для практического применения в различных областях промышленности.

Работа выполнена на кафедре «Материаловедение и технология материалов» Южно-Российского государственного технического университета (Новочеркасского политехнического института) согласно темы 1.00 Ф «Разработка теории и физических основ формирования перспективных функциональных материалов», выполняемой в соответствии с единым заказ-нарядом по заданию Минобразования в 2002-2004 г.г. и темы 202.05.01.001 «Горячедетформированные порошковые материалы на основе механохимически активированных порошков и порошковых шихт» (НТП «Научные исследования высшей школы по приоритетным направлениям науки и техники», подпрограмма «Новые материалы», раздел «Функциональные порошковые материалы»).

## ЦЕЛЬ И ЗАДАЧИ ИССЛЕДОВАНИЯ

Целью работы является разработка способа получения порошкового композиционного материала (ПКМ) с повышенной удельной прочностью на основе механохимически активированных порошковых шихт Fe-Al и установление закономерностей его формирования.

Для ее достижения решались следующие задачи:

- 1) Исследование процессов, протекающих при размоле и механохимической активации исходных компонентов шихты на основе Fe-Al, и их влияния на характеристики получаемого материала.
- 2) Изучение процессов уплотнения материала на различных этапах консолидации.
- 3) Определение оптимальных технологических факторов получения порошкового материала на основе Fe-Al с заданными свойствами,
- 4) Разработка рекомендаций по промышленному использованию результатов исследований.

## НАУЧНАЯ НОВИЗНА

1. Сформулированы принципы формирования порошкового материала на основе МХА шихт Fe-Al: частицы со средним размером  $d_{\text{ср}}$ , в процессе МХА в среде водного раствора, ортоборной кислоты формируют агломераты с

размером  $d_{CP}$ , за счет формирования межчастичных ювенильных контактов и упрочнения связей. Частицы с размером  $d_{CP}$  в свою очередь агломерируются до размеров  $D_{CP}$ , но имеют менее прочные контактные поверхности за счет плакирования неметаллическими пленками соединений с бором.

Установлено, что при МХА в момент достижения агломератами критического размера  $D = D_{CP} = 0,43 \text{ мм}$ , при котором наблюдается активизация агломерации, выражающаяся в резком увеличении размеров  $d_{CP}$  до 0,24 мм (рис. 2), предел прочности на срез достигает максимальных значений.

2. Выдвинута гипотеза о взаимодействии пленки оксида алюминия  $Al_2O_3$ , покрывающей частицы порошка и имеющей повышенную температуру плавления, с водным раствором ортоборной кислоты, приводящего к образованию композиционных частиц, плакированных оксидами бора  $B_2O_3$ , и боридами  $Al_4B_2O$ ,  $AlB_{12}$ ,  $AlBO_3$ , предотвращающих окисление алюминия как в кристаллическом так и жидкофазном состоянии в процессе нагрева. Эти процессы формирования защитных пленок имеют место только при проведении МХА и не наблюдаются при гидрохимической обработке порошка Al в водном растворе ортоборной кислоты.

3. Предложен механизм формирования в процессе МХА пленок на поверхности частиц алюминия, предотвращающих их окисление и включающих:

- отделение оксида  $Al_2O_3$  от поверхности частицы алюминия под действием повышенной энергии в планетарной мельнице;
- распад кислоты  $H_3BO_3$  с образованием воды и оксида бора поверхности частиц шихты.

Высокие механические свойства ПКМ обусловлены полнотой покрытия частиц порошка алюминия описанными пленками, которое можно достигать, изменяя параметры шихтоприготовления. Пониженные значения продолжительности смешивания Al с Fe не приводят к покрытию частиц порошка железа пленками оксидов бора, предотвращающих восстановление Fe при нагреве в диссоциированном аммиаке.

4. Обнаружено явление локализации жидкофазного алюминия в замкнутых оксидных и боридных оболочках, подтверждаемое отсутствием растекания материала при нагреве выше температур плавления и кристаллизовавшегося алюминия в межчастичном пространстве основы Fe-Al сплава.

## ПРАКТИЧЕСКАЯ ЦЕННОСТЬ

Предложены рекомендации для реализации промышленной технологии получения порошкового композиционного материала системы Fe-Al с повышенными удельными прочностными свойствами, включающей предварительную МХА порошка Al в среде насыщенного водного раствора

ортоборной кислоты, последующее смешивание МХА Al с Fe для обеспечения минимизации окисления частиц железа, формование, и динамическое горячее прессование. Применение предложенной технологии МХА шихт позволяет снизить температуру консолидации ПКМ Fe-Al без снижения прочностных свойств, что приводит к повышению экономичности данной технологии.

## АПРОБАЦИЯ РАБОТЫ И ПУБЛИКАЦИИ

Основные положения работы докладывались: на международной научно-технической конференции «Порошковые и композиционные материалы, структура, свойства, технология получения» г. Новочеркасск, 2002 г.; ежегодных научных конференциях студентов и аспирантов ЮРГТУ (НПИ).

По теме диссертации опубликовано 8 работ, 2 из которых в центральных изданиях, 1 работа выполнена без соавторов.

## СТРУКТУРА И ОБЪЕМ РАБОТЫ

Работа состоит из введения, пяти глав, общих выводов, списка литературных источников и приложений. Изложена на 112 страницах машинописного текста, содержит 57 рисунков и 67 таблиц.

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

**Во введении** представлена оценка состояния решаемой проблемы, обоснована актуальность темы диссертационной работы и показана ее практическая значимость.

**Первая глава** посвящена обзору литературных данных по теме диссертации. Приведен анализ различных видов материалов на основе Fe-Al, применяемых в машиностроении. Указаны основные отличительные характеристики, особенности получения и условия эксплуатации материалов системы Fe-Al.

Рассмотрены области применения и оптимальные соотношения компонентов, а также способы получения компактных материалов Fe-Al. Показаны области применения сталей, легированных алюминием. Рассмотрено влияние снижения массы деталей автомобилей и других видов транспорта на топливную экономичность за счет применения в конструкции сплавов Fe-Al.

Приведен анализ существующих порошковых и композиционных материалов системы Fe-Al, способы их получения и области применения. При обзоре технологий получения порошковых материалов проведен анализ способов механохимической активации. Также рассмотрены различные методики консолидации порошковых материалов.

В результате сделаны следующие выводы:

1. Важным направлением является получение и использование порошковых конструкционных и антифрикционных материалов системы Fe-Al, призванных снизить массы деталей машин без уменьшения их эксплуатационной надежности.

2. Одной из перспективных технологий получения порошковых материалов с заданными эксплуатационными свойствами является механическая активация материала частиц порошка в процессе обработки в высокоэнергетических мельницах.

3. Для повышения формуемости шихты и улучшения срачивания частиц ПМ с участием алюминия применяется механохимическая активация в среде насыщенного водного раствора ортоборной кислоты. Введение  $H_2BO_3$  в качестве химического активатора позволяет повысить свойства материала на основе алюминия за счет покрытия его частиц плёнкой оксида бора, предотвращающей окисление и имеющей пониженную вязкость при температуре динамического горячего прессования (ДГП).

На основании вышеперечисленного, сформулированы цели и задачи исследования.

**Вторая глава** содержит описания технологий получения образцов, материалов, оборудования и методик, применяемых при исследованиях.

Рассмотрены методики обработки и смешивания компонентов шихт и консолидации ПКМ системы Fe-Al. Предложены способы шихтоприготовления, включающие совместную МХА порошков Fe-Al, как наиболее просто реализуемую. С целью снижения вероятности окисления частиц железа предложено проводить раздельную МХА Fe и Al. Изучено влияние активации при гидрохимической обработке компонентов шихт, а также легирование графитом искусственным специальным малозольным (ГИСМ) на свойства ПКМ. Консолидацию холоднопрессованных образцов проводили спеканием (СП), ДГП и гомогенизирующим отжигом (ГО) горячепрессованных формовок с сушкой образцов на различных этапах.

Описаны методы исследования структуры и механических свойств полученного материала, а также методы математического планирования и обработки результатов экспериментов.

**Третья глава** посвящена изучению процессов диспергирования шихт в процессе МХА и уплотнения их на различных этапах консолидации.

Выдвинута гипотеза о том, что в процессе МХА частицы порошка формируют агломераты с размером  $D_{ср}$ , разрушающиеся при ручной обработке шихты в ступе до размеров  $d_{ср}$ . Следует отметить, что режимы шихтоприготовления оказывают влияние на изменение размеров агломератов и частиц их составляющих (рис. 1).

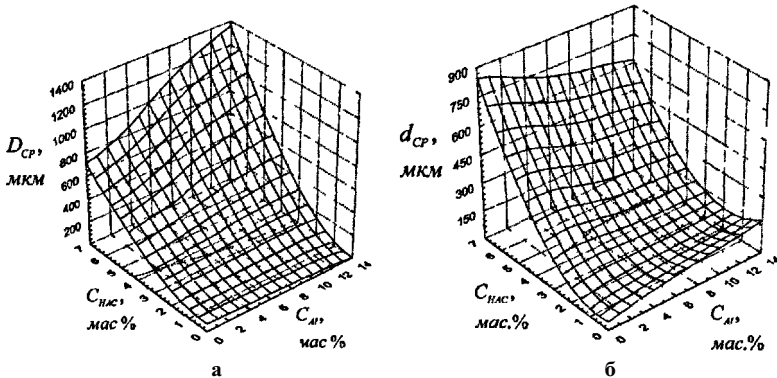


Рисунок 1. Зависимость среднего размера частиц «а» - до ( $D_{CP}$ , мкм) и «б» - после ( $d_{CP}$ , мкм) ручного размола в ступке от содержания  $C_A$  и  $C_{НАС}$

По результатам экспериментальных данных построена зависимость  $d_{CP}(D_{CP})$  (рис. 2), которая характеризует взаимное влияние размеров агломератов  $D_{CP}$  и частиц, их составляющих  $d_{CP}$ .

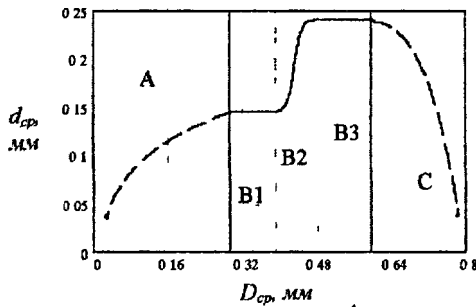


Рисунок 2. Зависимость  $d_{cp}(D_{cp})$

Как видно из рис. 2 зависимость  $d_{cp}(D_{cp})$  на участке «А» монотонно возрастает, что говорит о росте размеров и упрочнении частиц с размером  $d_{cp}$ ; на участке «В» наблюдается активизация агломерации, что характеризуется резким ростом размеров агломератов  $d_{cp}$ , распределение зависимости  $d_{cp}(D_{cp})$  в этой области подчиняется логистической функции вида:

$$d_{cp} = a + b / (1 + (D_{cp} / c)^n),$$

где:  $a=0,145$ ,  $b=0,095$ ,  $c=0,43$ ,  $n=56,21$  - параметры уравнения регрессии при коэффициенте корреляции  $\gamma = 1$  (сплошная линия); а на участке «С» монотонно убывает, что говорит о разупрочнении агломератов. Скачек размеров



агломератов  $d_{ср}$  на участке «В2», проявляющийся в увеличении схватывания частиц при агломерации, вызван активизацией агломерации и, как показано далее, приводит к резкому росту механических свойств ПКМ.

Для установления закономерностей взаимного влияния геометрических размеров частиц до и после их размола в ступке (рис. 5) введен геометрический параметр агломерации  $K_{плг} = \frac{D_{ср}}{d_{ср}}$ .

При исследовании влияния параметров шихтоприготовления на физико-механические свойства ПКМ на различных этапах консолидации установлено, что плотности ПКМ и формовок носят наследственный характер (рис. 3) Наибольшим значениям плотностей холоднопрессованных формовок, соответствуют повышенные значения плотностей спеченных, горячеделиформированных ПКМ и отожженного ГДПМ. Следует отметить, что максимальные плотности ПКМ ( $\rho_{дгп} = 6,5 \text{ г/см}^3$ ) наблюдаются при проведении консолидации ПКМ методами ДГП, что говорит о перспективности данной технологии при получении ПКМ системы Fe-Al на основе МХА шихт.

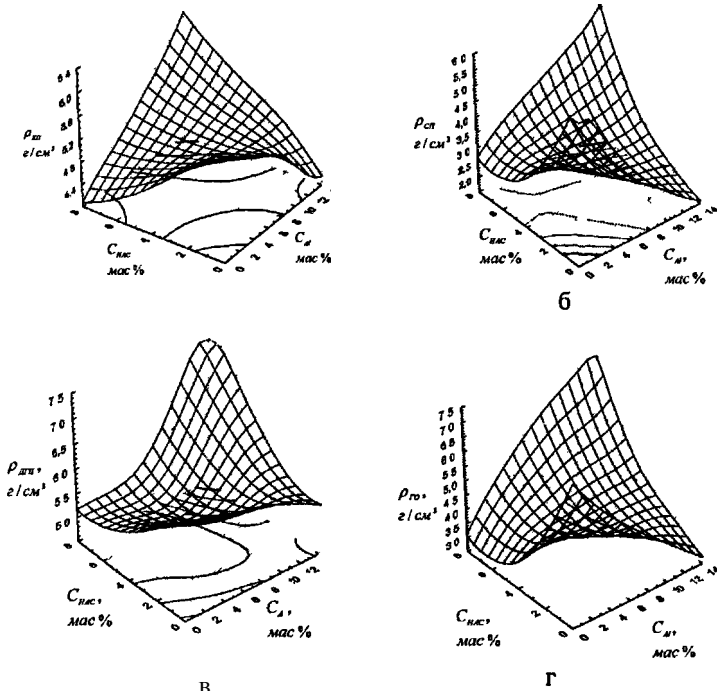


Рисунок 3. Зависимости  $\rho_{шт}(C_{Al}, C_{Fe})$ ,  $\rho_{сп}(C_{Al}, C_{Fe})$ ,  $\rho_{дгп}(C_{Al}, C_{Fe})$ ,  $\rho_{го}(C_{Al}, C_{Fe})$  - а, б, в, г соответственно.

При исследовании физико-механических свойств ПКМ, полученного предварительной МХА порошка Al в течение  $\tau_{МХА}^{Al}$  с последующим смешиванием с порошком Fe ( $\tau_{МХА}^{Al+Fe}$ ) и консолидацией ДПП установлено, что в областях значений  $\tau_{МХА}^{Al}$  и  $\tau_{МХА}^{Al+Fe}$ , обеспечивающих пониженные значения плотностей холоднопрессованных формовок наблюдаются наибольшие плотности ГДПМ ( $\rho_{ДПП} = 6,52 / \text{см}^3$  при  $\tau_{МХА}^{Al} = 1,8\text{ч}$ ,  $\tau_{МХА}^{Al+Fe} = 0,2\text{ч}$ ) (рис. 4). Согласно выдвинутой гипотезе, при данных параметрах шихтоприготовления (повышенное время предварительной МХА Al и пониженное время смешивания Al и Fe) обеспечивается оптимальное покрытие частиц алюминия защитными пленками оксидов бора, предотвращающими их окисление при нагреве в среде диссоциированного аммиака (ДА) и наименьшее взаимодействие частиц Fe с оксидами бора, ухудшающего восстановление железа в среде ДА.

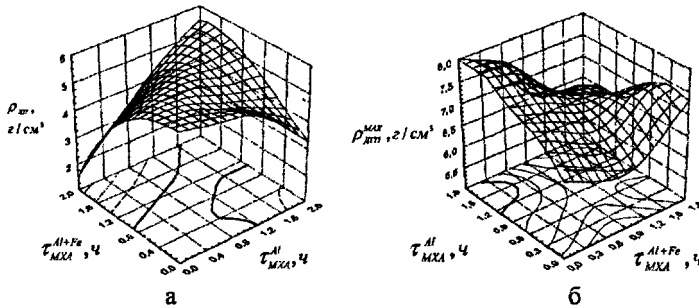


Рисунок 4. Зависимости  $\rho_{хп}(\tau_{МХА}^{Al}, \tau_{МХА}^{Al+Fe})$ ,  $\rho_{ДПП}(\tau_{МХА}^{Al}, \tau_{МХА}^{Al+Fe})$  а и б соответственно

В четвертой главе представлены результаты исследований механических свойств и структуры ПКМ на основе Fe-Al.

Установлено влияние гранулометрического состава шихты после МХА на механические свойства ГДПМ (рис. 5). Зависимость  $\tau_{ср}(D_{ср})$  носит экстремальный характер. Максимальные, для исследуемых областей, значения предела прочности ( $\tau_{ср} = 150 \text{ МПа}$ ) наблюдаются в зоне «В» при  $D_{ср} = 0,4..0,5 \text{ мм}$ . Такой характер изменения механических свойств можно объяснить активизацией агломерации при оптимальных технологических факторах шихтоприготовления, характеризуемой резким ростом размеров частиц  $d_{ср}$ , составляющих агломераты с размером  $D_{ср}$ , при оптимальном соотношении исходных компонентов шихты  $C_{нас} = 4..6 \text{ мас.}\%$  и  $C_{Al} = 6..8 \text{ мас.}\%$ .

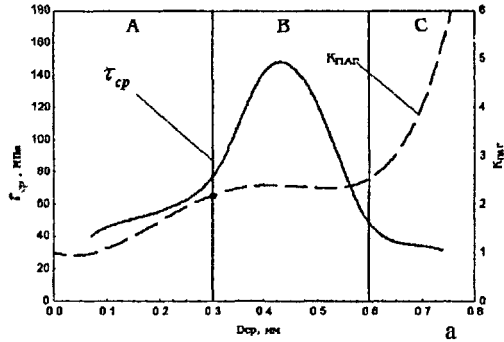


Рисунок 5. Зависимости  $\tau_{ср}(D_{ср})$  и  $K_{ПЛАГ}(D_{ср})$

При исследовании влияния параметров шихтоприготовления на механические свойства установлено, что зависимости  $\tau_{ср}(C_{Al}, C_{HAC})$  и  $HRB(C_{Al}, C_{HAC})$  также носят экстремальный характер, причем их максимум ( $\tau_{ср} = 150 \text{ МПа}$ ) наблюдается при оптимуме соотношения исходных компонентов  $C_{HAC} = 4..6 \text{ мас.}\%$  и  $C_{Al} = 6..8 \text{ мас.}\%$  (рис. 6). Можно сделать вывод о наследственном влиянии процессов МХА на механические свойства ГДПМ. При исследовании консолидации ПКМ, полученного предварительной МХА Al с последующим смешиванием с порошком Fe и горячим доуплотнением с приведенной работой  $w = 20..160 \text{ МДж/м}^3$  (рис 7), установлено что наилучшие свойства ( $\tau_{ср} = 120 \text{ МПа}$ ,  $HRB70$ ) наблюдаются при максимальном времени предварительной активации Al и минимальном времени смешивания Al с Fe, что подтверждает выдвинутую ранее гипотезу о формировании защитных пленок оксидов бора на поверхностях частиц Al, предотвращающих их окисление, и необходимости снижения времени взаимодействия ортоборной кислоты с порошком Fe для предотвращения формирования пленок, предотвращающих восстановление железа в среде ДА.

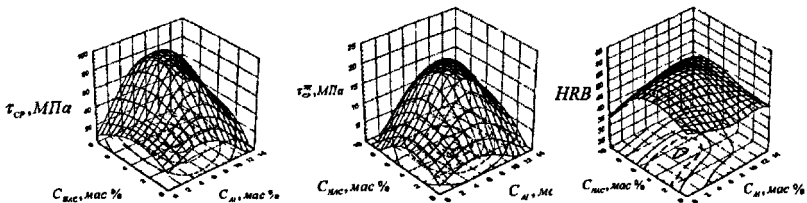


Рисунок 6. Зависимости  $\tau_{ср}(C_{Al}, C_{HAC})$ ,  $\tau_{ср}^{уд}(C_{Al}, C_{HAC})$ ,  $HRB(C_{Al}, C_{HAC})$

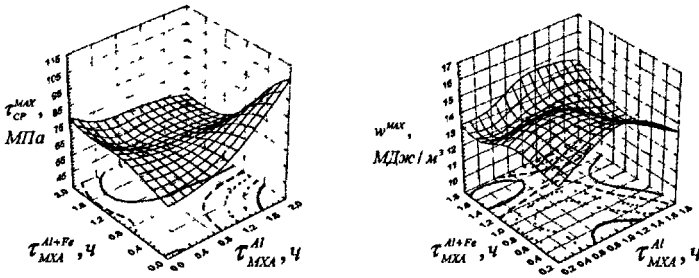


Рисунок 7. Зависимости  $\tau_{CP}^{MAX}(\tau_{MXA}^{Al}, \tau_{MXA}^{Al+Fe})$  и  $W^{MAX}(\tau_{MXA}^{Al}, \tau_{MXA}^{Al+Fe})$

Максимальные механические свойства ГДПМ достигаются при проведении ДГП с приведенной работой  $w = 140 \text{ МДж/м}^3$ . Снижение свойств при меньшей приведенной работе объясняется повышенной пористостью горячедоформированных формовок. Увеличение работы горячего доуплотнения формовок приводит к повышенному трещинообразованию и разрушению материала, также сопровождающихся снижением плотности.

При исследовании взаимного влияния параметров МХА, продолжительности предварительной МХА Al и содержания ортоборной кислоты на свойства ПКМ установлен экстремальный характер зависимостей  $\tau_{CP}(\tau_{MXA}^{Al}, C_{HAC})$  и  $\tau_{CP}^{VD}(\tau_{MXA}^{Al}, C_{HAC})$  (рис. 8). Повышенные механические свойства  $\tau_{CP} = 170 \text{ МПа}$  и  $\tau_{CP}^{VD} = 28 \text{ МПа} \cdot \text{см}^3 / \text{г}$  наблюдаются при  $\tau_{MXA}^{Al} = 1,5..2,0 \text{ ч}$  и  $C_{HAC} = 2,6..2,8 \text{ мас.}\%$ . Снижение механических свойств при увеличении содержания ортоборной кислоты и продолжительности предварительной МХА Al объясняется активизацией окислительных процессов и образованием неметаллических включений.

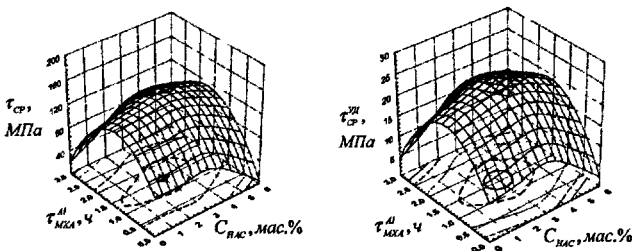


Рисунок 8. Зависимости  $\tau_{CP}(\tau_{MXA}^{Al}, C_{HAC})$  и  $\tau_{CP}^{VD}(\tau_{MXA}^{Al}, C_{HAC})$

В результате исследования влияния  $p_{XII} = 200..1000 \text{ МПа}$  и  $w = 98..182 \text{ МДж/м}^3$  при ДГП ( $t_H = 750^\circ \text{C}$ ,  $\tau_H = 10 \text{ с/мм}$ ) установлен экстремальный характер зависимости  $\tau_{CP}(w, p_{XII})$  (рис 9). Максимальные значения механических свойств  $\tau_{CP} = 260 \text{ МПа}$ ,  $\tau_{CP}^{VD} = 50 \text{ МПа} \cdot \text{см}^3 / \text{г}$  наблюдаются при  $p_{XII} = 600 \text{ МПа}$ ,  $w = 150 \text{ МДж/м}^3$ .

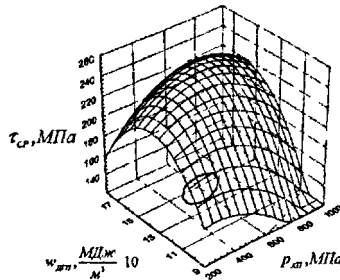


Рисунок 9. Зависимость  $\tau_{CP}(w_{ДП}, P_{ДП})$

Пятая глава посвящена обсуждению и реализации результатов исследований, даны практические рекомендации по промышленной реализации полученных в работе рекомендаций.

При исследовании шихтоприготовления установлено влияние технологических факторов МХА как на размеры агломератов  $D_{CP}$  и частиц их составляющих  $d_{CP}$ , так и на процессы уплотнения при холодном прессовании, а также свойства ПКМ Fe-Al. Повышенные свойства ГДПМ достигаются при оптимальных значениях  $C_{ПАС} = 4.6 \text{ мас.}\%$  и  $C_{Al} = 6.8 \text{ мас.}\%$ , когда наблюдаются пониженные плотности холоднопрессованных формовок ( $\rho_{ДП} = 4.9 \text{ г/см}^3$ ). Это можно объяснить тем, что механические свойства ПКМ определяются не только плотностью материала, но также и процессами агломерации, возникающими при проведении МХА шихт.

Установлено, что в момент достижения агломератами критического размера  $D = D_{KP} = 0.43 \text{ мм}$  (рис. 10), при котором наблюдается активизация агломерации, выражающаяся в резком увеличении размеров  $d_{CP}$ , предел прочности на срез достигает максимальных значений, что свидетельствует о наследственном влиянии процессов МХА на механические свойства ПКМ на основе Fe-Al. При этом зависимость  $K_{ПАГ}(D_{CP})$  стабилизируется, а значение достигает  $K_{ПАГ}^{-1} = c = 0.43$ , которое является параметром уравнения распределения  $d_{CP}(D_{CP})$  описываемого логистической функцией.

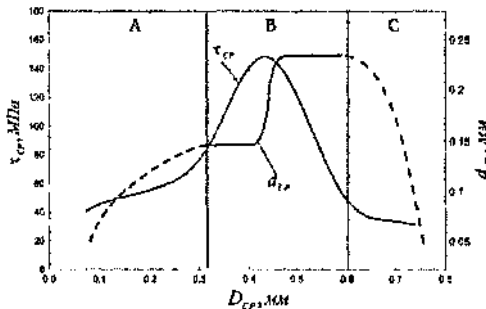


Рисунок 10. Зависимости  $d_{CP}(D_{CP})$  и  $\tau_{CP}(D_{CP})$

При проведении предварительной МХА порошка Al, последующей совместной механической обработки с порошком Fe и консолидации установлена зависимость плотности и свойств ГДПМ от плотности формовок. В областях значений  $\tau_{МХА}^{Al}$  и  $\tau_{МХА}^{Al+Fe}$ , обеспечивающих максимальные плотности формовок ( $\rho_{ХП} = 5,5 \text{ г/см}^3$ ) наблюдаются наименьшие плотности ГДПМ ( $\rho_{ДП} = 4,5 \text{ г/см}^3$ ). При  $\tau_{МХА}^{Al} = 1,84$  и  $\tau_{МХА}^{Al+Fe} = 0,24$  обеспечиваются пониженные  $\rho_{ХП} = 2,5 \text{ г/см}^3$  и максимальные значения  $\rho_{ДП} = 6,5 \text{ г/см}^3$ . При повышенных значениях  $\rho_{ДП}$  достигаются максимальные механические свойства ГДПМ. Увеличение продолжительности предварительной МХА алюминия  $\tau_{МХА}^{Al}$  более 1 ч приводит к активизации уплотнения при ДТП, характеризующейся пониженными значениями  $w_{ДП}^{MAX}$  (см. рис. 7).

При исследовании влияния параметров МХА ( $C_{НАС}$ ,  $\tau_{МХА}^{Al}$ ) на свойства ПКМ установлено, что при оптимальных параметрах ( $C_{НАС} = 3 \text{ мас.}\%$ ,  $\tau_{МХА}^{Al} = 1,54$ ), необходимых для достижения максимальных механических свойств ( $\tau_{СР} = 180 \text{ МПа}$ ), наблюдаются пониженные значения плотности ПКМ ( $\rho_{ДП} = 5,8 \text{ г/см}^3$ ). При этом подчеркивается значимость исследования удельного показателя прочности, который в данных областях значений достигает  $\tau_{СР}^{уд} = 28 \text{ МПа} \cdot \text{см}^3 / \text{г}$ .

Зависимости  $\rho_{ДП}(p_{ХП}, w_{ДП})$  и  $\tau_{СР}(p_{ХП}, w_{ДП})$  носят экстремальный характер. Увеличение  $w$  более оптимальных значений ( $w^{MAX} = 140..150 \text{ МДж/м}^3$ ) приводит к снижению как прочности  $\tau_{СР}$ , так и плотности  $\rho_{ДП}$ . При исследовании влияния  $p_{ХП}$  на свойства ГДПМ Fe-Al для оптимальной приведенной работы горячего доуплотнения ( $w_{ДП} = 140 \text{ МДж/м}^3$ ) установлено (рис. 11), что на этапе увеличения давления ( $p_{ХП} = 150..250 \text{ МПа}$ ) изменение  $\tau_{СР}$  зависит от плотности. Причем наибольшему её значению соответствуют максимальные свойства ( $\tau_{СР} = 255 \text{ МПа}$ ).

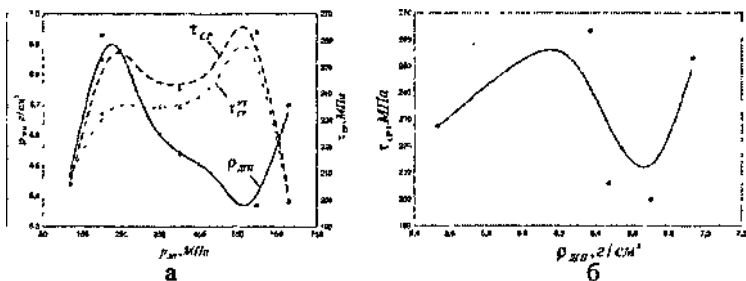
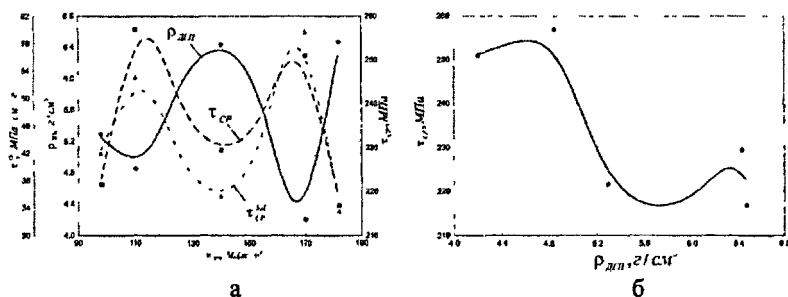


Рисунок 11. Зависимости  $\rho_{ДП}, \tau_{СР}, \tau_{СР}^{уд}(p_{ХП}), \tau_{СР}(\rho_{ДП})$  - а и б соответственно

Дальнейшее увеличение  $p_{\text{ХП}} = 250..600 \text{ МПа}$  приводит к снижению плотности ГДПМ за счет разрушения связей, образованных при МХА, и формирования новых при формировании. При этом наблюдается рост механических свойств. Максимум механические свойства достигают при  $p_{\text{ХП}} = 600 \text{ МПа}$  и наименьших плотностях ПКМ ( $\rho_{\text{ДП}} = 6,38 \text{ г/см}^3$ ), что подтверждает ранее выдвинутую гипотезу о значительном влиянии процессов агломерации при МХА на формирование физико-механических свойств, а также подчеркивает целесообразность исследования удельных механических характеристик ГДПМ системы Fe-Al.

В результате исследования влияния  $w$  ( $p_{\text{ХП}} = 400 \text{ МПа}$ ) на формирование физико-механических свойств ПКМ системы Fe-Al установлено (рис. 12), что зависимости  $\rho_{\text{ДП}}, \tau_{\text{СР}}, \tau_{\text{СР}}^{\text{УД}}(w_{\text{ДП}})$  носят неоднородный характер.



**Рисунок 12. Зависимости  $\rho_{\text{ДП}}, \tau_{\text{СР}}, \tau_{\text{СР}}^{\text{УД}}(w_{\text{ДП}}), \tau_{\text{СР}}(p_{\text{ДП}})$  - а и б соответственно**

При увеличении  $w = 90..110 \text{ МДж/м}^3$  происходит незначительное снижение плотности ГДПМ за счет разрушения непрочных агломератов, сформировавшихся при МХА, причем механические свойства растут за счет активизации процессов сращивания. При увеличении  $w = 110..140 \text{ МДж/м}^3$   $\rho_{\text{ДП}}$  достигает максимума ( $6,4 \text{ г/см}^3$ ), при этом наблюдается снижение механических свойств ( $\tau_{\text{СР}} = 220..230 \text{ МПа}$ ). Это явление в очередной раз подтверждает гипотезу о том, что на процессы формирования механических свойств большое влияние оказывают процессы, протекающие при МХА шихт. Наименьшие плотности ГДПМ ( $\rho_{\text{ДП}} = 4,4 \text{ г/см}^3$ ) при максимальных удельных механических свойствах ПКМ ( $\tau_{\text{СР}}^{\text{УД}} = 56..57 \text{ МПа} \cdot \text{г/см}^3$ ) наблюдаются при  $w = 160..170 \text{ МДж/м}^3$ , что подчеркивает целесообразность исследования удельных показателей прочности. При дальнейшем увеличении  $w$  происходит снижение свойств ГДПМ за счет протекания взаимоисключающих процессов разрушения связей, инициированных при агломерации в процессе МХА и формирования в материале новых связей.

На основании проведенных исследований сформулированы принципы формирования порошкового материала на основе МХА шихт Fe-Al. Частицы со

средним размером  $d_q$ , в процессе МХА в среде водного раствора ортоборной кислоты в высокоэнергетической мельнице САНД-1 формируют агломераты с размером  $d_{CP}$ , которые в свою очередь агломерируются до размеров  $D_{CP}$ . Обнаружено наследственное влияние активизации агломерации при оптимальных режимах МХА на характер изменения механических свойств. Определено оптимальное соотношение размеров агломератов  $D_{CP}$  и  $d_{CP}$  ( $K_{пар} = 2,33$ ), при котором достигаются максимальные механические свойства ПКМ.

Разработана оптимальная технология шихтоприготовления, включающая предварительную МХА порошка Al в насыщенном растворе ортоборной кислоты при повышенной продолжительности и ее смешивание с порошком Fe в течение минимального времени. При таких режимах шихтоприготовления достигается наилучшее покрытие частиц Al пленками оксида бора, предотвращающих окисление частиц Al в процессе нагрева в ДА. Пониженные продолжительности смешивания МХА Al с Fe не приводят к покрытию частиц порошка железа пленками оксидов бора, предотвращающих восстановление Fe при нагреве в диссоциированном аммиаке.

В результате исследований оптимизирована технология получения ГДПМ, включающая предварительную МХА Al ( $C_{Al} = 8\%$ ), в течение  $\tau_{Al} \approx 1,4$  ч в планетарной шаровой мельнице САНД-1 (соотношение масс шаров и шихты  $S = 10:1$ , диаметр шаров  $d_{ш} = 10$  мм, частота вращения  $290$  мин $^{-1}$ ) при содержании  $C_{нас} = 2,8\%$  мас.; механическую обработку смеси порошков Fe и Al в планетарной мельнице ( $S = 1:1$ ,  $\tau_{МХА}^{Al+Fe} = 0,2$  ч); холодное прессование  $p = 680$  МПа, нагрев в среде диссоциированного аммиака ( $\tau_H = 10$  с/мм) при температуре  $t_H = 750$  °С и ДГП с  $w = 150$  МДж/м $^3$ , позволяющая получить материал с  $\tau_{CP} = 240$  МПа и повышенной удельной прочностью ( $\tau_{CP}^{уд} = 32..35$  МПа·см $^3$ /г)

Разработаны рекомендации для промышленного изготовления внутренней втулки опоры балансира автоприцепа КамАЗ, которая прошла эксплуатационные испытания на ОАО «Автоприцеп КамАЗ», (г. Ставрополь), о чем свидетельствует акт испытания.

## ОБЩИЕ ВЫВОДЫ

1. Сформулированы принципы формирования порошкового материала на основе МХА шихт Fe-Al: частицы со средним размером  $d_q$  в процессе МХА в среде водного раствора ортоборной кислоты формируют агломераты с размером  $d_{CP}$ , которые в свою очередь агломерируются до размеров  $D_{CP}$ .

2. Определено влияние процессов, протекающих при размоле и механохимической активации исходных компонентов шихты на основе Fe-Al. Обнаружено наследственное влияние активизации агломерации при оптимальных режимах МХА на характер изменения механических свойств. Установлено, что максимальные механические свойства ПКМ достигаются при активизации агломерации, характеризующейся резким увеличением размеров



$d_{cp}$  агломератов, которое наблюдается при  $K_{пир} = 2,33$ . Следует отметить, что  $K_{пир}^{-1} = c = 0,43$  является параметром уравнения распределения  $d_{cp}(D_{cp})$ , описываемого логистической функцией вида  $d_{cp} = a + b / (1 + (D_{cp} / c)^n)$ .

3. Сформулирована гипотеза о взаимодействии пленки оксида алюминия  $Al_2O_3$ , покрывающей частицы порошка и имеющей повышенную температуру плавления, с водным раствором ортоборной кислоты, приводящего к образованию композиционных частиц, плакированных оксидами бора  $B_2O_5$ , и боридами  $Al_2B_2O$ ,  $AlB_{12}$ ,  $AlBO_3$ , предотвращающих окисление частиц алюминия в процессе нагрева. Эти процессы формирования защитных пленок имеют место только при проведении МХА и не наблюдаются при гидрохимической обработке порошка Al в водном растворе ортоборной кислоты.

4. Показано, что предварительная МХА порошка Al в насыщенном растворе ортоборной кислоты при повышенной продолжительности и ее смешивание с порошком Fe в течение минимального времени в результате консолидации приводят к формированию ГДПМ с повышенными механическими свойствами. Установлено, что при таких режимах шихтоприготовления достигается наилучшее покрытие частиц Al пленками оксида бора, предотвращающей окисление частиц Al в процессе нагрева в ДА. Следует отметить, что пониженные значения продолжительности смешивания МХА Al с Fe не приводят к покрытию частиц порошка железа пленками оксидов бора.

5. Обнаружено явление локализации жидкофазного алюминия в замкнутых оксидных и боридных оболочках, подтверждаемого отсутствием растекания материала при нагреве выше температур плавления и отсутствием кристаллизовавшегося алюминия в межчастичном пространстве основы Fe-Al сплава.

6. Определены оптимальные технологические факторы получения порошкового конструкционного материала на основе Fe-Al с заданными свойствами и разработаны рекомендации по промышленному использованию результатов исследований.

7. В результате проведенных исследований методами многокритериальной оптимизации оптимизированы все этапы технологии получения ГДПМ на основе предварительной МХА шихты Al с последующей совместной обработкой порошков Fe и Al, включающей предварительную механохимическую активацию Al ( $C_{Al} = 8\%$ ), в течение  $\tau_{Al} = 1,4$  ч в планетарной шаровой мельнице САНД-1 (соотношение масс шаров и шихты  $S = 10:1$ , диаметр шаров  $d_{ш} = 10$  мм, частота вращения  $290$  мин<sup>-1</sup>) при содержании  $C_{нас} = 2,8\%$  мас.; механическую обработку смеси порошков Fe и Al в планетарной мельнице ( $S = 1:1$ ,  $\tau_{МХА}^{Al+Fe} = 0,2$  ч); формование давлением  $p = 680$  МПа, нагрев в среде ДА ( $\tau_H = 10$  с/мм) при  $t_H = 750$  °С и ДГП ( $w = 140$  МДж/м<sup>3</sup>), позволяющая получить материал с  $\tau_{cp} = 240$  МПа и повышенной удельной прочностью ( $\tau_{cp}^{уд} = 32..35$  МПа·см<sup>3</sup>/г).

**Список печатных работ:**

1 Шероховатость поверхности инфильтрованных медью порошковых материалов на основе железа / Ю.Г.Дорофеев, С.Н.Сергеенко, А.В.Ганшин, В.В.Левченко, С.Ю.Чернокнижников // Порошковые и композиционные материалы. Структура, свойства, технология: Сб. науч. тр./ Юж.-Рос. гос. техн. ун-т. - Новочеркасск: ЮРГТУ, 2001. -С. 42-45.

2 Анализ качества прессового соединения "порошковый материал — компактная сталь" / Ю.Г.Дорофеев, Д.А.Волхонская, А.В.Бабец, В.И.Мирошников, С.Ю.Чернокнижников // Теория и практика изготовления порошковых и композиционных материалов и изделий: Сб. науч. тр. / Юж.-Рос. гос. техн. ун-т.- Новочеркасск: ЮРГТУ, 2002. -С. 64-68.

3 Особенности формирования порошковых материалов Fe-Al / Ю.Г.Дорофеев, С.Н.Сергеенко, С.Ю.Чернокнижников // Порошковые и композиционные материалы, структуры, свойства, технологии получения: Материалы Междунар. науч.-техн. конф., 16-20 сент. 2002 г., г. Новочеркасск / Юж.-Рос. гос. техн. ун-т (НПИ). - Новочеркасск: ЮРГТУ (НПИ), 2002.-С. 82-84.

4 Особенности процессов уплотнения-разуплотнения при спекании и ДГП порошковых материалов Fe-Al / Ю.Г.Дорофеев, С.Н.Сергеенко, Д.А.Волхонская, К.Е.Ананян, С.Ю.Чернокнижников // Теория и практика изготовления порошковых и композиционных материалов и изделий: Сб. науч. тр. / Юж. Рос. гос. техн. ун-т. - Новочеркасск: ЮРГТУ, 2002. - С. 53-60.

5 Особенности процессов формирования механических свойств порошковых материалов Fe—Al / С.Ю.Чернокнижников // Материалы 52-й науч.-техн. конф. студ. и асп. ЮРГТУ (НПИ) / Юж.-Рос. гос. техн. ун-т (ПНИ). - Новочеркасск: Набл, 2003. -С. 114-115.

6 Особенности формирования горячедеформированных порошковых материалов Fe-Al / Ю.Г.Дорофеев, С.Н.Сергеенко, С.Ю.Чернокнижников // Фундаментальные проблемы металлургии: Сб. материалов Третьей межвуз. науч.-техн. конф. // Вестник Урал. гос. техн. ун-т (УПИ). - Екатеринбург, 2003. - С. 121-123.

7 Особенности механохимической активации и консолидации порошковой системы Fe-Al/ Ю.Г.Дорофеев, С.Н.Сергеенко, С.Ю.Чернокнижников // Физика и химия обработки материалов. - 2004. - № 1 . -С. 62-65.

8 Особенности процессов формирования механических свойств порошковых материалов Fe-Al/ Ю.Г.Дорофеев, С.Н.Сергеенко, Н.В.Бабец, С.Ю.Чернокнижников // Известия высших учебных заведений северо-кавказский регион. Порошковая металлургия на рубеже веков / Технические науки 2004,-приложение №8. -с.41-44.

**Чернокнижников Сергей Юрьевич**

**МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ  
МЕХАНОХИМИЧЕСКИ АКТИВИРОВАННЫХ  
Порошковых шихт Fe-Al**

Автореферат

Подписано в печать 15.11.2004.

Формат 60x84  $\frac{1}{16}$ . Бумага офсетная. Печать офсетная.  
Печ. л. 1,0. Уч.-изд. л. 1,19. Тираж 100 экз. Заказ 1365.

Типография ЮРГТУ (НПИ)  
346428, г. Новочеркасск, ул. Просвещения, 132  
Тел., факс (863-52) 5-53-03  
E-mail: [typographv@novoch.ru](mailto:typographv@novoch.ru)

№ 24167