

На правах рукописи



Иванов Александр Владимирович

**РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ НОВЫХ
КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ AL-AL₂O₃
С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ РЕАКЦИОННОГО СПЕКАНИЯ НА
ВОЗДУХЕ ПОРОШКОВЫХ АЛЮМИНИЕВЫХ ЗАГОТОВОК**

Специальность: 05.16.06 – «Порошковая металлургия
и композиционные материалы»

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени кандидата технических наук

Москва 2017

Работа выполнена на кафедре «Материаловедение и технология обработки материалов» федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Московский авиационный институт (национальный исследовательский университет)» (МАИ).

Научный руководитель доктор технических наук, профессор
Шляпин Сергей Дмитриевич

Официальные оппоненты: **Еремеева Жанна Владимировна**,
доктор технических наук, профессор,
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Московский политехнический университет», профессор.

Филоненко Владимир Павлович,
кандидат технических наук,
Федеральное государственное учреждение науки Институт физики высоких давлений им. Л. Ф. Верещагина РАН (ИФВД РАН), старший научный сотрудник.

Ведущая организация: Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС».

Защита диссертации состоится: 07 декабря 2017 года в 15³⁰ часов на заседании диссертационного совета Д 212.125.15 в ФГБОУ ВО «Московский авиационный институт (национальный исследовательский университет)» (МАИ) по адресу: 121552, г. Москва, ул. Оршанская, д.3.

Отзыв на автореферат в двух экземплярах, заверенный печатью организации, просим направлять по адресу: 121552, г. Москва, ул. Оршанская, д. 3, МАИ, ученому секретарю диссертационного совета Скворцовой С.В.
Факс +7 (499) 141-95-95, e-mail: skvorcovasv@mati.ru

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Университета и на сайте http://mai.ru/upload/iblock/cd4/Dissertatsiya_Ivanov_2017.pdf

Автореферат разослан «20» октября 2017 года

Ученый секретарь
Диссертационного совета Д 212.125.15,
доктор технических наук

Скворцова С.В.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Анализ современной научно-технической информации свидетельствует о больших перспективах использования композиционных материалов на основе системы Al-Al₂O₃, что обусловлено возможностью сочетания в них положительных свойств, присущих составляющим рассматриваемой керметной пары (высокой твердости, прочности, огнеупорности, характерных для оксида алюминия, со значительными пластичностью и теплопроводностью, свойственными алюминию). Такие композиты, имея высокие показатели по характеристикам весовой эффективности (удельной прочности и удельной жесткости), потенциально могут обладать также высоким уровнем физико-механических свойств.

В настоящее время получение таких материалов базируется на жидкофазном совмещении компонентов данной керметной пары (пропитка зернистого алюмооксидного каркаса алюминиевым расплавом, замешивание алюмооксидных частиц в расплав алюминия с последующей его штамповкой, направленная реакционная пропитка – так называемый «Lanxide process»), а также на их твердофазном совмещении (технология материала САП – «спеченная алюминиевая пудра», горячее прессование или горячая экструзия порошковых композитных смесей Al-Al₂O₃). Их изготовление возможно СВС-методом и гидротермальным окислением алюминиевого порошка.

При этом одни способы позволяют создавать только высокопористые изделия, а недостатком других способов является их повышенная длительность, многостадийность, а также большая энерго- и трудоемкость.

В связи с изложенным, весьма перспективным является разработка новых технологических подходов для изготовления композита Al-Al₂O₃ с использованием простых и энергосберегающих методов.

В выполненных ранее на кафедре «МиТОМ» работах показано, что композит Al-Al₂O₃ может быть экономично получен путем реакционного спекания (РС) на воздухе алюминиевых порошковых заготовок. В этом случае спекание обеспечивается за счет тепла экзотермической реакции горения алюминия на воздухе (так называемого фильтрационного горения - ФГ). Оксидная фаза в объеме получаемого кермета формировалась в процессе РС в режиме ФГ порошковой заготовки (процесс, основанный на принципе in-situ).

Однако применение разработанного кермета сдерживалось недостаточно высоким уровнем его физико-механических свойств.

Для улучшения показателей физико-механических свойств кермета Al - Al₂O₃, позволяющих значительно расширить область его использования, необходимо было усовершенствовать существующую технологию и предложить новые подходы для ее реализации.

Цель работы. Установление влияния способа гранулирования алюминиевого порошка ПАП-2 на физико-механические свойства кермета Al-Al₂O₃, полученного методом реакционного спекания на воздухе, и разработке на этой основе технологии изготовления композиционных материалов различного функционального назначения.

Задачи работы. Для достижения цели в работе необходимо было:

1. Изучить способы гранулирования алюминиевого порошка марки ПАП-2 для повышения технологических характеристик получаемой шихты и модифицирования её фазового состава;
2. Разработать технологические подходы, позволяющие получать реакционно-спеченный (Р-С) на воздухе кермет Al-Al₂O₃ из алюминиевого порошка марки ПАП-2 для использования в качестве износостойких, антифрикционных, абразивных, ударопрочных, теплоизоляционных и термостойких изделий;
3. Изучить особенности РС на воздухе порошковых алюминиевых заготовок из полученной шихты, содержащей сухой остаток жидкого стекла – активатора РС, а также специально вводимый в нее наполнитель: дискретные металлические ВЗР - волокна, дискретные фрагменты дюралевой стружки, отрезки стального троса, графит, зерна электрокорунда, каолиновые волокна и сферолиты технического глинозема;

Изучить влияние основных технологических параметров процесса получения разрабатываемого материала на его структуру, фазовый состав и термомеханические свойства.

Научная новизна:

1. Установлено, что при гранулировании алюминиевого порошка ПАП-2, содержащего на поверхности защитную пленку стеарина, добавление разбавленного водного раствора гидросиликата натрия (жидкого стекла) способствует протеканию на поверхности частиц химической реакции «омыления стеарина»:

$$C_3H_5(C_{18}H_{35}O_2)_3 + 3NaOH = 3C_{17}H_{35}COONa + C_3H_5(OH)_3$$
, обеспечивающей образование пластичной массы равномерно распределенных частиц алюминиевого порошка ПАП-2 в смеси стеарата натрия с глицерином.

2. Показано, что термообработка на воздухе (150-350°C, 1 час) гранулированной шихты, состоящей из смеси алюминиевых частиц ПАП-2 со стеаратом натрия и глицерином, приводит к образованию коксового остатка, равномерно распределенного по поверхности частиц в виде молекулярных слоев.

Коксовый остаток сохраняется и в объеме реакционно-спеченного материала, выполняя функцию твердой смазки и обеспечивая возможность работы композита в условиях перманентного самосмазывания с коэффициентом трения порядка 0,17.

3. Установлено, что гранулирование алюминиевого порошка ПАП-2, освобожденного от защитной пленки стеарина при предварительной термообработке на воздухе, достигается за счет образования на поверхности частиц порошка гидроксидной фазы $Al_2O_3 \cdot 3H_2O$ или фазы $Na_2O \cdot SiO_2 \cdot H_2O$, при добавлении, соответственно, воды или разбавленного водного раствора гидросиликата натрия (жидкого стекла).

4. Установлено, что при реакционном спекании сухой остаток жидкого стекла выступает в качестве активатора спекания порошковых заготовок из ПАП-2.

Предложена совокупность основных химических реакций, описывающих механизм фазообразования композиционного материала в процессе реакционного спекания.

Показано, что синтезируемые в объеме спекаемого изделия кристаллические оксидные фазы и кремний являются наноразмерными морфологическими объектами.

Практическая значимость работы:

1. Разработаны способы гранулирования промышленного порошка марки ПАП-2, обеспечивающие повышение насыпной плотности получаемой шихты и дополнительное её модифицирование.

2. Разработаны технологические процессы получения новых композиционных материалов на основе Al-Al₂O₃, содержащих в качестве наполнителя дискретные волокна, фрагменты дюралевой стружки, отрезки стального троса, графит, зерна электрокорунда, каолиновые волокна, а также сферолиты технического глинозема, с широким диапазоном свойств для использования в качестве износостойких, антифрикционных, абразивных, ударопрочных, теплоизоляционных и термостойких изделий.

Апробация работы. Материалы работы доложены на 2-х международных научно-технических конференциях и экспонированы на международной выставке: 8-ая международная научно-техническая конференция (г. Минск, ГНПО ПМ НАН Беларуси), 27-28 мая, 2008; 9-ая международная научно-техническая конференция (г. Минск, ГНПО ПМ НАН Беларуси), 29-30 сентября, 2010; 5-ая международная специализированная выставка «Композит – Экспо», пав. 1, зал. 1, РФ Москва, 28.02 – 1.03. 2012.

Публикации. По теме диссертации опубликовано 9 печатных работ, в том числе 7 статей в ведущих рецензируемых журналах, входящих в перечень ВАК, получено 7 патентов РФ. Список основных публикаций приведен в конце автореферата.

Достоверность полученных результатов обеспечивается применением современных методов исследований структуры и свойств материалов и использованием оборудования и методик, аттестованных государственной и международной службами стандартизации и метрологии.

Личный вклад автора состоит в его непосредственном и активном участии в формировании цели и задач исследования, в проведении теоретических и экспериментальных исследований, анализе и обработке полученных результатов, их обобщении, формулировке рекомендаций и выводов по диссертации, а также написании публикаций.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, 5 глав, общих выводов по работе, списка литературы из 127 наименований и приложения. Изложена на 192 страницах машинописного текста, содержит 69 рисунков и 11 таблиц.

КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность проблемы разработки технологии изготовления керметного материала на основе Al-Al₂O₃. Показана возможность получения такого материала с использованием метода реакционного спекания порошковых алюминиевых заготовок на воздухе.

В первой главе, на основании обзора литературных данных проанализированы перспективы применения КМ – керметов «оксид металла – металл» в различных областях техники, в том числе рассмотрены потенциальные области применения композита Al – Al₂O₃, из которого могут быть изготовлены легкие и высокопрочные специальные элементы конструкций.

Проанализированы физико-химические аспекты твердофазного и жидкофазного совмещения металлического и оксидного компонентов КМ Al – Al₂O₃, а также выделены главные из этих аспектов, определяющие непосредственно свойства получаемого материала.

Описаны известные технологические подходы, используемые для получения КМ Al – Al₂O₃ при твердофазном совмещении его компонентов (технология САП, горячее прессование и горячая экструзия порошковых композитных смесей Al/Al₂O₃) и их жидкофазном совмещении (пропитка пористого алюмооксидного каркаса расплавом алюминия, механическое замешивание алюмооксидных частиц в алюминиевый расплав, компокастинг, ланксайд-процесс). Отдельно рассмотрены способы получения высокопористых материалов Al – Al₂O₃ путем гидротермального окисления (ГТО) алюминиевого порошка и методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС).

На основании анализа литературных данных поставлена цель работы и сформулированы задачи исследований.

Во второй главе приведены методики и материалы, на которых проводили исследования и описан технологический процесс их производства.

Для получения композита базового состава Al – Al₂O₃ в качестве исходных материалов использовали:

1. Промышленно производимый алюминиевый порошок марки ПАП–

2 (ГОСТ 5494–95), состоящий из чешуйчатых частиц (рис.1), покрытых тонким слоем стеарина (3% масс); жидкое стекло (ГОСТ 1307 – 81) – концентрированный раствор гидросиликата натрия; поливиниловый спирт марки 16/1 (ГОСТ 10779-78);

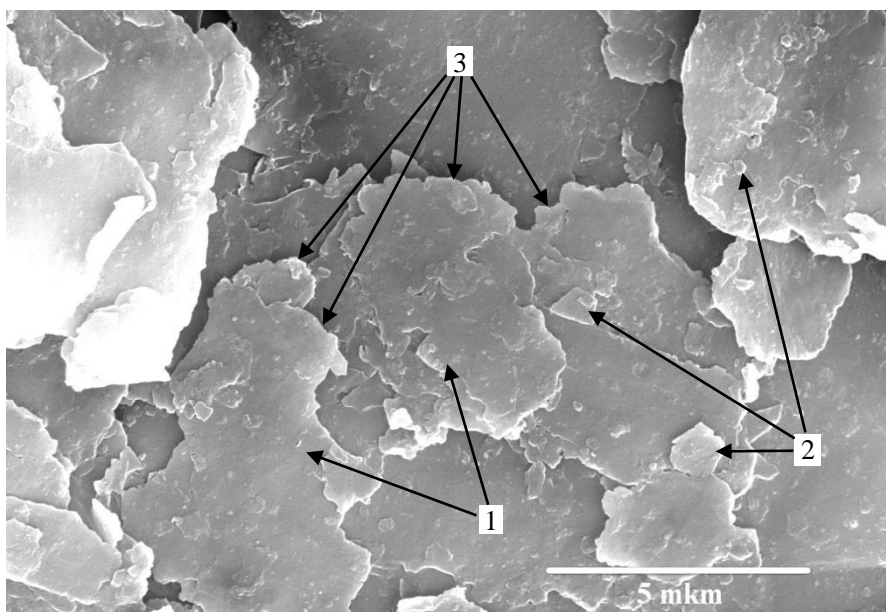


Рис. 1. Вид частиц алюминиевой пудры ПАП-2. 1, 2 – чешуйчатые частицы; 3 – кромка частиц.

2. Дискретные металлические волокна, полученные методом высокоскоростного затвердевания расплава (ВЗР – волокна) - алюминия (В 95), титана (ВТ 1 – 0) и нержавеющей стали (12Х18Н9);

3. Дискретную дюралевую (Д16) стружку – отход металлообработки;

4. Стальной трос из аустенитной стали торговых марок А2 (7х7) и А4 (1х19);

5. Порошок электрокорунда №8 (ГОСТ 3647 – 80) фракции 0,08 – 0,1 мм;

6. Технический глинозем марки Г – 00 (ГОСТ 30558–98) и каолиновые волокна (ГОСТ 23619–79).

Плотность, пористость, усадку материала определяли стандартными методами. Реологические свойства порошков и их прессуемость оценивали по общепринятым подходам.

Физико-механические характеристики (прочность при изгибе, растяжении и сжатии), коэффициент трещиностойкости (K_{Ic}), удельную эффективную работу разрушения (γ_F), ударную вязкость и ударный изгиб, а также твердость по Роквеллу и микротвердость по Виккерсу определяли по общепринятым и стандартным методикам (на установке Tiratest – 2300 и маятниковом копре Zwick HIP 50 P).

Трибологические свойства композита – износостойкость и коэффициент трения скольжения определяли, используя схему «стержень – диск» (испытываемые образцы диаметром 20 мм и высотой 8 мм), на приборе Tribometer, CSM Instr. Контртело – шарик из стали ШХ-15 диаметром 3 мм, его линейная скорость – 10 см/с.

Термостойкость оценивали путем построения и анализа диаграммы сопротивляемости материала термическим повреждениям (СТП – диаграммы) в координатах $\sigma_{изг}^T - \Delta t$ ($\sigma_{изг}^T$ - предел прочности при изгибе призматического образца с размерами 8х8х50 мм после термоциклирования, $\Delta t = T - t_{oc}$, где T – температура нагрева образца на воздухе, t_{oc} – температура охлаждающей среды).

Теплопроводность в интервале 20 – 1000°С в условиях стационарного потока определяли по методике «горячей проволоки» с применением измерительного креста (ISO 8894 – 1 : 1987(E)).

Электронномикроскопический анализ проводили на растровом электронном микроскопе Hitachi – F405A. Рентгенофазовый анализ образцов проводили на установке ДРОН – 3 (съемку дифрактограмм вели на CuK_{α}

отфильтрованном излучении, фильтр – никелевый, при напряжении на трубке 30 кВ и силе тока 20 мА).

В третьей главе рассмотрены исследования и разработка способов гранулирования алюминиевого порошка ПАП-2.

В работе рассмотрены 4 варианта гранулирования с различными типами воздействия на исходный порошок ПАП-2 .

1) Гранулирование путем термообработки на воздухе в интервале 100 – 1200°С.

Установлено, что термообработка порошка позволяет обеспечить незначительное увеличение насыпной плотности порошка (γ_c) с 0,17 г/см³ (при 350°С) до 0,29 г/см³ (при 1200°С) вследствие образования агломератов;

2) Гранулирование введением в ПАП-2 добавок воды и разбавленного водного раствора гидросиликата натрия.

Гранулированию подвергали порошок после удаления с него защитного слоя стеарина за счет термообработки на воздухе при 350°С.

Установлено, что при введении воды образовывался кристаллогидрат $Al_2O_3 \cdot n H_2O$ переменного состава, где $n = 1 - 3$, равномерно распределенный по поверхности чешуйчатых частиц в виде тонких слоев. Благодаря их вязкости и капиллярным силам происходит слипание чешуйчатых частиц и пылевидной фракции с образованием более плотных агломератов – гранул. Насыпная плотность сухого продукта - γ_c составляла – 0,28 г/см³, а после утряски - γ_y – 0,35 г/см³;

При введении разбавленного водой гидросиликата натрия происходило склеивание чешуйчатых частиц микронными прослойками фазы - $Na_2O \cdot SiO_2 \cdot H_2O$. После сушки значения насыпной плотности составили - $\gamma_c = 0,29 - 0,37$ г/см³; $\gamma_y = 0,4 - 0,5$ г/см³;

3) Гранулирование методом механической обработки (МО) в планетарной мельнице.

Порошок, лишенный стеарина, подвергали ударно-истирающему воздействию твердосплавных мелющих тел. При этом вследствие адгезионного взаимодействия и холодной сварки частиц происходило их гранулирование. Внешний вид полученного порошка представлен на рисунке 2а. Значения насыпной плотности выросли более чем в 5 раз и составили: γ_c до 1,0 г/см³, γ_y до 1,25 г/см³.

4) Гранулирование путем инициирования химической реакции «омыления стеарина».

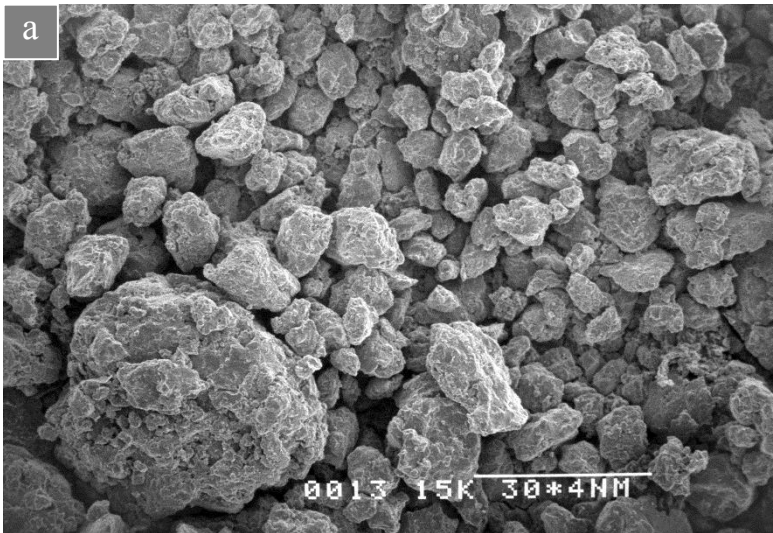


Рис. 2. Внешний вид гранул порошка, полученного после механической обработки ($\tau_0 = 180$ минут) (а), полученного методом «омыления стеарина» (б).

При данном методе исходный порошок, частицы которого содержат стеариновое покрытие, смешивали с разбавленной водой гидросиликатом натрия. При этом происходит гидролиз жидкого стекла с образованием щелочи – NaOH, которая реагирует со стеарином с образованием стеарата натрия и глицерина. Это, так называемая, реакция «омыления стеарина»:

$$C_3H_5(C_{18}H_{35}O_2)_3 + 3NaOH = 3C_{17}H_{35}COONa + C_3H_5(OH)_3,$$

по завершении которой образуется вязкая масса. После ее протирки через сито получали гранулы (рисунок 2б). Для сухого продукта $\gamma_c \approx \gamma_y = 0,4 \text{ г/см}^3$.

В четвертой главе исследовано влияние способа

гранулирования на структуру и свойства реакционно-спеченного (Р-С) на воздухе КМ Al-Al₂O₃.

Гранулирование водой

Данный КМ получали прессованием шихты (под давлением 100 – 1000 МПа) из порошка ПАП-2 (лишенного стеарина) и гранулированного в результате добавления к нему воды, с последующим РС на воздухе полученных сырых заготовок.

При приложении давления прессования (Р) в поверхностных алюмооксидных пленках (1) чешуйчатых частиц ПАП-2 (2) происходят разрывы за счет действия сдвиговых напряжений. Перекрывание локальных областей разрывов (3) у соприкасающихся частиц обеспечивает возникновение между ними контактных мостиков (4) по металлической фазе «Al – Al» (рис. 3).

По контактным мостикам, вследствие трения, имеет место холодная сварка частиц.

Приложение Р в интервале 100 – 500 МПа обеспечивает образование воздухонаполненных сообщающихся щелевидных пор микронного сечения (5) за счет неплотного прилегания пластинчатых частиц в местах их стыков в прессовке (рис.3а). Для таких образцов наблюдалось РС в режиме ФГ.

При повышении Р более 600 МПа происходит подавление системы сообщающихся открытых пор в прессовке и их превращение в изолированные щелевидные поры (б) (рис. 3б). Поэтому ФГ не происходило. Имело место твердофазное спекание (ТС).

При варьировании Р от 100 до 1000 МПа плотность сырых и спеченных образцов составляла 1,8 – 2,4 г/см³ и 2,1 – 2,58 г/см³, а их прочность при изгибе - 10 – 80 МПа и 100 – 320 МПа – соответственно (рис.4).

Методом РФА установлено, что усредненный фазовый состав кермета, спеченного в режиме ФГ (Р=100 МПа), был представлен следующими кристаллическими фазами (% об): Al (61), α - Al₂O₃ (10), γ - Al₂O₃ (20), θ - Al₂O₃ (8), Al₂O₃ · 3 H₂O (1). При Р = 500 МПа количество неокисленного алюминия возрастает: Al (70), γ - Al₂O₃ (27), Al₂O₃ · 3 H₂O (3). В случае ТС кермета (Р=600 МПа) алюминий является доминирующей фазой: Al (95), Al₂O₃ · 3 H₂O (5).

Термическое старение Р-С образцов, проведенное на воздухе при 600°С в течение 6,5 – 1000 часов, показало сохранение их слоистой структуры.

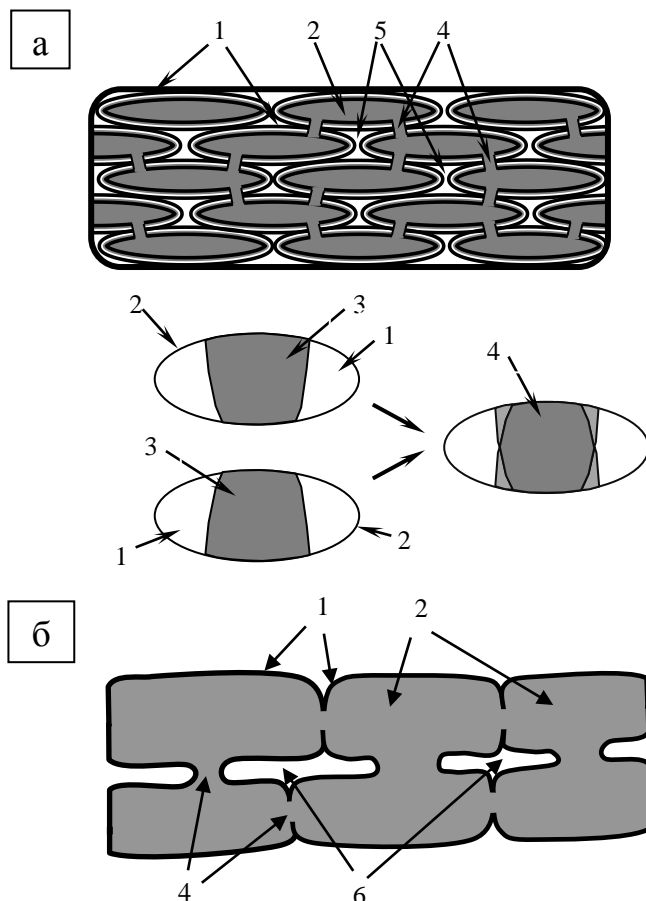


Рис. 3. Схематическое изображение структуры прессовки. а — Р=100 - 500 МПа; б — Р=600 - 1000 МПа.

1 – поверхностные алюмооксидные пленки чешуйчатых частиц 2; 3 – разрывы в алюмооксидных пленках 1; 4 – контактные мостики по металлической фазе (Al-Al); 5 – сообщающиеся воздухонаполненные щелевидные поры микронного сечения; 6 – изолированные щелевидные воздухонаполненные поры микронного сечения.

Гранулирование с использованием добавки-активатора РС

Данный материал получали прессованием шихты из порошка ПАП-2, лишенного стеарина, и гранулированного в результате добавления к нему разбавленного водного раствора жидкого стекла (ЖС) с последующим РС на воздухе полученных сырых заготовок. Спецификой этой технологии является тот факт, что сухой остаток ЖС (СОЖС) в составе сырых заготовок выполняет функцию активатора РС. При его содержании (С) 3 - 6 % на сухой остаток Р составляло 500 МПа, при С = 13 – 28%, Р - 300 МПа.

Методом РФА зафиксированы кристаллические фазы (Al_2O_3 ; Si; $Na_2Si_2O_5$), образующиеся в объеме образца в процессе РС с участием СОЖС.

Это является следствием протекания следующих реакций: $4 Al_{(расплав)} + 3 SiO_2 = 2 Al_2O_3 + 3 Si$, а также $Na_2O_{(пар)} + 2 SiO_2 = Na_2Si_2O_5$.

Кроме того, Na_2O в составе СОЖС является катализатором окисления алюминия

вследствие образования неустойчивого пероксидного комплекса - $[Na_2O_2]_{(пар)}^*$. Он служит источником атомарного кислорода, выделяющегося при разложении этого комплекса - $[Na_2O_2]_{(пар)}^* \rightarrow Na_2O_{(пар)} + O_{(атомарный)}$. Атомарный кислород диффундирует к расплаву алюминия через поверхностные алюмооксидные пленки, обеспечивая образование дополнительного количества кристаллических включений Al_2O_3 .

Дифракционным рентгенографическим методом (по уширению дифракционных отражений) установлено, что синтезируемые в процессе РС оксидные фазы и кремний представляют собой наноразмерные морфологические объекты. Максимальная прочность при изгибе спеченных образцов (320 МПа) была зафиксирована при С=3% и времени РС (τ) - 60 мин.

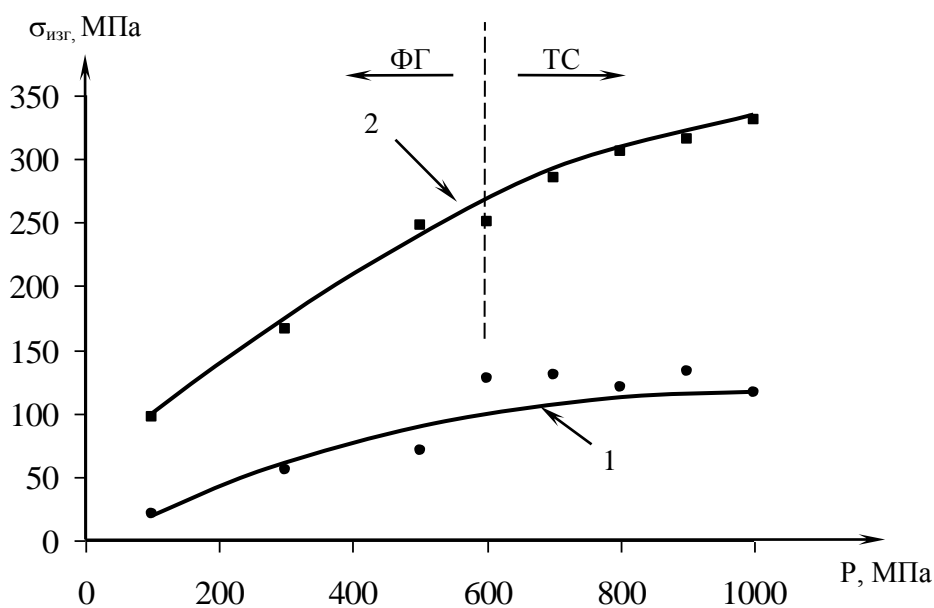


Рис. 4. Зависимость предела прочности при изгибе ($\sigma_{изг}$) от давления прессования (P). 1 – для сырца, 2 – для спеченного материала.

Это объясняется формированием дисперсно-упрочненной структуры композита, состоящего из пластичной алюминиевой матрицы с включениями наноразмерных (13 -100 нм) кристаллов оксидов и Si. Методом РЭМ установлено, что при активировании РС малой добавкой СОЖС (С = 3%) слоистая структура композита сохраняется.

Гранулирование порошков путем МО порошка ПАП-2.

Для получения данного композита гранулировали ПАП-2 путем его МО в высокоэнергетической планетарной мельнице с последующим прессованием гранулированной шихты и РС на воздухе полученных сырых порошковых заготовок. Прессование проводили под давлением 500 МПа.

Показано, что с увеличением времени МО - τ_0 (от 15 до 180 минут) наблюдается снижение относительного приращения массы (от 6,3 до 4,3%) и относительной объемной усадки (от 3,0 до 0,7%) образцов после РС.

Это объясняется накоплением значительной доли аморфной оксидной фазы на поверхности гранул по мере увеличения τ_0 . Она уплотняет и пассивирует поверхность гранул, препятствуя окислению расплава алюминия и сближению гранул вследствие усадки в процессе ФГ.

Установлено уменьшение механических свойств спеченного материала [$\sigma_{изг}$ – 250-170 МПа, КС – $(7-4,3) \cdot 10^3$ Дж/м², $\sigma_{о.с.}$ – 300-200 МПа, $\sigma_{д.с.}$ – 100-70 МПа] с увеличением τ_0 от 15 до 180 минут.

Это связано с возрастанием жесткости получаемых округлых гранул при повышении τ_0 , вследствие чего наблюдается снижение общего контактного сечения, воспринимающего нагрузку при механическом испытании образцов (рис.5).

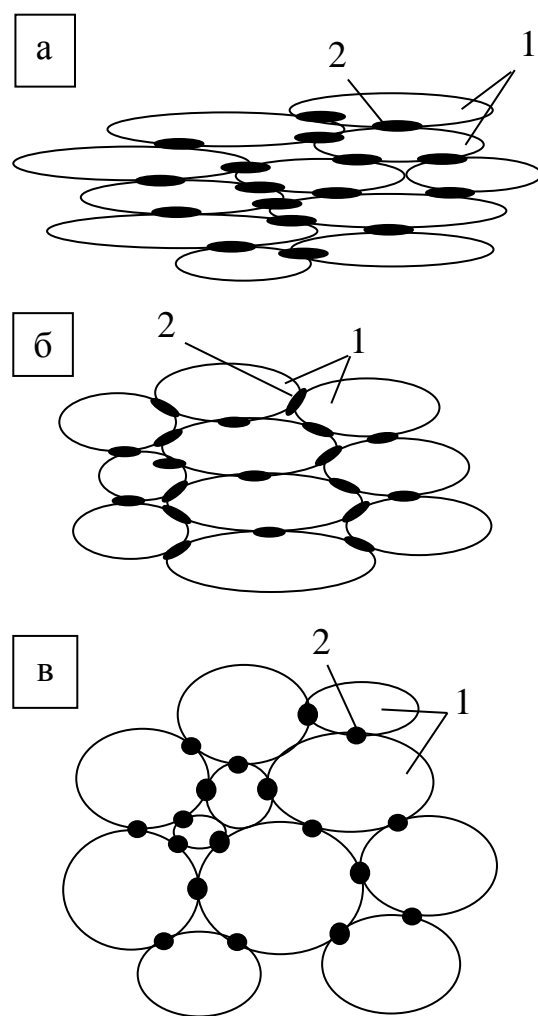


Рис. 5. Схематическое изображение структуры прессовки, полученной из гранул – продукта МО порошка ПАП-2. а – $\tau_0 = 15$ минут, б – $\tau_0 = 60$ минут, в – $\tau_0 = 180$ минут. 1 – гранулы, 2 – контактные площадки.

На диаграммах деформирования образцов при осевом сжатии зафиксированы участки линейно-упругого (1) и нелинейного упруго-пластического (2) деформирования. Участки (1) проявляются благодаря наличию аморфной оксидной фазы в структуре материала, образующейся в результате МО и ФГ. Она формирует жесткий каркас, воспринимающий нагрузку на этой начальной стадии нагружения. Участки (2) проявляются при продолжении нагружения вследствие разрушения жесткого оксидного каркаса, после чего наблюдается проявление пластической деформации алюминия.

РФА фиксирует Al, как доминирующую фазу в составе Р-С материала, а алюмооксидная фаза является рентгеноаморфной.

Гранулирование путем инициирования реакции стеарина с жидким стеклом

Для получения антифрикционного композита проводили гранулирование алюминиевого порошка ПАП-2 с использованием реакции «омыления стеарина» на поверхности его частиц, прессование гранулированной шихты, предварительную термообработку сырых порошковых заготовок на воздухе для разложения стеарата натрия и глицерина – продуктов реакции «омыления стеарина» и РС заготовок на воздухе в режиме ФГ.

Методом РФА установлено, что после завершения РС в объеме материала сохраняется коксовый остаток (от разложения стеарата натрия и глицерина), а также синтезированы кристаллические фазы (%об): Al (90); γ -Al₂O₃ (7,5), Si (1) и C (1,5). Кремний является продуктом реакции термитного типа: $Al + SiO_2 \rightarrow Al_2O_3 + Si$. При этом коксовый остаток равномерно распределен по поверхностям чешуйчатых алюминиевых частиц в виде тонких молекулярных слоев и может выполнять функцию твердой смазки в трибосопряжении.

Показано (рис.6а), что полученный материал Al-Al₂O₃-C (тип 1), благодаря оптимальному сочетанию упруго-пластичных свойств рабочего поверхностного слоя, демонстрирует весьма малый коэффициент трения (его среднее значение – 0,17 в паре трения «Al-Al₂O₃-C – сталь») и, практически, отсутствие износа, как для композита, так и для контртела. На рис. 6б и 6в показаны материалы (тип 2 и 3), полученные РС из шихты, гранулированной путем добавления к ПАП-2 разбавленного водой ЖС и воды – соответственно).

Антифрикционный композиционный материал Al-Al₂O₃-C имеет следующие прочностные свойства: $\sigma_{изг} = 125 - 250$ МПа, $\sigma_{д.с.} = 35 - 85$ МПа, $KC = 4-12 \cdot 10^3$ Дж/м².

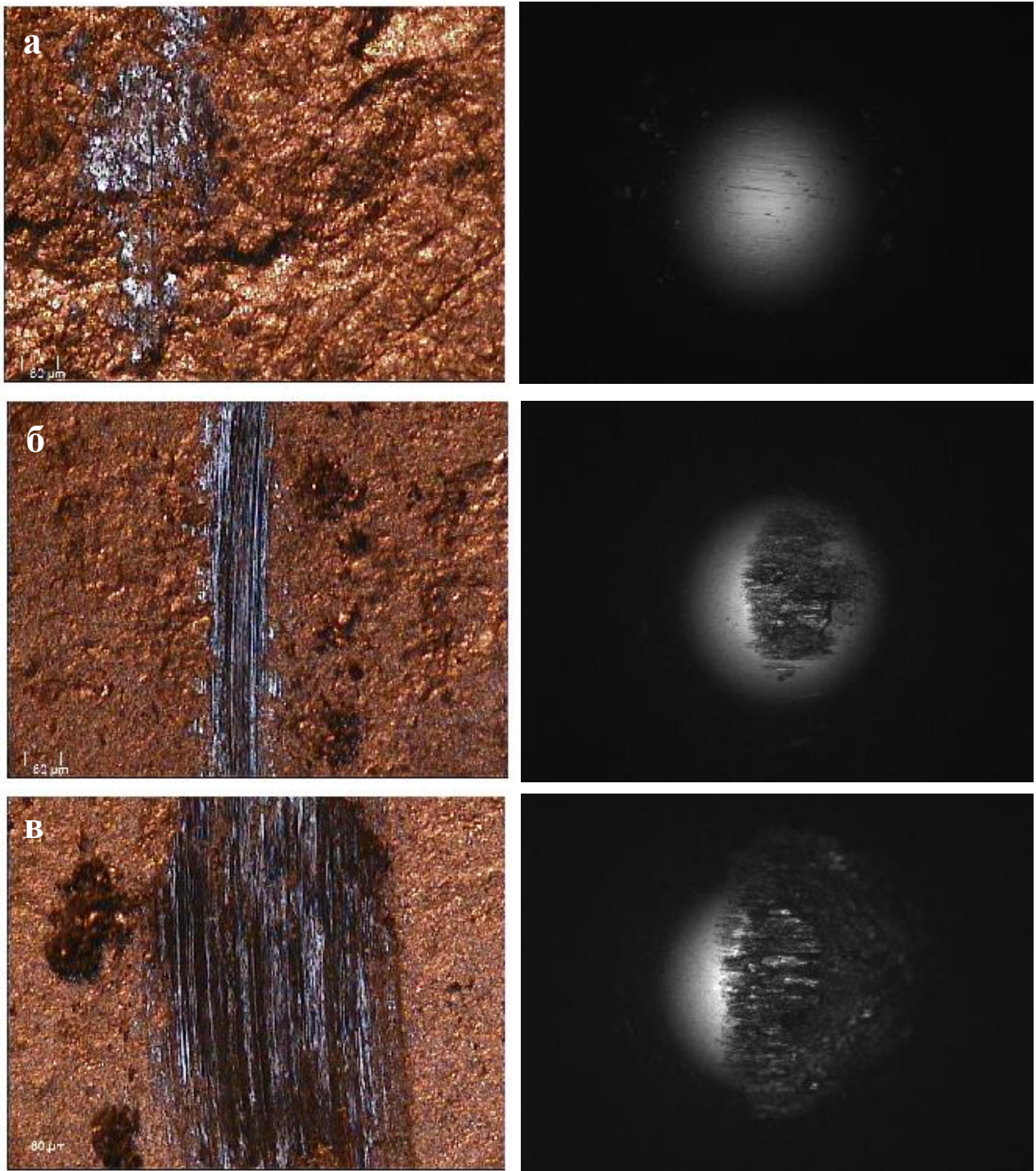


Рис. 6. Вид бороздок износа на образцах материала типа 1(а), типа 2 (б), типа 3 (в) и вид поверхности контр - тела – соответственно.

В пятой главе рассмотрена разработка технологических подходов для получения Р-С КМ: керметная матрица (Al/Al_2O_3) – наполнитель.

Такие КМ получали путем введения в керметную матрицу Al/Al_2O_3 различных видов наполнителей: дискретных металлических ВЗР - волокон (алюминиевых, титановых, стальных), дюралевой стружки, отрезков стального троса, электрокорунда фракции 0,08-0,1 мм, каолиновых волокон и сферолитов технического глинозема.

Формирование структуры композитов достигается при прессовании шихты, включающей смесь алюминиевой пудры ПАП-2 с наполнителем (ПАП-2 предварительно термообработан на воздухе для выжигания стеарина с поверхности ее чешуйчатых частиц и замены стеарина на пассивирующую алюмооксидную пленку).

При использовании в качестве наполнителя каолиновых волокон и сферолитов $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, порошковые заготовки после РС в режиме ФГ термообработывали на воздухе (1500°C , 1 час) с целью полного окисления металлической составляющей в заготовке.

Использование в составе матрицы всех типов металлических ВЗР – волокон и дюралевой стружки позволило получить достаточно легкие КМ (с невысокой плотностью - $2,30 - 2,85 \text{ г/см}^3$) и со средними показателями механических свойств ($\sigma_{\text{изг}} = 180 - 250 \text{ МПа}$; $K_{1c} = 7,5 - 15 \text{ МПа} \cdot \text{м}^{1/2}$; $K_{\text{CU}} = 18 \cdot 10^3 - 35 \cdot 10^3 \text{ Дж/м}^2$). Лучшие свойства достигались при использовании титановых ВЗР – волокон (20% об) благодаря реализации нескольких энергоемких механизмов разрушения, связанных с затратами энергии распространяющейся трещины на процесс расслоения по границе раздела «волокно – матрица», на преодоление сил трения для выдергивания волокон из матрицы и их удлинение с образованием шейки вследствие пластической деформации (рис. 7 а).

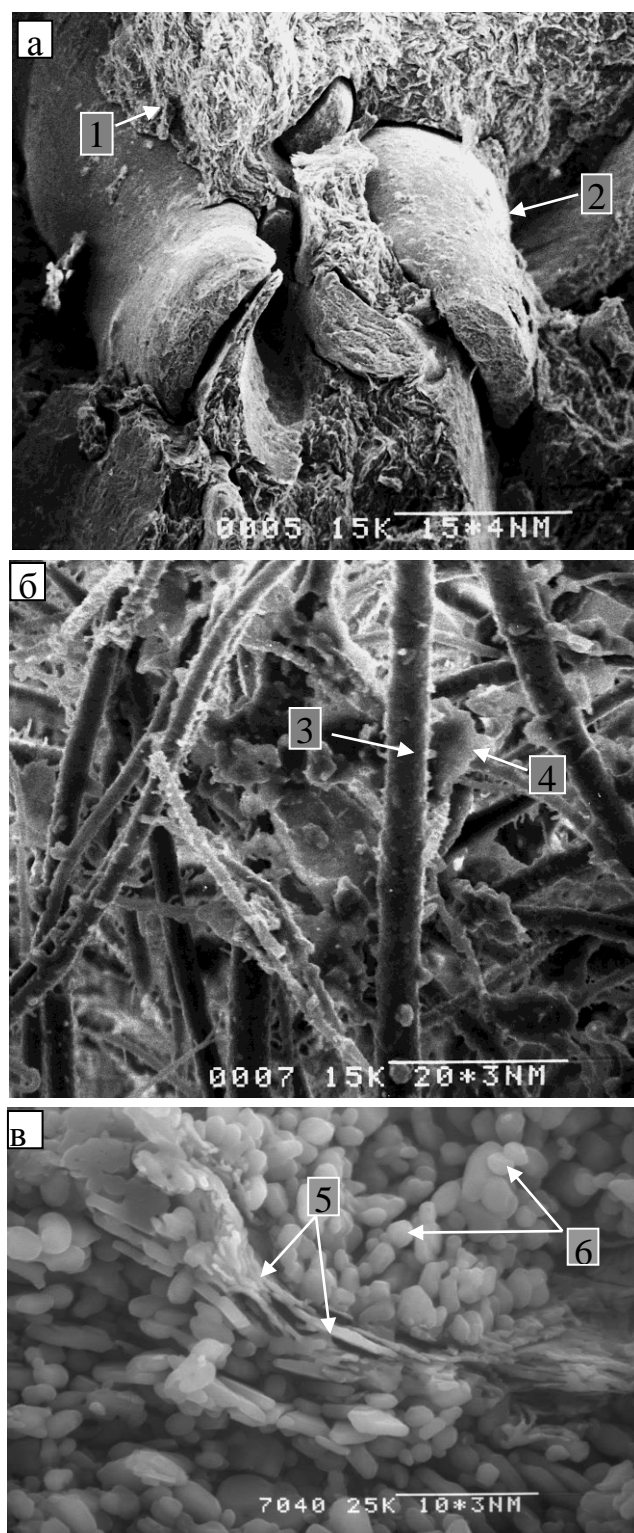


Рис. 7. Вид поверхности излома КМ, полученных РС из шихты, содержащей Ti ВЗР-волокна (а), каолиновые волокна (б), сферолиты $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. 1 – керметная матрица $\text{Al/Al}_2\text{O}_3$; 2 – Ti ВЗР-волокно; 3 – каолиновое волокно; 4, 5 – алюмооксидные чешуйчатые частицы; 6 – Al_2O_3 -кристаллы в составе сферолита.

Армирование матрицы Al/Al₂O₃ однонаправленно уложенными отрезками стального троса А4 (1x19) – 8% об, обеспечивает получение материала с плотностью 2,5 г/см³ (в 1,8 раза меньшей плотности титанового сплава) и показателями ударной вязкости и удельной эффективной работы разрушения, сопоставимыми с этими показателями для стали, алюминиевого и титанового сплавов ($K_{CU} \sim 10^5$ Дж/м²; $\gamma_F \sim 10^3$ Дж/м²).

Введение в матрицу Al/Al₂O₃ зерен электрокорунда обеспечивало получение абразивного материала. По границе раздела «Al/Al₂O₃ (матрица) – зерно электрокорунда» реализуется оксидно-адгезионный тип связи, прочность которой является оптимальной для возможности удаления из рабочей шлиф-зоны отработанных зерен и проявления режима самозатачивания. Такой композит имеет плотность 2,6 г/см³, прочность при изгибе 40 МПа и открытую пористость 17%, которая позволяет использовать СОЖ в зоне трения благодаря пропитке поверхностного слоя.

Из порошковой композитной смеси – ПАП-2 (10 – 30% об) – каолиновые волокна изготовлена ультралегковесная теплоизоляция (с плотностью 0,25 – 0,5 г/см³ при пористости 88 – 93%). Зафиксировано, что в результате ФГ и последующего спекания порошковых заготовок на воздухе при 1500°C, в основном, происходило связывание волокон (3) чешуйчатыми алюмооксидными частицами (4), а также наблюдалось припекание по поверхности контактирующих волокон (рис. 7 б). Напряжение смятия при сжатии цилиндрических образцов теплоизоляции составляло 0,15 – 0,3 МПа, эффективный коэффициент теплопроводности в температурном интервале 20 – 1000°C – 0,07 – 0,2 Вт/м·К.

Высокая эффективность разработанной теплоизоляции объясняется экранирующим действием чешуйчатых алюмооксидных частиц, плоскости которых расположены нормально по отношению к тепловому потоку.

Из порошковой композитной смеси – ПАП-2 (30 – 70% об) – сферолиты технического глинозема изготовлена высокопористая термостойкая алюмооксидная керамика (общая пористость 42 – 52%, плотность 1,90 – 2,32 г/см³). В ее структуре зафиксированы чешуйчатые алюмооксидные кристаллические частицы (5), образующиеся в результате окисления (1500°C, воздух) чешуйчатых алюминиевых частиц ПАП-2 (рис. 7 в), и выполняющие функцию армирующих элементов. Этот эффект объясняет возможность достижения для столь высокопористого материала весьма удовлетворительной прочности ($\sigma_{изг} = 10-50$ МПа).

Материал	Плотность ρ , г/см ³	Ударная вязкость КСУ, Дж/м ²	Коэффициент трещиностойкости K_{Ic} , МПа·м ^{1/2}	Эффективная работа разрушения γ_F , Дж/м ²
Сталь ВНС-5	7,82	$(9,8) \cdot 10^5$	45 – 60	$4 \cdot 10^3$
Титановый сплав BT22	4,55	$(2,8 - 7,6) \cdot 10^5$	60 – 95	$\sim 10^3$
Алюминиевый сплав В96	2,82	$(1,5 - 5) \cdot 10^5$	19-25	$\sim 10^3$
Керамика Al ₂ O ₃ и ZrO ₂ -Y ₂ O ₃	3,99 – 6,1	$(5 - 6) \cdot 10^3$	3 – 10	10 – 50
Разрабатываемый КМ Al/Al ₂ O ₃ (матрица) – трос А4 (1x19) 8% об.	2,5	$\geq 10^5$	8 – 10*	$(12 - 30) \cdot 10^3$

* – K_{Ic} рассчитывали по максимальной нагрузке, соответствующей скачку трещины в момент начала разрушения матрицы.

Его повышенная термостойкость достигается благодаря быстрому устранению температурного градиента на элементах структуры, имеющих микронное сечение.

ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ ПО РАБОТЕ

В результате впервые проведенных исследований получены следующие результаты:

1. Впервые выполнено комплексное исследование различных вариантов процесса гранулирования и разработаны режимы гранулирования промышленного порошка марки ПАП-2.

Наиболее высокий показатель насыпной плотности достигается при использовании способа механической обработки (МО) порошка в высокоэнергетической планетарной мельнице (для свободной засыпки - $\gamma_c = 0,4 - 1,0$ г/см³; после утряски - $\gamma_y = 0,75 - 1,25$ г/см³).

Наиболее технологичным и экономичным является способ, основанный на иницировании химической реакции «омыления стеарина» на поверхности частиц порошка ($\gamma_c \approx \gamma_y = 0,4$ г/см³).

2. Экспериментально установлено, что спекание КМ Al-Al₂O₃, полученного прессованием в интервале давления (P) 100-500 МПа, является реакционным и происходит в режиме фильтрационного горения (ФГ), а для

отпрессованного при $P = 600 - 1000$ МПа реализуется твердофазовое спекание (ТС) вследствие подавления системы сообщающихся воздухонаполненных щелевидных пор.

Прочность при изгибе образцов КМ $Al-Al_2O_3$, спеченных в режиме ФГ, уступает прочности образцов, полученных ТС – спеканием ($100-250$ МПа – в первом случае и $300-350$ МПа – во втором случае) вследствие накопления в их структуре «рыхлой» алюмооксидной фазы (до 30% об) в процессе ФГ.

Методом РЭМ установлено, что слоистая структура КМ сохраняется после длительной изотермической выдержки на воздухе (до 1000 часов) при температуре $600^\circ C$.

3. Установлено, что СОЖС ($Na_2O \cdot SiO_2 \cdot H_2O$) в составе сырых заготовок выполняет функцию активатора реакционного спекания (РС), участвующего в формировании фазового состава и структуры спеченного материала.

Методом РФА зафиксированы кристаллические фазы (Al_2O_3 ; Si; $Na_2Si_2O_5$) наноразмерного диапазона ($13 - 100$ нм) в алюминиевой матрице, образующиеся в процессе РС с участием СОЖС. Это обеспечивает формирование дисперсно-упрочненной структуры композита.

Методом РЭМ установлено, что активирование РС малой добавкой СОЖС ($C = 3\%$) позволяет сохранить слоистую структуру композита, а при большом значении C (до 28%) наблюдается ее нивелирование вследствие вовлечения в химическое взаимодействие чешуйчатых алюминиевых частиц.

4. Показано, что для Р-С композита $Al-Al_2O_3$, полученного из шихты, гранулированной путем МО порошка ПАП-2, наблюдается снижение его механических свойств с увеличением времени МО (τ_0) от 15 до 180 минут. РФА фиксирует Al , как доминирующую фазу в составе Р-С материала, а алюмооксидная фаза является рентгеноаморфной.

5. Установлено, что в составе Р-С композита $Al-Al_2O_3$, полученного из шихты, гранулированной с использованием реакции «омыления» стеарина, на поверхности чешуйчатых частиц порошка ПАП-2 сохраняется коксовый остаток (1,5% об.) от термического разложения на воздухе продуктов реакции «омыления» (стеарата натрия и глицерина). Этот коксовый остаток равномерно распределен по поверхностям чешуйчатых алюминиевых частиц в виде тонких молекулярных слоев и выполняет функцию твердой смазки при работе пары трения.

6. Разработанный антифрикционный материал $Al-Al_2O_3-C$ с плотностью $2,1 - 2,3$ г/см³, благодаря оптимальному сочетанию упруго-пластичных свойств

рабочего поверхностного слоя, демонстрирует весьма малый коэффициент трения (среднее значение – 0,17 в паре трения со сталью ШХ15) и, практически, отсутствие износа, как для испытываемого материала, так и для контр - тела.

7. Предложены технологические подходы, используемые для создания КМ, состоящих из керметной матрицы Al/Al₂O₃ с наполнителем, выбранным из ряда: дискретные металлические ВЗР - волокна (алюминиевые, титановые, стальные), дюралевая стружка, отрезки стального троса, электрокорунд фракции 0,08-0,1 мм, каолиновые волокна и сферолиты технического глинозема – γ -Al₂O₃.

Показано, что перспективным является армирование керметной матрицы Al/Al₂O₃ однонаправлено уложенными отрезками стального троса А4 (1x19): при его содержании - 8% об. обеспечивается получение материала с плотностью 2,5 г/см³ (в 1,8 раза меньшей плотности титанового сплава) и показателями ударной вязкости и удельной эффективной работы разрушения, сопоставимыми с этими показателями для стали, алюминиевого и титанового сплавов.

Введение в керметную матрицу Al/Al₂O₃ зерен электрокорунда позволяет получать абразивный КМ с плотностью 2,6 г/см³, прочностью при изгибе 40 МПа и с открытой пористостью 15-20%, которая позволяет использовать СОЖ в зоне трения благодаря пропитке поверхностного слоя.

Из порошковой композитной смеси – «ПАП-2 (10 – 30% об.) – каолиновые волокна» изготовлена ультралегковесная теплоизоляция с плотностью 0,25 – 0,5 г/см³ при общей пористости 88 – 93%. Ее эффективный коэффициент теплопроводности в температурном интервале 20 – 1000°С составляет 0,07 – 0,2 Вт/м·К.

Из порошковой композитной смеси – «ПАП-2 (30 – 70% об.) – сферолиты технического глинозема» получена высокопористая термостойкая алюмооксидная керамика (общая пористость 42 – 52%, плотность 1,90 – 2,32 г/см³, $\sigma_{изг}$ = 10-50 МПа). Ее повышенная термостойкость достигается благодаря быстрому устранению температурного градиента на элементах структуры, имеющих микронное сечение.

Основные результаты диссертационных исследований представлены в следующих публикациях:

Статьи в журналах, входящих в перечень ВАК:

1. Иванов Д.А., Ситников А.И., Иванов А.В., Шляпин С.Д. Влияние добавки жидкого стекла на прессование и реакционное спекание кермета $Al_2O_3 - Al$. // Стекло и керамика, № 7, 2007, с. 28 – 31.

2. Шляпин С.Д., Иванов Д.А., Ситников А.И., Иванов А.В. Технология получения и свойства кермета $Al_2O_3 - Al$ с повышенными технико-экономическими характеристиками. // Технология легких сплавов, № 3, 2007, с. 66 – 69.

3. Иванов Д.А., Иванов А.В., Шляпин С.Д. Физико-химические аспекты технологии слоистого кермета $Al_2O_3 - Al$, полученного с использованием метода реакционного спекания. // Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия, № 4, 2010, с. 34 – 44.

4. Иванов Д.А., Иванов А.В., Шляпин С.Д. Антифрикционный композиционный материал $Al - Al_2O_3 - C$, полученный из алюминиевого порошка ПАП – 2. // Технология легких сплавов, № 2, 2012, с. 78 – 86.

5. Иванов Д.А., Иванов А.В., Шляпин С.Д. Изучение физико-механических свойств и структуры композиционного материала $Al - Al_2O_3$, полученного с использованием механической обработки алюминиевого порошка ПАП-2 и реакционного спекания порошковых заготовок. // Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия, № 4, 2014, с. 40 – 50.

6. Иванов Д.А., Ситников А.И., Иванов А.В., Шляпин С.Д. Использование алюминиевой пудры ПАП-2 для изготовления порошковых композиционных материалов: особенности технологии, структуры и физико-механические свойства композитов. Часть 1. Технологические подходы, обеспечивающие создание композиционных материалов, и применяемые методики для определения их физико-механических свойств. // Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия, №4, 2015, с. 21 – 27.

7. Иванов Д.А., Ситников А.И., Иванов А.В., Шляпин С.Д. Использование алюминиевой пудры ПАП-2 для изготовления порошковых композиционных материалов: особенности технологии, структуры и физико-механической свойства композитов. Часть 2. Изучение свойств и структуры полученных композитов. // Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия, №1, 2016, с. 20-34.

Материалы научных конференций, выставок и патенты:

8. Иванов Д.А., Ситников А.И., Иванов А.В., Шляпин С.Д. Получение, структура и свойства многофункционального материала $Al_2O_3 - Al$ с повышенными технико-экономическими характеристиками. 8 – я международная научно-техническая конференция, 27 – 28 мая 2008, г. Минск, ГНПО ПМ НАН Беларуси, с. 142 – 143.

9. Иванов Д.А., Иванов А.В., Шляпин С.Д. Изучение физико-механических свойств кермета $Al - Al_2O_3$, полученного с использованием реакционного спекания. 9 – я международная научно-техническая конференция, 29 – 30 сентября 2010, г. Минск, ГНПО ПМ НАН Беларуси, с. 57 – 58.

10. Шляпин С.Д., Иванов Д.А., Иванов А.В. Многофункциональный материал с повышенными технико-экономическими характеристиками на основе $Al - Al_2O_3$ (рекламный буклет и экспонаты), 5 – я международная специализированная выставка МВЦ «КОМПОЗИТ-ЭКСПО», г. Москва РФ, пав. 1, зал. 1, 28.02 – 1.03. 2012.

11. Патент РФ № 2319678. Способ получения композиционного материала $Al_2O_3 - Al$. //Иванов Д.А., Ильин А.А., Ситников А.И., Шляпин С.Д., Иванов А.В., заявл. 01.06.2006, опубл. 20.03.2008, бюл. № 8.

12. Патент РФ № 2398037. Способ получения композиционного материала $Al_2O_3 - Al$. // Иванов Д.А., Иванов А.В., Сенкевич К.С., Ильин А.А., Шляпин С.Д., заявл. 27.10.2008, опубл. 27. 08. 2010, бюл. № 24.

13. Патент РФ № 2461530. Способ получения композиционного материала $Al_2O_3 - Al$. // Иванов Д.А., Иванов А.В., Ильин А.А., Шляпин С.Д., заявл. 28.04.2011, опубл. 20.09.2012, бюл. № 26.

14. Патент РФ № 2521009. Способ получения композиционного материала $Al - Al_2O_3$. // Иванов Д.А., Шляпин С.Д., Иванов А.В., заявл. 25.12.2012, опубл. 27.06.2014, бюл. № 18.

15. Патент РФ № 2545982. Способ получения композиционного материала $Al_2O_3 - Al$. // Иванов А.В., Иванов Д.А., Шляпин С.Д., заявл. 11.11. 2013, опубл. 10.04.2015, бюл. № 10.

16. Патент РФ № 2583966. Способ получения композиционного материала Al_2O_3-Al . // Иванов Д.А, Иванов А.В., Шляпин С.Д., заявл. 20.01.2015, опубл. 10.05.2016, бюл. № 13.

17. Патент РФ № 2592917. Способ получения композиционного материала Al_2O_3-Al . // Иванов Д.А., Иванов А.В., Шляпин С.Д., заявл. 20.01.2015, опубл. 27.07.2016, бюл. № 21.