На правах рукописи

Денисов Павел Юрьевич

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ СПЛАВОВ АЛЮМИНИЯ С МАТЕРИАЛОМ ПРЕСС-ФОРМ И ФУНКЦИОНАЛЬНЫМИ ПОКРЫТИЯМИ

Специальность 05.02.01 –
Материаловедение (машиностроение)

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Тюмень – 2005

Работа выполнена на кафедре материаловедения и технологии конструкционных материалов Государственного образовательного учреждения высшего профессионального образования "Тюменский государственный нефтегазовый университет" (ТюмГНГУ).

Научный руководитель:	доктор технических наук, профессор Ковенский Илья Моисеевич
Научный консультант:	кандидат технических наук, доцент Моргун Игорь Данилович
Официальные оппоненты:	заслуженный деятель науки и техники РФ, доктор технических наук, профессор Грачев Сергей Владимирович
	кандидат технических наук, доцент Школенко Анатолий Павлович
Ведущая организация:	ОАО "Тюменские моторостроители"

Защита состоится " 23 " декабря 2005 года в $15^{\underline{30}}$ часов на заседании диссертационного совета К 212.273.02 при ТюмГНГУ по адресу: 625000, г. Тюмень, ул. Володарского, 38, а. 219.

Тел/факс: (3452) 25-08-52.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ТюмГНГУ.

Автореферат разослан " ___ " ноября 2005 года.

Ученый секретарь
диссертационного совета И.А. Венедиктова

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. В машиностроительной промышленности метод литья под давлением получил самое широкое распространение для изготовления отливок из цветных сплавов в связи с существенными преимуществами перед другими специальными видами литья.

При изготовлении отливок одной из проблем является обеспечение длительной работоспособности пресс-форм. Их стойкость снижается в первую очередь за счет термической усталости, которая приводит к образованию сетки разгара. В то же время при литье сплавов на основе алюминия основными факторами выхода из строя пресс-форм являются гидродинамический износ и пригар (приваривание сплава к рабочей поверхности формы с последующим отрывом вместе с частью основного металла при извлечении отливки). Для повышения стойкости пресс-форм используют различные технологические мероприятия: применяют теплостойкие стали и сплавы, объемную упрочняющую и химико-термическую обработку (азотирование, цианирование, фосфатирование, сульфатирование, алитирование, хромирование), а также нанесение покрытий. Тем не менее, существенного прироста стойкости пресс-форм известные методы не приносят. Поэтому необходимо обратиться к детальному изучению механизма взаимодействия жидких сплавов с рабочими поверхностями форм, к выработке критериев оценки материалов, инертных по отношению к расплавам. В этом отношении наиболее обещающими могут оказаться функциональные металлические и композиционные покрытия.

Цель диссертационной работы: установить механизм взаимодействия сплавов алюминия с материалом пресс-форм для литья под давлением, выявить причины образования пригара (приваривания сплава), определить оптимальные материалы и покрытия, позволяющие повысить стойкость пресс-форм.

Для осуществления цели поставлены следующие задачи:

- исследовать структуру и свойства материала пресс-форм, отбракованных по причине пригара, определить условия его образования и причины разрушения пресс-форм;

- исследовать взаимодействие с расплавом экспериментальных образцов из материала пресс-форм, обработанных по традиционной технологии и с различными функциональными покрытиями;
- установить оптимальные материалы и способы нанесения функциональных покрытий, имеющих наибольшую стойкость к жидким сплавам;
- разработать методику оценки адгезионных характеристик расплавов и прочности сцепления покрытий.

Научная новизна исследований:

- установлено, что при контакте жидкого сплава Al-Si с материалом пресс-формы (сталь 4Х5МФС) встречная диффузия алюминия и железа приводит к образованию подповерхностного слоя микропор;
- установлено, что явление пригара обусловлено многократным воздействием расплава, при котором образуются растущие от матрицы в расплав кристаллы алюминидов и алюмосилицидов железа, изменяющие геометрию поверхности пресс-формы;
- установлено, что разрушение пресс-форм при извлечении отливки происходит из-за появления подслоя микропор в местах образования пригара и облегчения вследствие этого локального "вырыва" материала;
- установлено, что существенное уменьшение адгезии расплава Al-Si с поверхностью пресс-форм достигается при использовании функциональных покрытий из вольфрама и молибдена и тугоплавкого оксида циркония (ZrO_2);
- установлено, что тепловая обработка керамических и металлокерамических покрытий уменьшает их пористость, увеличивает микротвердость и прочность сцепления с основой.

Практическая значимость результатов исследования.

1. Предложены составы и режимы нанесения функциональных керамических и металлокерамических покрытий на основе ZrO_2, позволяющие существенно уменьшить воздействие расплавов на поверхность пресс-формы и повысить их стойкость.

2. Предложен метод повышения прочности сцепления и уменьшения пористости керамических и металлокерамических покрытий путем высокотемпературной тепловой обработки.

3. Разработаны и запатентованы устройства для определения прочности сцепления покрытий с основой и оценки адгезионных характеристик расплавов.

Результаты исследования внедрены на Тюменском заводе автотракторного электрооборудования "ТАТЭ" при изготовлении пресс-форм для литья под давлением деталей из алюминиевого сплава марки АК9. Наибольший прирост стойкости пресс-форм получили при использовании керамических покрытий на основе диоксида циркония ZrO_2, стабилизированного оксидом иттрия Y_2O_3, наносимых газотермическим напылением.

Созданные в рамках диссертационной работы приспособления (патент РФ 43368) применяются в научно-исследовательском институте надежности и безопасности материалов и конструкций (НИИ НБМК) для определения прочности сцепления металлических покрытий и адгезионных характеристик затвердевших расплавов.

Полученные данные использованы в учебном процессе при разработке курсов лабораторных практикумов для студентов специальности "Материаловедение в машиностроении".

Апробация работы. Основные положения диссертационной работы докладывались и обсуждались на региональных научно-технических конференциях "Новые материалы и технологии в машиностроении" (Тюмень: ТюмГНГУ, 2001, 2002, 2003 и 2005 гг.); "IV Уральская школа-семинар металловедов-молодых ученых, посвященная 130-летию со дня рождения С.С. Штейнберга" (Екатеринбург: УГТУ-УПИ, 2002г.); "XVII Уральская школа металловедов-термистов. Актуальные проблемы физического металловедения сталей и сплавов" (Киров: ВятГУ, 2004г.); III международная научно-техническая конференция "Новые материалы, неразрушающий контроль и наукоемкие технологии в машиностроении" (Тюмень: ТюмГНГУ, 2005г.).

Публикации. По теме диссертации опубликовано 10 печатных работ, в том числе 3 патента РФ.

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, 4 глав, общих выводов, библиографического списка и приложения, содержащего акт о внедрении результатов работы.

Работа выполнена при поддержке грантов Министерства образования и науки Российской Федерации и Губернатора Тюменской области.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении кратко описано состояние вопроса, обоснованы актуальность и направление исследований.

В первой главе приведен анализ литературных данных об основных причинах образования дефектов в процессе эксплуатации, приводящих к выходу из строя пресс-формы для литья под давлением. Рассмотрена природа и многофакторность физико-химических процессов, происходящих на поверхности инструмента при взаимодействии с жидким алюминием. Приведены данные по основным материалам и технологиям, применяемые в настоящее время для подготовки рабочих поверхностей пресс-форм.

Особое внимание уделено анализу диаграмм состояния двойных металлических систем с позиции выбора материалов пресс-форм, обладающих наименьшей склонностью к взаимодействию с расплавом алюминия. Отмечена эффективность нанесения функциональных покрытий на рабочие поверхности формообразующего инструмента с целью повышения его работоспособности. Для газотермических покрытий рассмотрены способы повышения таких характеристик как прочность сцепления с основой и плотность.

На основе анализа сформулированы цель и задачи исследований.

Во второй главе изложены методика исследований и выбор материалов.

В качестве базового материала использовали наиболее распространенную для изготовления пресс-форм для литья под давлением алюминиевых сплавов сталь 4Х5МФС. Поверхность образцов в виде пластин размером 100×50×6 мм очищали, подвергали струйно-абразивной обработке электрокорундом до шероховатости не менее Rz 40-80 мкм, далее методом плазменного напыления в среде аргона наносили покрытия. Исходя из условий минимальной взаимной растворимости материала покрытия и алюминия, выбраны вольфрамовые и молибденовые покрытия,

а также керамические двух видов: из двуокиси циркония (ZrO_2), стабилизированного оксидом иттрия (Y_2O_3), с подслоем из сплава ПНК20Х20Ю13И и из порошкового твердого сплава ВК15 с подслоем из сплава ПН85Ю15.

Выход из строя пресс-формы по причине приваривания сплава к поверхности инструмента представляет собой сложное явление, включающее, в частности, диффузию и химическое взаимодействие компонентов расплава с материалом формообразующей матрицы. На макро уровне эти процессы обычно характеризуются величиной адгезии расплава к материалу пресс-формы. Оценку адгезии проводили по методу растекания капли. Для этого 8 - 10 г жидкого сплава марки АК9 помещали на предварительно нагретую поверхность образца, фотографировали в жидком и твердом состояниях, определяли краевой угол смачивания φ и рассчитывали величину адгезии расплава к поверхности W_a по формуле:

$$W_a = \sigma(1 + \cos\varphi),$$

где σ – поверхностное натяжение на границе расплава с газом, которое принимали равным 775 МДж/м^2 при 1000 К.

Для определения прочности сцепления затвердевшего расплава с подложкой разработано и запатентовано устройство (патент РФ 43368), включающее подложку, установленную на ней камеру для заполнения испытуемым материалом (расплавом) и приспособление для скрепления нагружающего устройства с затвердевшим расплавом.

В модельном эксперименте использовали пластины из стали 4Х5МФС с различными покрытиями. Их выдерживали 1, 3, 5 и 10 часов в расплаве АК9 при температуре 1000 К с последующим охлаждением на воздухе.

Анализ микроструктуры выполняли на поперечных и косых микрошлифах при помощи металлографического микроскопа МЕТАМ ЛВ-31 при увеличениях до 1000 крат. Микротвердость покрытий, переходных зон и основного металла определяли на приборе ПМТ-3М при нагрузках на индентор Виккерса до 1,962 Н по методу восстановленного отпечатка, используя стандартную методику по ГОСТ 9450-76.

Рентгеноструктурные исследования проводили на дифрактометре ДРОН-2,0 в $Fe_{K\alpha}$-излучении.

Для определения прочности сцепления функциональных покрытий с подложкой был разработан способ и сконструировано устройство (получено положительное решение на патент РФ), в котором прочность сцепления покрытия с подложкой определяют отрывом от покрытия штифта, вставленного в коническое отверстие матрицы заподлицо с рабочей поверхностью матрицы. При этом реализуется схема испытания на "чистый отрыв" без заметных изгибающих и срезающих составляющих.

Третья глава посвящена изучению причин разрушения материала пресс-формы для литья под давлением алюминиевого сплава.

Исследовали детали пресс-формы, которые были отбракованы вследствие смятия кромок, а также вследствие образования термических трещин и пригара сплава. Среднестатистическая наработка пресс-форм составила 1500 циклов теплосмен. Промышленная технология предусматривала использование для изготовления деталей сталь марки 4Х5МФС с термоулучшением (закалка с температуры 1000-1020°С, высокий отпуск на 560°С).

При микроструктурном исследовании деталей пресс-формы на поверхности угловых частей вкладышей, омываемых жидким металлом, обнаружено смятие кромок и пригар алюминиевого сплава. Приваривание обнаружено также и на плоской поверхности в месте удара струи расплава (рис. 1). Между налипшим алюминием и материалом инструмента обнаружен диффузионный слой (рис. 2).

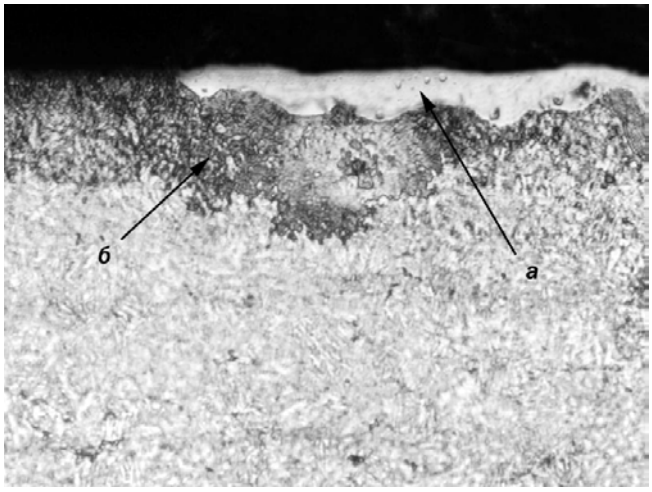

Рис. 1. Пригар алюминия на плоскую поверхность пресс-формы, увеличение × 100

а – пригар алюминиевого сплава;

б – диффузионный слой.

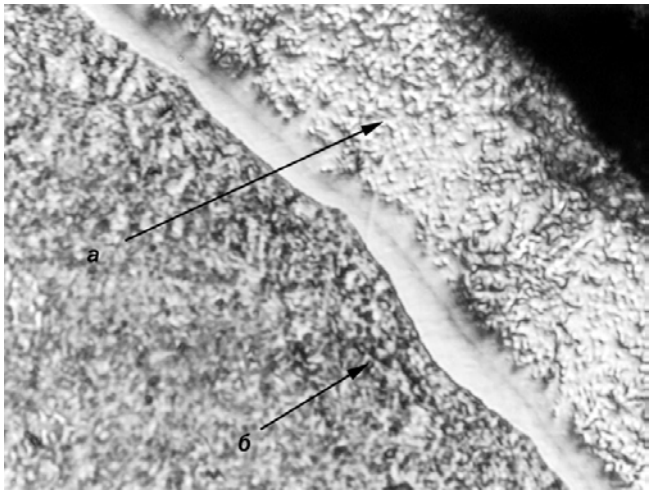

Рис. 2. Переходный слой между налипшим алюминием и материалом пресс-формы, увеличение × 500

а – алюминиевый сплав;

б – диффузионный слой.

По результатам измерения микротвердости, анализа микроструктуры и рентгеноструктурного анализа установлено, что переходный слой представляет собой твердый раствор Al в α-Fe с интерметаллидами $FeAl_3$, Fe_2Al_5 и сложным интерметаллидом Al_4Si_2Fe, образование которого связано, очевидно, с присутствием в расплаве Si. Игольчатые кристаллы интерметаллидов обнаружены также на рабочей поверхности пресс-форм в местах пригара расплава (рис. 3).

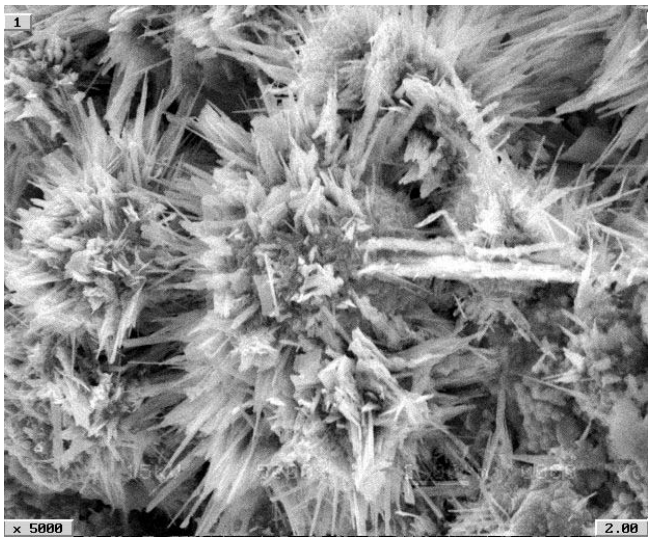

Рис. 3. Игольчатые кристаллы интерметаллидов на рабочей поверхности пресс-форм, увеличение × 5000

На рисунке 4 показана микроструктура переходной зоны контакта образца из стали 4Х5МФС с затвердевшим сплавом. Сравнивая данные рентгеноструктурного анализа со значениям микротвердости отдельных элементов структуры, можно предположить, что переходная зона включает

тонкий (не более 10 мкм) слой твердого раствора Al в α-Fe с твердостью более высокой, чем основной металл (соответственно 460 и 170 МПа), затем следует слой алюминидов железа с твердостью 870 - 900 МПа, имеющий толщину 150 - 180 мкм.

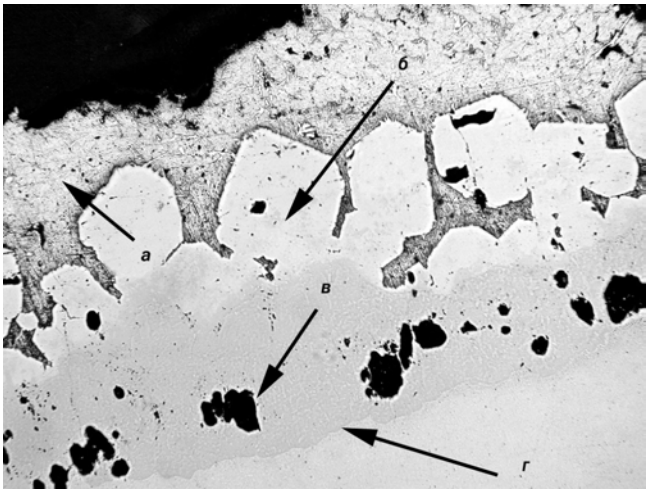

Рис. 4. Структура переходной зоны контакта стали с закристаллизовавшимся алюминиевым сплавом, увеличение × 500

а – сплав;

б – область образования интерметаллидов;

в – подслой микропор;

г – диффузионный слой.

В структуре переходного слоя хорошо заметны поры размером от 5 до 50 мкм, располагающиеся между слоями твердого раствора Al в α-Fe и алюминидов. Появление пористости обусловлено эффектами Киркендалла и Френкеля: когда вследствие высокой диффузионной подвижности атомов Al в решетке α-Fe, межфазная граница смещается в сторону медленно диффундирующего Fe (коэффициент диффузии Al в Fe на 7 порядков выше, чем Fe в Al), сверхравновесные вакансии скапливаются позади фронта быстро диффундирующего элемента, приводя к образованию пор.

С помощью термодинамического анализа рассмотрены условия зарождения полостей вследствие коагуляции вакансий и пластической деформации при наличии неметаллических включений, а также оценены размеры жизнеспособного зародыша. Показано, что образование пор, связано с зарождением полостей критических размеров вблизи интерметаллидов $FeAl_3$ и Fe_2Al_5, обладающих меньшей пластичностью по сравнению с твердым раствором алюминия в α-Fe.

Полученные экспериментальные данные и термодинамический расчет позволяет считать, что образование пригара является результатом

интенсивного диффузионного и химического взаимодействия компонентов расплава (Al и Si) с материалом пресс-формы. Разность скоростей диффузии алюминия и железа приводит к повышению концентрации вакансий, их слиянию и образованию слоя микропор под поверхностью стальной пресс-формы. Наличие такого слоя под пригаром является основной причиной разрушения стальных пресс-форм при извлечении отливок.

Четвертая глава посвящена разработке способа повышения эксплуатационной стойкости пресс-форм для литья под давлением алюминиевых сплавов.

Уменьшение взаимодействия расплава с формой возможно при использовании материалов с минимальной взаимной растворимостью с Al в твердом состоянии и отсутствия низкоплавких эвтектик. В качестве защитных покрытий поверхности пресс-формы выбраны вольфрамовые и молибденовые покрытия, а также керамические ZrO_2–Y_2O_3 и ВК15.

Результаты эксперимента по определению адгезионных характеристик расплава с поверхностями различной подготовки (рис. 5) показали, что наибольшую адгезию (364 МДж/м^2) сплавы Al - Si проявляют к "чистым" поверхностям образцов без предварительного подогрева. Нанесение смазки уменьшает адгезию до 287 МДж/м^2. Значительно меньше адгезия расплава к вольфрамовым и молибденовым покрытиям и, особенно, к керамическим покрытиям ZrO_2–Y_2O_3 и ВК15 (до 275, 217, 101 и 147 МДж/м^2 соответственно). Повышение температуры образцов до 473 и 673 К приводит к понижению адгезии за счет уменьшения вязкости расплава. При нагреве образца до 1000 К адгезия заметно увеличивается. Это связано с тем, что в системах с химическим взаимодействием компонентов (для систем Al - Me в интервале температур ≈ 1000 - 1300 К) химические реакции имеют активационную природу на границе раздела конденсированных фаз, и поэтому с увеличением температуры скорость реакций возрастает.

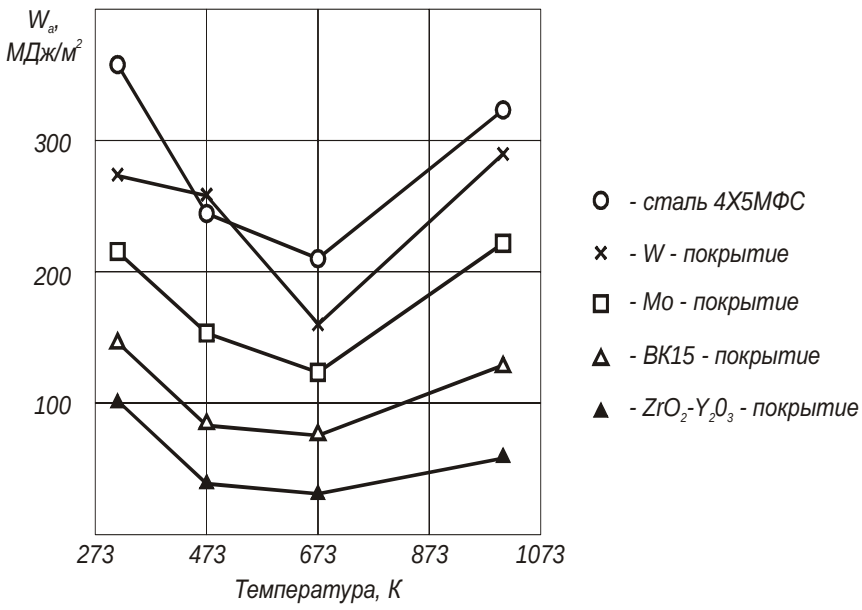

Рис. 5. Влияние температуры материала на величину адгезии сплава АК9 к поверхностям различной подготовки

В результате металлографических исследований установлено, что характер взаимодействия расплава Al - Si с молибденовым и вольфрамовым покрытиями отличается от контакта со сталью 4Х5МФС и обусловлен особенностями систем Al - Mo и Al - W. В частности, контраст от образования твердого раствора Al в Mo, как это было на стали, на микрофотографиях не наблюдается (рис. 6), межфазная граница "покрытие – сплав" четкая. По нормали к межфазной границе в сторону расплава вытянуты столбчатые кристаллы длиной до 300 мкм, твердость которых составляет 600 - 750 МПа. Значения микротвердости (750 МПа) и анализ диаграмм состояния позволяют предположить, что кристаллы состоят из промежуточных фаз, имеющих минимальную концентрацию молибдена (скорее всего, это инконгруэнтно плавящееся соединение $Al_{12}Mo$, образующееся по перитектической реакции). Пористость зоны столбчатых кристаллов более высокая, чем затвердевшего сплава Al - Si. По-видимому, это связано с газовыделениями из покрытия, хотя влияние эффектов Киркендалла и Френкеля нельзя исключить и в этом случае. В структуре переходного слоя (рис. 6) отчетливо выявляется зона твердого раствора Al в α-Fe в той части шлифа, где покрытие отсутствует.

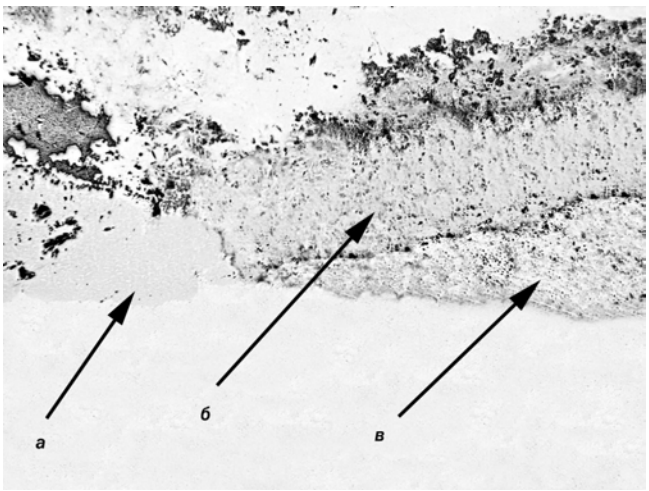

Рис. 6. Структура переходной зоны контакта закристаллизовавшегося сплава АК9 с молибденовым покрытием, увеличение × 200

а – зона твердого раствора;

б – столбчатые кристаллы;

в – покрытие.

Наилучшие результаты получены для керамических ZrO_2-Y_2O_3 – покрытий.

Микроструктурный анализ образцов поперечных шлифов, выдержанных в расплаве АК9 (рис. 7), не выявил наличия диффузионных слоев и признаков химического взаимодействия материалов расплава и покрытия. Микротвердость поверхностного слоя сплава одинаковая по всему объему (85 - 100 МПа), что указывает на отсутствие упрочняющих фаз в переходной зоне. При рентгеноструктурном анализе интерметаллидные фазы в переходной зоне также не обнаружены.

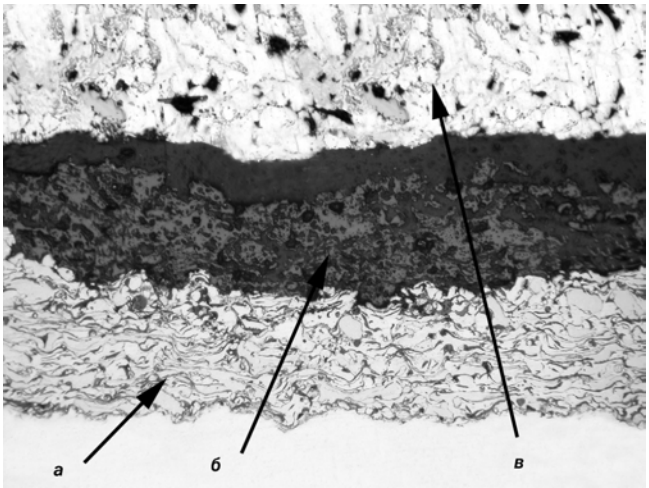

Рис. 7. Взаимодействие расплава АК9 с керамическим покрытием, увеличение × 200

а – подслой;

б – керамическое покрытие;

в – алюминиевый сплав.

Эксперименты показали, что тепловая обработка газотермических покрытий после их нанесения обеспечивает дополнительное повышение плотности и прочность сцепления покрытия с основой на 25 и 15% соответственно.

ВЫВОДЫ ПО РАБОТЕ

1. Образование пригара на поверхности пресс-формы в процессе заливки и кристаллизации сплавов Al-Si является результатом многократного воздействия расплава и образования при этом твердых растворов алюминия и кремния в легированном феррите, алюминидов и алюмосилицидов железа, кристаллы которых изменяют геометрию рабочей поверхности.

2. При контакте жидкого сплава с поверхностью пресс-формы встречная диффузия алюминия и железа приводит к повышению концентрации вакансий, последующему их слиянию и образованию подповерхностного слоя микропор.

3. Разрушение пресс-форм при извлечении отливки происходит из-за появления подслоя микропор в местах образования пригара и снижения вследствие этого конструктивной прочности пресс-формы.

4. Наиболее инертными из исследованных материалов по отношению к жидким сплавам алюминия являются керамические покрытия на основе диоксида циркония (ZrO_2).

5. Апробация вкладышей с металлокерамическими покрытиями на основе диоксида циркония, стабилизированного оксидом иттрия, позволила увеличить стойкость пресс-форм в 2,8 раза при литье под давлением деталей из сплава АК9.

Основное содержание диссертации изложено в работах:

1. Ковенский И.М. Влияние режимов отжига на износостойкость металлических покрытий / И.М. Ковенский, Н.Л. Венедиктов, П.Ю. Денисов, И.Д. Моргун, В.И. Плеханов // Природные и техногенные системы в нефтегазовой отрасли: Материалы рег. н.-т. конф. / Тюмен. гос. нефтегаз. ун-т. – Тюмень, 2001. – С. 174-177.

2. Ковенский И.М. Исследование условий работы пресс-форм для литья под давлением / И.М. Ковенский, И.Д. Моргун, П.Ю. Денисов, А.И. Моргун // Новые материалы и технологии в машиностроении: Материалы рег. н.-т. конф. / Тюмен. гос. нефтегаз. ун-т. – Тюмень, 2002. – С. 260.

3. Денисов П.Ю. Исследование характера взаимодействия жидкого металла с поверхностью пресс-форм для литья под давлением / П.Ю. Денисов, А.И. Моргун // Материалы IV Уральской школы-семинара металловедов-молодых ученых, посвященной 130-летию со дня рождения С.С. Штейнберга. / Уральск. гос. техн. ун-т. - Уральск. политехн. ин-т. – Екатеринбург, 2002 – С. 42-43.

4. Пат. 277703, МПК^7 G 01 L 1/24, G 01 N 21/45. Установка для определения внутренних напряжений в гальванических покрытиях / Ковенский И.М, Денисов П.Ю., Моргун А.И.; заявитель и патентообладатель Тюмен. гос. нефтегаз. ун-т. – № 2002122886; заявл. 30.08.02; опубл. 10.02.03., Бюл. № 4. – 4с.: ил.

5. Денисов П.Ю. Характер взаимодействия сплавов алюминия с поверхностью пресс-форм / П.Ю. Денисов, И.М. Ковенский, И.Д. Моргун // Новые материалы и технологии в машиностроении: Материалы регион. н.-т. конф. / Тюмен. гос. нефтегаз. ун-т. – Тюмень, 2003. – С. 29.

6. Пат. 43368, МПК^7 G 01 N 19/04. Устройство для определения прочности сцепления на отрыв затвердевшего расплава / Денисов П.Ю., Кусков В.Н., Ковенский И.М, Моргун И.Д., Плеханов В.И.; заявитель и патентообладатель Тюмен. гос. нефтегаз. ун-т. – № 2004127407; заявл. 15.09.04; опубл. 10.01.05., Бюл. № 1. – 4с.: ил.

7. Денисов П.Ю. Особенности взаимодействия сплавов алюминия с поверхностью стальных образцов и с покрытиями / П.Ю. Денисов, И.М. Ковенский, И.Д. Моргун // Технология металлов 2005. – №2. – С. 14-17.

8. Ковенский И.М. Структура и свойства электролитических сплавов железа / И.М. Ковенский, В.В. Поветкин, Е.В. Корешкова, А.А. Неупокоева, П.Ю. Денисов // XVII Уральская школа металловедов-термистов. Актуальные проблемы физического металловедения сталей и сплавов. / Вят. гос. у-нт. – Киров, 2004. – С. 114.

9. Пат. 2248415, МПК^7 C 25 D 3/56. Электролит для осаждения сплава железо-хром / Поветкин В.В., Ковенский И.М, Корешкова Е.В., Денисов П.Ю.; заявитель и патентообладатель Тюмен. гос. нефтегаз. ун-т. – № 2004103007; заявл. 02.02.04; опубл. 20.03.05., Бюл. № 8. – 6с.

10. Денисов П.Ю. Исследование адгезионных характеристик алюминиевого расплава с поверхностями различной подготовки / П.Ю. Денисов, И.Д. Моргун // Материалы и технология нефтяного машиностроения: Материалы международной н.-т. конф. / Тюмен. гос. нефтегаз. ун-т. – Тюмень, 2005. – С. 258.

Подписано к печати

Заказ № Уч. изд. л. 1

Тираж 100 экз. Усл. печ. л. 1

Тюменский государственный нефтегазовый университет

Отдел оперативной полиграфии, 625000, г. Тюмень, ул. Володарского, 38