

## **ОТЗЫВ**

официального оппонента по диссертационной работе Иванова Дмитрия Алексеевича на тему «Физико-химические закономерности процессов получения композиционных материалов на основе высокодисперсного алюминиевого порошка ПАП-2», представленной на соискание ученой степени доктора технических наук по специальности 05.16.06 - «Порошковая металлургия и композиционные материалы».

### **Актуальность темы диссертации**

Алюмоматричные композиционные материалы находят широкое применение в различных областях техники благодаря повышенным характеристикам весовой эффективности (удельной прочности и удельной жесткости) и механическим свойствам.

Они могут использоваться в качестве жаропрочных конструкционных изделий, эксплуатируемых при нагреве до 500 °С, также других деталей и элементов конструкций различного назначения: специального абразивного инструмента, триботехнических изделий, уплотнительных элементов, коррозионностойких и радиационностойких корпусов и экранов.

В настоящее время усилия многих исследователей направлены на создание новых алюмоматричных композитов, содержащих наноразмерные частицы упрочняющих фаз – высокомодульных тугоплавких соединений, обеспечивающих значительное повышение механических свойств материала.

При разработках композиционных материалов на основе алюминия или его сплавов используют самые разнообразные методы упрочнения матрицы, позволяющие эффективно управлять формированием особых структур, обеспечивающих очень высокие физико-механические свойства композитов.

Разработка новых теоретических и технологических подходов к решению задач по созданию композитов с высокими физико-механическими свойствами на основе простых и эффективных технических решений, рассматриваемых в диссертации, являются, несомненно, актуальными.

**Оценка содержания диссертации, научной новизны и практической значимости.**

**Содержание работы.**

При выполнении работы автором было использовано современное технологическое и исследовательское оборудование, также специальные методики исследования.

Достоверность полученных данных обеспечивается использованием поверенного испытательного оборудования и статистической обработкой экспериментальных данных по общепринятым стандартным методикам.

В рамках работы изучены структура и свойства высокодисперсного алюминиевого порошка ПАП – 2, закономерности их изменения при термообработке на воздухе и в вакууме, параметры процесса прессования порошка и его формуемость.

При выполнении исследования разработаны научно-технологические основы процесса получения нанослоистых композиционных материалов в системе Al–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> путем реакционного спекания в режиме фильтрационного горения на воздухе порошковых заготовок из ПАП – 2.

Кроме того, изучены физико-химические процессы, обеспечивающие создание мелкокристаллического алюмооксидного ( $\alpha$  – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) покрытия на поверхности порошковой заготовки из ПАП – 2 в результате ее фильтрационного горения на воздухе.

Диссертантом разработаны технологические режимы спекания порошковых заготовок из ПАП - 2 в вакууме, позволяющие получать алюмоматричные нанослоистые дисперсно-упрочненные композиционные материалы с повышенными физико-механическими свойствами, вплоть до 500 °С.

В работе проведено исследование, в результате которого была установлена возможность дополнительного армирования алюмоматричного нанослоистого композиционного материала Al-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> стальными волокнами, обеспечившая существенное повышение его механических свойств, в частности, ударной вязкости и работы разрушения.

Следует выделить разработанные технологические подходы, позволившие получать высокопористую керамику на основе Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> с использованием метода фильтрационного горения на воздухе порошковых заготовок из ПАП-2. В результате была получена высокотемпературная ультралегковесная теплоизоляция на основе каолиновых волокон, а также термостойкая керамика на основе оксида алюминия.

В диссертации описана разработанная автором экспериментальная методика определения термостойкости керамики, основанная на испытании путем термического нагружения призматических образцов со специальным надрезом – концентратором напряжений. Использование такой методики позволило рассчитывать параметры, характеризующие сопротивление структуры термонагруженного материала иницированию и росту трещин из вершины данного концентратора.

#### **Научная новизна.**

Диссертантом впервые показана принципиальная возможность получения новых нанослоистых алюмоматричных дисперсно-упрочненных и волоконно-армированных КМ из промышленного высокодисперсного алюминиевого порошка ПАП – 2 с чешуйчатой формой частиц субмикронной толщины, перспективных для применения их в качестве конструкционных, жаропрочных и функциональных материалов. Разработаны керметы  $Al - Al_2O_3$  с варьированием алюмооксидной фазы от 5 до 40 об %, высокопористая (от 30 до 90 %) алюмооксидная керамика, алюмоматричные КМ на основе  $Al - Al_2O_3$ , в том числе, упрочнённые волокнами аустенитной стали 08X17H13M2;

- установлено, что отсутствие прессуемости порошка ПАП-2 в состоянии поставки обусловлено существенным наклепом его частиц и наличием покрытия из стеарина на их поверхности. Термообработка порошка на воздухе или в вакууме значительно улучшает его прессуемость, что делает возможным применение традиционных методов порошковой металлургии для получения из него заготовок и деталей;

- показано, что замещение стеаринового покрытия на частицах порошка пленкой из оксида алюминия толщиной до 10 нм обеспечивается при нагреве ПАП – 2 на воздухе до 350 °С с последующей изотермической выдержкой. Образующиеся при этом газообразные продукты сгорания стеарина, представляющие собой смесь газов CO, CO<sub>2</sub> и паров H<sub>2</sub>O, играют в процессе отжига роль защитной среды;

- установлено, что после нагрева ПАП-2 на воздухе и последующего его отжига в вакууме (термообработка в режиме «воздух-вакуум»), происходит образование слоистых гранул размером 10 – 50 мкм из алюминиевых частиц, на поверхности которых формируются округлые алюмооксидные включения ( $\gamma - Al_2O_3$ ) наноразмерного диапазона.

Предложен механизм образования этих включений, основанный на различии коэффициентов термического расширения поверхностной алюмооксидной пленки и алюминиевой основы;

Эти рассмотренные позиции научной новизны, пожалуй, являются наиболее важными, так как получаемые при установленных условиях термообработки порошки из ПАП-2 используются далее для получения всех разрабатываемых новых видов композиционных материалов.

Также показано, что использование порошка ПАП-2 после термообработки в режиме «воздух-вакуум», прессования и спекания порошковых заготовок в вакууме (600 °С, 1 час), обеспечивает получение нанослоистого дисперсно-упрочненного КМ, в объеме слоев которого содержатся равномерно распределенные наночастицы  $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ ;

Кроме того установлено, что реакционное спекание в режиме фильтрационного горения порошковых заготовок на воздухе, обеспечивает получение нанослоистого композиционного материала (кермета  $\text{Al} - \text{Al}_2\text{O}_3$ ) с возможностью варьирования содержания оксида алюминия до 40 об %. Показано, что при реакционном спекании добавка порошка тонкомолотого натрий-силикатного стекла выступает в качестве активатора спекания порошковых заготовок из ПАП-2. Предложен механизм формирования мелкокристаллического  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  покрытия на изделиях, основанный на реализации последовательности газотранспортных реакций взаимодействия паров  $\text{Al}$  и атомарного кислорода с образованием летучих субоксидов –  $\text{AlO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}$  и, в конечном итоге, сконденсированной фазы -  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ .

Важной научной новизной можно считать явления, наблюдаемые при нагреве в вакууме (650 °С, 1 час) отпрессованных заготовок из ПАП-2, содержащих стеарин и поливиниловый спирт, которые при термообработке разлагаются с образованием дисперсного углерода в поверхностных слоях чешуйчатых частиц с последующим синтезом карбида алюминия и образованием расплава эвтектического состава в системе  $\text{Al} - \text{Al}_4\text{C}_3$ .

Разработанный материал, содержащий 8 – 14% масс  $\text{Al}_4\text{C}_3$ , характеризуется высокой механической прочностью при 500 °С, высокой твердостью и низким значением коэффициента трения.

### Практическая значимость.

Диссертантом разработаны технологии получения новых нанослоистых алюмоматричных дисперсно-упрочненных и волоконно-армированных КМ, а также высокопористой керамики на основе  $Al_2O_3$  при использовании в качестве исходного сырья порошка марки ПАП – 2:

– кермета  $Al - Al_2O_3$  путем реакционного спекания в режиме фильтрационного горения и обычного твердофазного спекания на воздухе порошковых заготовок из ПАП – 2 при варьировании алюмооксидной фазы от 5 до 40 об %. Материал предназначен для использования в качестве износостойких и уплотнительных элементов, а также абразивного инструмента;

– композиционного материала  $Al - Al_2O_3$  с мелкокристаллическим алюмооксидным ( $\alpha - Al_2O_3$ ) покрытием на его поверхности, основанный на фильтрационном горении на воздухе порошковой заготовки из ПАП – 2. Материал использован в качестве притира на финишной стадии обработки сферических титановых изделий взамен чугунных притиров;

– алюмоматричных нанослоистых дисперсно-упрочненных (частицами  $\gamma$  ( $\delta$ ) –  $Al_2O_3$  и  $Al_4C_3$ ) КМ спеканием порошковых заготовок из ПАП - 2 в вакууме для использования их в качестве легких ( $2,6 \text{ г/см}^3$ ) и жаропрочных (до  $500 \text{ }^\circ\text{C}$ ) элементов конструкций, а также триботехнических изделий;

– легкого ударопрочного алюмоматричного нанослоистого КМ  $Al - Al_2O_3$  (матрица) – сталь (волокно), в объеме которого содержатся в качестве армирующего компонента волокна аустенитной стали 08X17H13M2. Данный материал прошел испытание в качестве элемента в экспериментальном бронемодуле и показал перспективность данной разработки;

– высокопористой (пористость = 30 – 90%,) керамики на основе  $Al_2O_3$  путем спекания на воздухе порошковых заготовок, содержащих ПАП-2, для применения в качестве термостойких элементов конструкций, высокотемпературной теплоизоляции (эффективный коэффициент теплопроводности в температурном интервале  $20 - 1000 \text{ }^\circ\text{C} - 0,06 - 0,17 \text{ Вт/м}\cdot\text{К}$ ), фильтров для газовых или жидких сред.

Разработана методика и устройство для определения термостойкости керамики конструкционного назначения, что позволило существенно повысить точность оценки данной характеристики. Разработанный способ и

устройство были внедрены в лабораторный практикум по специальной дисциплине на кафедре МиТОМ МАИ.

#### **Достоверность результатов.**

Достоверность результатов и выводов диссертации обеспечена использованием современных методов исследования, поверенного высокоточного современного оборудования и подтверждается воспроизводимостью полученных экспериментальных данных.

Интерпретация полученных экспериментальных зависимостей и трактовка предложенных теоретических положений не противоречат классическим научным представлениям, принятым в материаловедении и технологии композиционных материалов.

#### **Замечания по работе:**

1. Автором диссертации разработан метод определения термостойкости по изменению показателей прочностных характеристик на образцах с надрезом после определенного термоудара. Метод позволяет учитывать структурные особенности испытываемых материалов в области надреза, которая подвергается максимальному термоудару.

Следует отметить, однако, метод является довольно сложным – требуется очень точное формование образцов, и малопроизводителен.

Было бы целесообразно провести опыт по определению показателей прочности для образцов с надрезом после обычной теплосмены 1200 °С – вода. Могут ли эти данные быть относительно подобными данным по разработанной методике? Этот метод использован для определения стойкости структуры к термоудару на всех разрабатываемых материалах.

2. При получении пористого композита с введением в состав сферолитов технического глинозема использовано давление прессования образцов – 200 МПа, которое приводит к разрушению сферолитов.

Возможно, для повышения пористости композита необходимо увеличить температуру прокаливания глинозема и уменьшить давление прессования, чтобы сохранить сферолиты. Это увеличило бы пористость композита при сохранении достаточной прочности.

Кроме того, сравнение свойств и термостойкости композита со свойствами и термостойкостью плотной корундовой керамики (таблица 5.2) не совсем корректно: их структуры по-разному воспринимают термоудар.

3. При получении ультрапористого композиционного материала в качестве армирующего компонента использовали каолиновые волокна. Эти волокна содержат в своем фазовом составе стекловидную фазу, состоящую в основном из  $\text{SiO}_2$ . При температуре выше  $1200\text{ }^\circ\text{C}$  волокно охрупчивается в результате кристаллизации кристобаллита, поэтому получаемый композиционный материал  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  – волокно может использоваться только до  $1200\text{ }^\circ\text{C}$ . Было бы целесообразно использовать для получения высокопористого композита корундовое волокно  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ . В этом случае такую керамику можно использовать в качестве теплоизоляции до  $1750\text{ }^\circ\text{C}$ . Также было бы желательно привести фотографию получаемых образцов и указать их размеры.

4. При сборке композиционной конструкции, состоящей из чешуйчатых частиц  $\text{Al- Al}_2\text{O}_3$  и армирующего стального троса, получается квадратная ячейка -  $5 \times 5$  мм, располагающиеся в централизованном порядке на всю толщину пластины. При таком расположении троса пуля всегда попадает в ячейку, поэтому преградой является только композит  $\text{Al- Al}_2\text{O}_3$ , который заполняет ячейки. Было бы целесообразно тросы в каждом слое располагать не друг над другом, а поочередно над тросом и композитом  $\text{Al- Al}_2\text{O}_3$ . Тогда пуля будет попадать в систему тросов. При такой структуре возможно использование конструкции в качестве самостоятельного броневых элемента.

Сделанные замечания не снижают общей высокой оценки диссертации.

### **Заключение**

В целом представленная диссертация выполнена на высоком научно-техническом уровне и является законченной научно - квалификационной работой.

Теоретические и технологические достижения, полученные в диссертационной работе Иванова Д.А., вносят существенный вклад в развитие научно-технологического направления по разработке и исследованию новых композиционных материалов на основе алюминия и его сплавов.

В диссертационной работе впервые с использованием высокодисперсного порошка ПАП-2 разработаны научно-технологические основы получения новых нанослоистых алюмоматричных дисперсно-

