

На правах рукописи



**ИВАНОВ ДМИТРИЙ АЛЕКСЕЕВИЧ**

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ПРОЦЕССОВ  
ПОЛУЧЕНИЯ КОМПОЗИЦИОННЫХ  
МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ВЫСОКОДИСПЕРСНОГО  
АЛЮМИНИЕВОГО ПОРОШКА ПАП-2**

Специальность: 05.16.06 – «Порошковая металлургия и композиционные материалы»

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание ученой степени доктора технических наук

Москва – 2019

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

Официальные оппоненты: – **Лукин Евгений Степанович**, доктор технических наук, профессор, ФГБОУ ВО «РХТУ им. Д.И. Менделеева», профессор.  
– **Столин Александр Моисеевич**, доктор физико-математических наук, профессор, ФГБУН «Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения им. А.Г. Мержанова РАН», главный научный сотрудник.  
– **Овчинников Виктор Васильевич**, доктор технических наук, профессор, АО «Российская самолетостроительная корпорация «МиГ», заведующий лабораторией.

Ведущее предприятие: – ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»

Защита диссертации состоится 31 октября 2019 года в 13.00 часов на заседании диссертационного совета Д212.125.15 в ФГБОУ ВО «Московский авиационный институт (национальный исследовательский университет)» по адресу: г. Москва, ул. Оршанская, д. 3. Отзывы на автореферат в двух экземплярах, заверенные печатью организации, просим направлять по адресу: 125993, г. Москва, Волоколамское шоссе, д. 4, А-80, ГСП-3, МАИ, ученому секретарю диссертационного совета Скворцовой Светлане Владимировне и по электронной почте [skvorcovasv@mat.i.ru](mailto:skvorcovasv@mat.i.ru)

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Университета и на сайте [https://mai.ru/upload/iblock/d15/Dissertatsiya\\_Ivanov.pdf](https://mai.ru/upload/iblock/d15/Dissertatsiya_Ivanov.pdf)

Автореферат разослан «25» июля 2019 г.

Ученый секретарь  
диссертационного Совета

Скворцова С.В.

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

### Актуальность проблемы

Разработка и применение композиционных материалов (КМ) является одним из магистральных направлений развития современного материаловедения и машиностроения.

В настоящее время в порошковой металлургии значительное внимание уделяется разработке алюмоматричных КМ с повышенными физико-механическими свойствами и экономичных технологий их получения.

Структура таких композитов представлена алюминиевой матрицей, или матрицей на основе алюминиевого сплава, с включениями дисперсных частиц тугоплавких соединений (оксидов, карбидов, боридов, нитридов). Такие частицы выполняют функцию дисперсной упрочняющей фазы, способствующей существенному повышению механических свойств. Типичным представителем таких материалов является САП (спеченный алюминиевый порошок), зарубежным аналогом которого является SAP (Sintered Aluminum Powder), содержащие  $Al_2O_3$  в пределах 4-23 %. Примечательно, что материал САП, в отличие от алюминиевых сплавов, сохраняет высокую прочность до 500 °С, что объясняется стабильностью частиц  $Al_2O_3$  в алюминиевой матрице.

Значительная удельная прочность алюмоматричных КМ определяет широкий спектр их применения в качестве конструкционных, жаропрочных и функциональных материалов в различных отраслях техники.

Для атомной энергетики существенным положительным качеством сплавов типа САП является их высокая радиационная стойкость.

При разработке КМ активно используют различные приемы введения в алюминиевую матрицу упрочняющих дисперсных частиц наноразмерного диапазона. Однако реализация таких технологических подходов часто затруднена из-за эффекта агломерирования наночастиц. Поэтому предпочтительно нанодисперсное упрочнение осуществлять по принципу *in-situ*, когда упрочняющие равномерно распределенные наночастицы формируются в процессе получения исходного порошка или в объеме матрицы в процессе получения материала. При этом равномерность распределения наноразмерных упрочняющих частиц, как и эффект упрочнения, напрямую связаны с дисперсностью исходного порошка.

В связи с этим особый интерес представляет такой вид порошковой продукции из алюминия, как пудра.

Существует много марок алюминиевых пудр с очень высокой удельной поверхностью для применения в некоторых специальных областях техники, например, для производства пиротехнических изделий и в качестве компонента твердого топлива. Наиболее дисперсной является пудра марки ПАП-2. Частицы чешуйчатой формы размером порядка 50 на 100 мкм и толщиной 250-500 нм покрыты пленкой оксида алюминия толщиной 1-5 нм. Такие параметры делают пудру исключительно интересным материалом для создания новых нанослоистых дисперсно-упрочненных КМ в системе Al – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Однако ранее пудра не использовалась в традиционных процессах порошковой металлургии из-за крайне низких технологических свойств, главным из которых было отсутствие формуемости.

На протяжении ряда лет в МАТИ, с 2015 года – МАИ, с участием автора разрабатываются различные методы экономичного получения алюмоматричных КМ из промышленного алюминиевого порошка ПАП-2, состоящего из частиц наноразмерной толщины, базирующийся как на реакционном спекании в режиме фильтрационного горения на воздухе, так и на спекании (твердофазном и жидкофазном) порошковых заготовок в вакууме.

На примере пудры ПАП-2 была показана принципиальная возможность получения из высокодисперсных порошков новых нанослоистых дисперсно-упрочненных КМ системы Al – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, а также пористой алюмооксидной керамики. Однако для практической реализации предлагаемых решений необходимо решить ряд научных и технических вопросов.

Можно констатировать, что исследование процессов получения данного класса материалов является актуальной научной и практической задачей.

**Цель работы** - установить физико-химические закономерности процессов получения, формирования структуры и свойств новых нанослоистых алюмоматричных КМ и пористой алюмооксидной керамики из высокодисперсного порошка ПАП – 2 и разработать на этой основе эффективные технологии их производства.

Для достижения поставленной цели необходимо было решить **следующие основные задачи:**

1. Изучить структуру и свойства высокодисперсного алюминиевого порошка ПАП – 2, закономерности их изменения при термообработке на воздухе и в вакууме, параметры процесса прессования порошка и его формуемость;

2. Разработать научно-технологические основы процесса получения нанослоистых КМ в системе Al – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> путем реакционного спекания (РС) в режиме фильтрационного горения (ФГ) на воздухе порошковых заготовок из ПАП – 2;

3. Изучить 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 ФГ на воздухе;

4. Разработать технологические режимы спекания порошковых заготовок из ПАП - 2 в вакууме, позволяющие получать алюмоматричные нанослоистые дисперсно-упрочненные КМ с повышенными физико-механическими свойствами, вплоть до 500 °С;

5. Оценить возможности дополнительного армирования алюмоматричного КМ Al-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> волокнами;

6. Разработать технологические схемы и режимы, позволяющие получать высокопористую керамику на основе Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> с использованием ФГ на воздухе порошковых заготовок из ПАП-2.

### **Научная новизна**

1. 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<sub>2</sub>O<sub>3</sub> с варьированием алюмооксидной фазы от 5 до 40 об %, высокопористая (от 30 до 90 %) алюмооксидная керамика, алюмоматричные КМ на основе Al – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, в том числе, упрочнённые волокнами аустенитной стали 08X17H13M2;

2. 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;

3. 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 СО, СО<sub>2</sub> и паров Н<sub>2</sub>О, играют в процессе отжига роль защитной среды;

4. 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<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) наноразмерного диапазона. Предложен механизм образования этих включений, основанный на различии коэффициентов термического расширения поверхностной алюмооксидной пленки и алюминиевой основы;

5. Показано, что использование порошка ПАП-2 после термообработки в режиме «воздух-вакуум», прессования и спекания в вакууме (600 °С, 1 час), обеспечивает получение нанослоистого дисперсно-упрочненного КМ, в объеме слоев которого содержатся равномерно распределенные наночастицы  $\gamma$ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>;

6. Установлено, что реакционное спекание в режиме фильтрационного горения порошковых заготовок на воздухе, обеспечивает получение нанослоистого композиционного материала (кермета Al – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) 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  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> покрытия на изделиях, основанный на реализации последовательности газотранспортных реакций взаимодействия паров Al и атомарного кислорода с образованием летучих субоксидов – AlO, Al<sub>2</sub>O и, в конечном итоге, сконденсированной фазы -  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

7. Установлено, что нагрев и выдержка в вакууме (630 °С, 1 час) порошковых заготовок из ПАП-2, содержащих стеарин, обеспечивает его термическое разложение с формированием углеродного остатка в поверхностных слоях чешуйчатых алюминиевых частиц с последующим синтезом карбида алюминия и образованием расплава эвтектического состава

Al-Al<sub>4</sub>C<sub>3</sub>. При охлаждении в слоистой структуре заготовок формируются наноразмерные кристаллы Al<sub>4</sub>C<sub>3</sub>.

### **Практическая значимость**

1. Разработаны технологии получения новых нанослоистых алюмоматричных дисперсно-упрочненных и волокноно-армированных КМ, а также высокопористой керамики на основе Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> при использовании в качестве исходного сырья порошка марки ПАП – 2:

– кермета Al – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 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<sub>2</sub>O<sub>3</sub> с мелкокристаллическим алюмооксидным ( $\alpha$  – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) 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<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и Al<sub>4</sub>C<sub>3</sub>) КМ спеканием порошковых заготовок из ПАП - 2 в вакууме для использования их в качестве легких (2,6 г/см<sup>3</sup>) и жаропрочных (до 500 °С) элементов конструкций, а также триботехнических изделий;

– легкого ударопрочного алюмоматричного нанослоистого КМ Al-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (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<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 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 °С – 0,06 – 0,17 Вт/м·К), фильтров для газовых или жидких сред.

2. 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.

На способы получения новых материалов получено 13 патентов РФ.

Уровень свойств, достигнутый на спеченных материалах, а также экономичность технологии их получения, делает их конкурентоспособными с известными алюмоматричными материалами, алюминиевыми сплавами и высокопористыми алюмооксидными материалами.

**Работа выполнена** в рамках базовой части государственного задания вузам № 11.7568.2017/Б4 с использованием оборудования ресурсного центра коллективного пользования «Авиационно-космические материалы и технологии» МАИ.

### **Методология и методы исследования**

Методологической основой данной диссертационной работы являются общенаучные и специальные методы познания, лежащие в основе теоретических и экспериментальных научных методов исследования.

Экспериментальные методы исследования (глава 2) выбирались в соответствии с поставленной целью диссертационной работы.

Статистическую обработку экспериментальных данных проводили по стандартным методикам.

**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.

### **Положения, выносимые на защиту**

- технологические решения, которые позволяют использовать промышленный порошок ПАП-2, не применявшийся ранее в качестве базового сырья для порошковой металлургии, для получения широкого ряда новых наноразмерных слоистых КМ;



- механизм спекания и структурообразования в вакууме порошковых заготовок, содержащих стеариновое покрытие на частицах ПАП-2, обеспечивающие синтез карбида алюминия и способствующие получению высоких физико-механических свойств спеченного материала;

- закономерности реакционного спекания на воздухе порошковых заготовок из ПАП-2, обеспечивающие получение керметов Al-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и высокопористой алюмооксидной керамики различного назначения;

- физико-механические свойства разработанных новых композиционных материалов;

- методика и устройство для определения термостойкости керамики конструкционного назначения по чувствительности ее структуры к концентратору напряжений.

### **Вклад соискателя**

Личное участие автора выразилось в постановке задач исследований, проведении экспериментов, получении результатов и их научном анализе; разработке технологических подходов, обеспечивающих получение нанослоистых дисперсно-упрочненных и волоконно-армированных КМ в системе Al – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> реакционным спеканием в режиме ФГ, твердофазным спеканием на воздухе и в вакууме, а также жидкофазным вакуумным спеканием порошковых заготовок из ПАП-2; кроме того – в разработке способов получения пористой керамики на основе оксида алюминия с использованием метода ФГ и создании новой методики определения термостойкости конструктивных керамических материалов, использованной для разработанного алюмооксидного материала.

### **Публикации**

По теме диссертации опубликовано 60 печатных работ, в том числе 22 статьи в журналах, рекомендуемых ВАК РФ, получено 13 патентов РФ.

### **Апробация работы**

*Основные результаты и положения работы докладывались и обсуждались на:* Научно-практич. конф. «Стекло и керамика: производство и применение (Москва, 1997), Всероссийской научно-тех. конф. «Новые материалы и технологии» (Москва, 1997), Всероссийской выставке «Прикладные технологии» (Москва, 1999), Межд. научно-тех. конф. «Новые

материалы и технологии на рубеже веков» (Пенза, 2000), Всероссийской научно-тех. конф. «Материалы и технологии XXI века» (Пенза, 2001), Всероссийской научно-тех. конф. «Быстрозакаленные материалы и покрытия» (Москва, 2002), Межд. научно-практ. конф. «Наука и технология силикатных материалов – настоящее и будущее» (Москва 2003), 4-ой Всероссийской научно-тех. конф. «Быстрозакаленные материалы и покрытия» (Москва, 2005), 5-ом Межд. аэрокосмическом конгрессе IAS'06. (Москва, 2006), 17-ой Межд. конф. по физике взаимодействия заряженных частиц с кристаллами (Москва, 2007), 8-й Межд. научно-тех. конф. ГНПО ПМ (Минск, 2008), 9-й Межд. научно-тех. конф. ГНПО ПМ (Минск, 2010), 5-ой Межд. специализированной выставке «Композит – Экспо», пав.1, зал 1 (Москва, 2012), 10-й Межд. научно-тех. конф. ГНПОПМ (Минск, 2012), 12<sup>th</sup> China-Russia Symposium on Advanced Materials and Technologies «Advanced Metals, Ceramics and Composites» (Kunming, China, 2013), 14-ой Межд. научно-тех. конф. «Быстрозакаленные материалы и покрытия» (Москва, 2016), IX-ой Евразийской научно-практ. конф. «Прочность неоднородных структур (ПРОСТ 2018)» (Москва, 2018), XV – ой Межд. научно-тех. конф. «Быстрозакаленные материалы и покрытия» (Москва, 2018), Межд. научно-тех. конф. «Актуальные проблемы порошкового материаловедения» (Пермь, 2018).

### **Структура работы**

Диссертация состоит из введения, 6 глав, общих выводов и списка литературы, включающего 273 наименования. Диссертация изложена на 284 страницах, содержит 85 рисунков и 24 таблицы. Приложение составляет 18 страниц.

### **Глава 1. Состояние вопроса**

В главе рассмотрены технологические подходы, используемые для получения конструкционных алюминиевых сплавов (КАС), в которых упрочнение достигается за счет выделения дисперсных метастабильных фаз в процессе старения, а также алюмоматричных дисперсно-упрочненных композиционных материалов (АМДУКМ), где армирование реализуется путем введения в состав матрицы равномерно распределенных высокомолекулярных микронных или наноразмерных частиц оксидов, карбидов или боридов.

Показано, что физико-химические аспекты формирования дисперсно-упрочненных структур в рассматриваемых материалах принципиально

отличны, хотя механизмы торможения разрушения, протекающего в них на стадии зарождения трещины, являются аналогичными и базируются на блокировании движущихся дислокаций дисперсными включениями в полосах скольжения.

При этом преимуществом АМДУКМ и порошковых сплавов типа САП является термостабильность структуры таких материалов благодаря отсутствию коагуляции армирующих частиц и их взаимодействия с матрицей при температуре, близкой к температуре плавления алюминия.

Описаны области и перспективы применения КАС и АМДУКМ, обусловленные возможностью сочетания в них высоких показателей характеристик весовой эффективности и рабочих свойств. Данные материалы используют в качестве абразивных, триботехнических изделий, конструктивных элементов планера самолета, коррозионностойких деталей корпуса торпеды, поршней дизельных двигателей, цилиндрических вкладышей, дисков заднего тормоза, а также легких элементов в составе комбинированной бронезащиты.

В главе проанализированы известные твердофазные методы получения АМДУКМ, принятые в порошковой металлургии, а также жидкофазные методы.

В первой группе методов выделено твердофазное компактирование механолегированных композитных порошковых смесей. Во второй группе методов рассмотрены: пропитка пористых каркасов расплавом алюминия (infiltration process), замешивание упрочняющих частиц наполнителя в жидкий алюминиевый расплав (stir casting) и в алюминиевый расплав в твердожидком состоянии (compo-casting), СВС в расплаве алюминия, Ланксайд – процесс (Lanxide process).

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

## **Глава 2. Объекты и методы исследования<sup>1</sup>**

*Главным объектом исследования* является промышленно производимый алюминиевый порошок ПАП-2 (ГОСТ 5494–95) и спеченные материалы, полученные на его основе.

---

<sup>1</sup> Основные экспериментальные результаты получены на оборудовании ресурсного центра коллективного пользования «Авиационно-космические материалы и технологии» МАИ.

Удельную поверхность ПАП-2 устанавливали по методике низкотемпературной адсорбции азота (БЭТ) на приборе Micromeritics Tristar 3000 (США).

Распределение частиц ПАП-2 по размерам получали методом акустической спектроскопии на приборе Spectrometer DT 1200 (Англия). Кроме того, для этого применяли метод лазерной дифракции, используя прибор Fritsch Particle Sizer' analysette 22 (Германия).

Дифференциальный термический анализ проводили на дифференциальном сканирующем калориметре DSC404F3 NETZSCH Pegasus (Германия).

Рентгенофазовый анализ порошковых проб проводили на установке ДРОН – 4 (Россия). Съёмку дифрактограмм вели на  $\text{CuK}\alpha$  отфильтрованном излучении (фильтр – никелевый). Также для съёмки дифракционных спектров использовали дифрактометр ARLXTRA (Швейцария).

Электронномикроскопический анализ и локальный рентгеноспектральный анализ (EDX) проводили на растровом электронном микроскопе Nova NanoSem 650 (США) с использованием системы EDAX. Для изучения структуры частиц порошка ПАП-2 использовали просвечивающий электронный микроскоп EM – 301 (Нидерланды).

Теплопроводность определяли методом горячей проволоки с применением измерительного креста в соответствии с международным стандартом ISO 8894-1.

Прессуемость шихты изучали по методу М.Ю. Бальшина.

Предел прочности при поперечном изгибе определяли на образцах прямоугольного сечения в соответствии с ГОСТ 18228 – 94. Предел прочности при растяжении определяли на пропорциональных цилиндрических образцах по ГОСТ 1497 – 84 (ИСО 6892 – 84, СТ СЭВ 471 – 88). Предел прочности при осевом сжатии определяли на цилиндрических образцах в соответствии с ГОСТ 4071.2 – 94 (ИСО 8895 – 86). Критический коэффициент интенсивности напряжений –  $K_{Ic}$  определяли по ГОСТ 25.506-85.

Определение прочностных характеристик и параметра  $K_{Ic}$  при комнатной температуре проводили на установках TIRATEST – 2300 (Германия) и ИР 5082 – 100 (Россия); их определение в температурном интервале 300-600 °С проводили на установках Instron 3382 (Англия) и ИМ – 12 А (Россия).

*Ударная вязкость (КСУ)* была определена согласно ГОСТ 9454-78 на маятниковом копре Zwick HIT50P (Германия).

*Твердость по Роквеллу* определяли в соответствии с ГОСТ 9013 – 59 (ИСО 6508-86) на приборе Nexus 610RS (Нидерланды), *твердость по Бринеллю* определяли по ГОСТ 9012-59 (ИСО 6506-81) на приборе ТБ 5005А (Россия).

*Коэффициент трения-скольжения* определяли на автоматизированной машине трения TRIBOMETER фирмы CSM Instruments с использованием вращательного движения по схеме “стержень-диск” под нагрузкой 1Н.

Экспериментальные данные обрабатывали методами математической статистики.

### **Глава 3. Изучение свойств высокодисперсного алюминиевого порошка промышленной марки ПАП–2, используемого в технологии композиционного материала Al-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>**

В главе исследована структура частиц порошка (пудры) ПАП-2, изучены закономерности его термообработки на воздухе и в вакууме, а также исследованы особенности его прессования.

Установлено, что частицы ПАП-2, как продукта промышленной поставки (п.п.п.), покрыты тонким слоем стеарина и имеют чешуйчатую форму, их толщина относится к наноразмерному диапазону: 100 – 500 нм (рис.1а). Непрямолинейная, изломанная кромка (3) является следствием отрыва по межзеренным границам (4) (рис.1б) плоских зерен в измельчаемых в шаровой мельнице частицах под действием возникающих сдвиговых напряжений при ударно-стирающем воздействии мелющих тел.

Методом просвечивающей электронной микроскопии установлено также, что толщина ( $\delta$ ) поверхностной алюмооксидной пленки на торце частицы в среднем составляет - 5 нм (рис. 1б).

Зафиксировано распределение частиц ПАП-2 по размерам, полученное методом акустической спектроскопии, характеризующееся варьированием их размеров в пределах 0,03 – 10 мкм с максимальной массовой долей, соответствующей 0,6 мкм. При этом удельная поверхность ПАП-2, установленная по методике низкотемпературной адсорбции азота (БЭТ), составляла 4,1322 м<sup>2</sup>/г.

*Специфика термической обработки ПАП-2 на воздухе.* Для ее изучения навеску ПАП-2 (500 г) нагревали на воздухе до температуры 1200 °С со скоростью

100 °С/час, осуществляя изотермические выдержки с шагом 100 °С (суммарная продолжительность термообработки при нагреве от 20 до 1200 °С составила 46 ч).

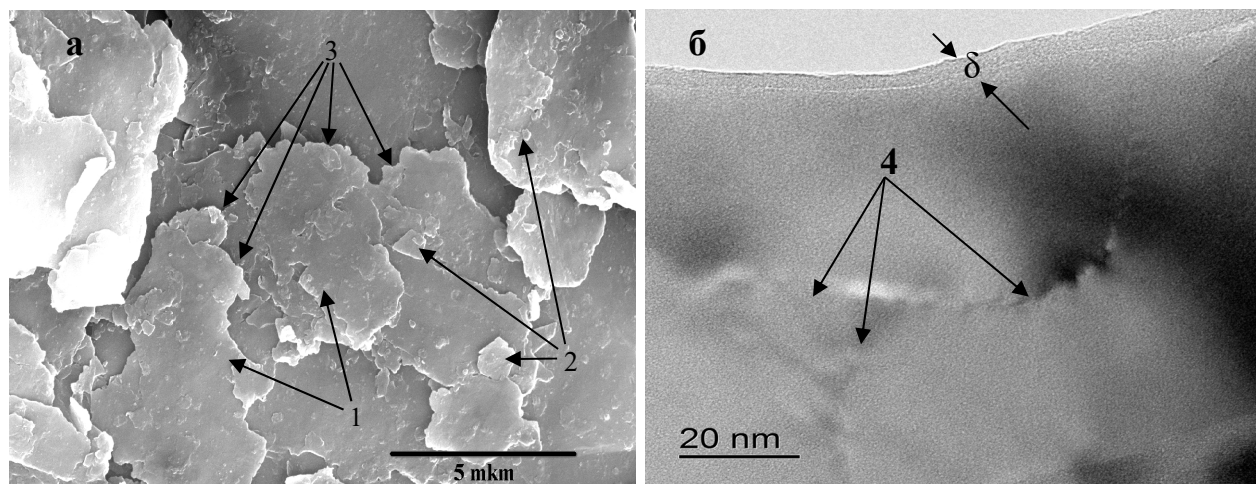


Рисунок 1 - Вид частиц ПАП-2; а) 1,2 – чешуйчатые частицы, 3 –кромка частиц, б) 4 - межзеренные границы, δ - толщина поверхностной алюмооксидной пленки на торце частицы.

Показано, что при нагреве в температурном интервале 100 – 350 °С обеспечивается, постепенный отвод газообразных продуктов сгорания стеарина ( $\text{CO}/\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}_{\text{пар}}$ ), которые могут рассматриваться как защитная окислительно-восстановительная среда, и медленное окислирование поверхности алюминиевых частиц в режиме тления. При температуре 350 °С достигается полное замещение стеарина на пассивирующие алюмооксидные пленки и припекание чешуйчатых частиц по контактирующим плоскостям, что приводит к комкованию ПАП-2 (образуется комкованная пудра – КП).

В указанном температурном интервале наблюдается снижение насыпной плотности порошка (от 0,26 до 0,17 г/см<sup>3</sup>) вследствие повышения коэффициента трения между его частицами, поскольку стеарин перестает выполнять функцию смазки. Это определяет возможность повышения пористости порошковой засыпки вследствие образования «арок» при укладке чешуйчатых частиц. При дальнейшем возрастании температуры термообработки порошка ПАП-2 (от 350 до 1200 °С) наблюдается постепенное повышение его насыпной плотности (до 0,29 г/см<sup>3</sup>) вследствие увеличения степени окислирования частиц.

Установлено, после термообработки ПАП-2 на воздухе (450 °С, 8 ч) его состав был представлен следующими фазами (% об): Al (83),  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  (15),

аморфная фаза (2); после термообработки ПАП-2 на воздухе (800 °С, 2 ч) - Al (49),  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (41),  $\Theta$ - Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (6) аморфная фаза (4); после термообработки ПАП-2 на воздухе (1200 °С, 2 ч) - Al (3),  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (97). При этом оксидирование поверхности алюминиевых частиц при температуре – ниже  $T_{пл}^{Al}$ , происходило по механизму диффузии атомов кислорода через оксидную пленку к алюминию (экзотермическая реакция в системе «газ-твердое»), а при температуре – выше  $T_{пл}^{Al}$ , по механизму их диффузии через оксидную пленку к расплаву алюминия (экзотермическая реакция в системе «газ-жидкость»).

*Расчет толщины оксидной пленки на поверхности плоских чешуйчатых частиц ПАП-2 в результате его термообработки на воздухе при заданной температуре и времени изотермической выдержки.*

Для этого навеску (0,5145 г) ПАП-2 после термообработки на воздухе при 350 °С (пудру КП) подвергали оксидированию по режиму, представленному на рис. 2. Предложено оценивать толщину образующейся оксидной пленки (h), используя следующее соотношение:

$$h = h_i + \Delta h_t = 1,25 + [ (m_i - m_0) / \rho \cdot m_0 \cdot S_{уд} ] \cdot 10^3, \text{ нм} \quad (1),$$

где  $h_i$  – начальная толщина образующейся пассивирующей алюмооксидной пленки, замещающей стеариновое покрытие после термообработки при 350 °С, принятая равной 1,25 нм согласно среднестатистической оценке;  $\Delta h_t$  - приращение толщины алюмооксидной пленки после каждой последующей термообработки на воздухе;  $m_0$  – исходная масса навески ПАП-2;  $m_i$  – масса навески ПАП-2 после каждой термообработки на воздухе при заданной температуре;  $\rho = 3,65 \text{ г/см}^3$  - теоретическая плотность образовавшейся пленки  $\gamma$  – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>;  $S_{уд} (\text{м}^2/\text{г})$  – удельная поверхность ПАП-2, измеренная по методу БЭТ и равная 4,1322 м<sup>2</sup>/г.

Геометрическая интерпретация зависимости (1) (рис. 3) показывает, что возрастание h в интервале от 400 °С до 600 °С описывается «кривой насыщения». До 600 °С увеличение данного параметра «затормаживается» защитным действием плотных алюмооксидных пленок, формирующихся на поверхности чешуйчатых частиц и препятствующих диффузии кислорода воздуха к алюминию. После превышения температуры плавления ( $T_{пл}$ ) алюминия зависимость h от заданной температуры термообработки носит линейный характер (в точке, соответствующей  $T_{пл}^{Al}$ , наблюдается перегиб).

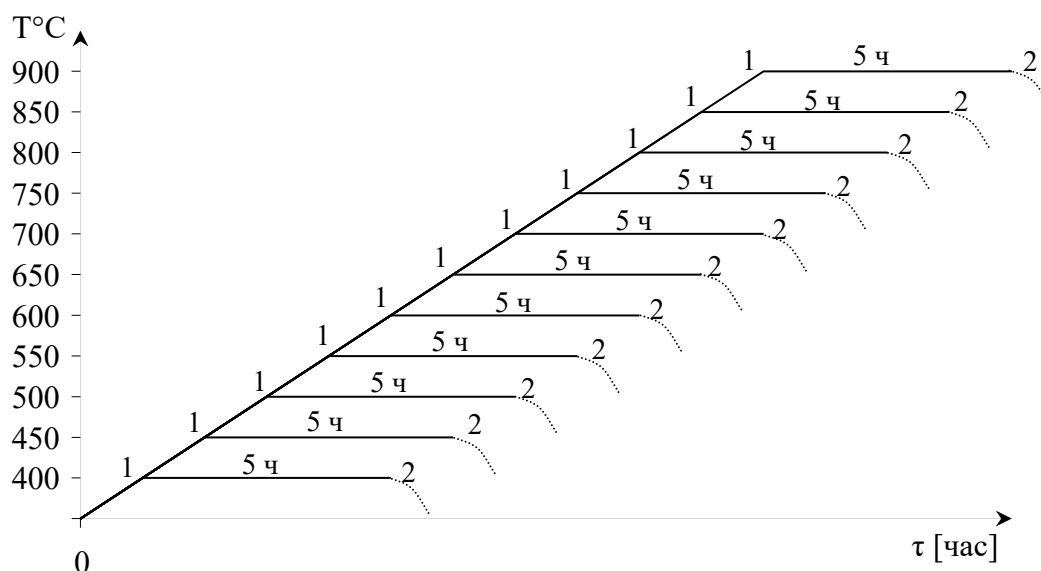


Рисунок 2 - Режим термообработки навески ПАП-2 на воздухе ( $T^{\circ}\text{C}$ -заданная температура –  $\tau$  час, время), 1 – начало изотермической выдержки при заданной температуре, 2 – окончание изотермической выдержки.

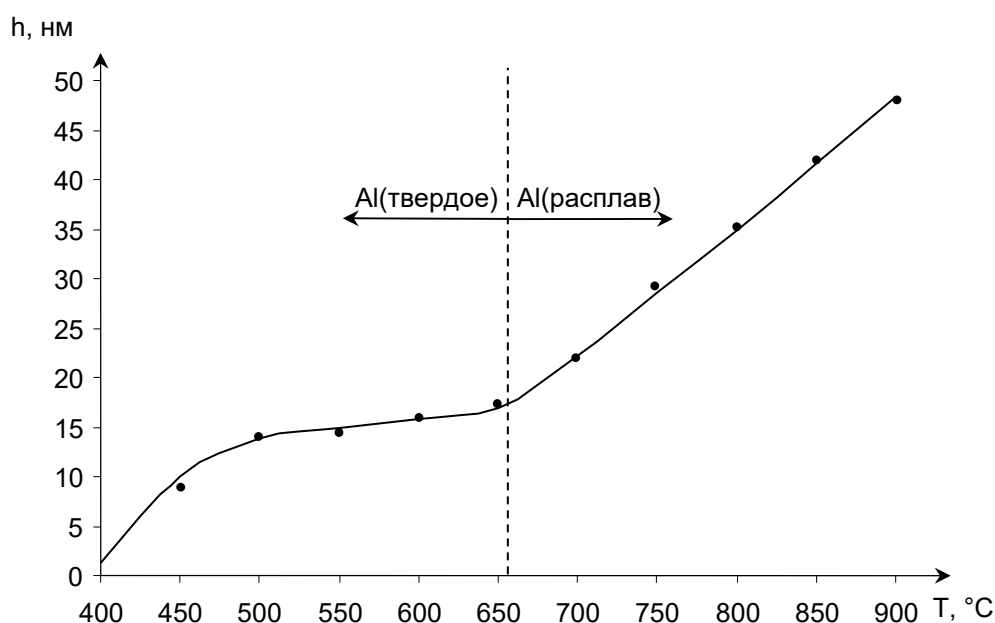


Рисунок 3 - Зависимость толщины ( $h$ ) алюмооксидной пленки на плоских чешуйчатых частицах от заданной температуры термообработки ( $T^{\circ}$ ) на воздухе навески порошка ПАП-2 (время изотермической выдержки при каждой заданной температуре – 5 часов).

При этом плотные алюмооксидные пленки удерживают перегретый (выше  $T_{пл}$ ) алюминиевый расплав. В температурном интервале (660 – 900 °C) наблюдается монотонное возрастание параметра  $h$  вследствие увеличения газопроницаемости поверхностных алюмооксидных пленок на алюминиевых частицах при повышении температуры в результате их термического



расширения. Установлено, что максимальное значение  $h$  (47 нм), достигнутое при 900 °С, соответствует наноразмерному диапазону.

*Особенности термообработки ПАП-2 в вакууме.* Было установлено, что при нагреве пудры КП в вакууме (650 °С, 1 ч, разрежение  $10^{-5}$  мм.рт.ст.) происходило образование слоистых гранул-агломератов (1) размером 10 – 50 мкм, состоящих из припеченных по плоскостям чешуйчатых частиц (рис. 4а). Их образование обусловлено эффектом «зонального уплотнения», наблюдаемого при спекании высокодисперсных порошковых систем. В этом случае порошковая система стремится к понижению поверхностной энергии, при этом возникают локальные зоны, в объеме которых происходит преимущественная усадка и уплотнение с образованием слоистых гранул-агломератов, отрывающихся друг от друга по межагломератным границам. Насыпная плотность полученных слоистых гранул-агломератов составляла 0,37 – 0,40 г/см<sup>3</sup>, содержание в них оксидной фазы ( $\gamma$  – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) – 3,8% масс.

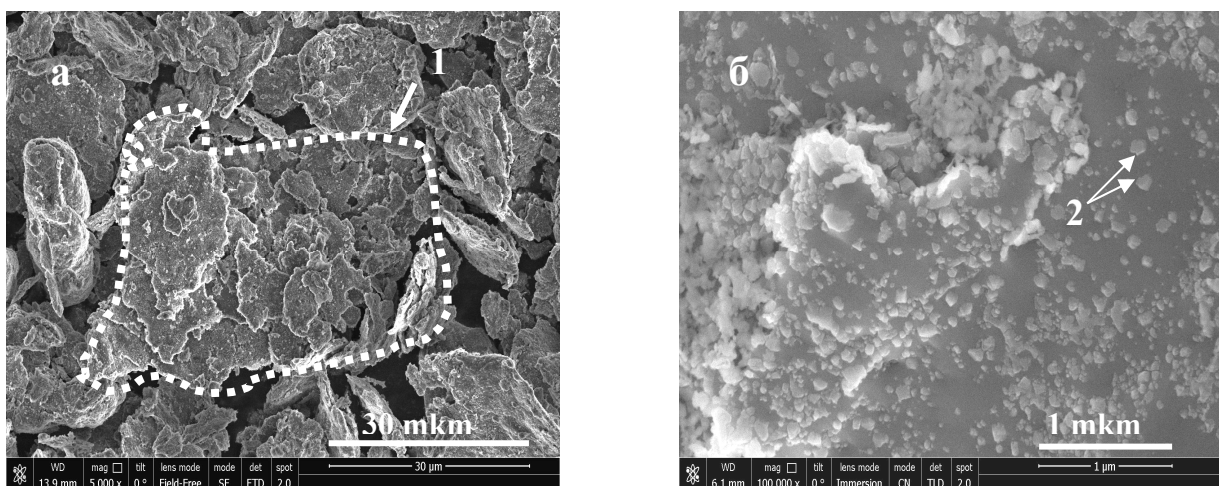


Рисунок 4 - Вид частиц ПАП-2 после термообработки в вакууме (650 °С, 1ч), а – чешуйчатые частицы в составе гранулы-агломерата (1), б – алюмооксидные нановключения (2) на поверхности чешуйчатых частиц.

Методом РФА и РЭМ установлено также, что на поверхности чешуйчатых частиц, составляющих слоистые агломераты, фиксируются алюмооксидные включения (2) наноразмерного диапазона (рис. 4б). Они образуются вследствие отличия коэффициентов термического расширения (к.т.р.) алюминиевой основы пластинчатой частицы ( $37,3 \cdot 10^{-6}$  °С<sup>-1</sup>) и пассивирующей ее поверхностной алюмооксидной пленки ( $7,33 \cdot 10^{-6}$  °С<sup>-1</sup>). Указанное отличие к.т.р. (не менее, чем в 5 раз в интервале 20° - 600°С) приводит к растрескиванию алюмооксидной пленки с образованием

алюмооксидных зерен - нановключений, которые в процессе термообработки стремятся к сфероидизации, что определяет их округлую форму.

Изучение закономерностей поведения ПАП-2 при термообработке на воздухе и в вакууме показало, что последовательность этих термообработок («воздух – вакуум») может рассматриваться как один из эффективных методов гранулирования.

*Особенности прессования ПАП-2.* Установлено, что наличие стеарина на поверхности частиц ПАП-2 делает проблематичным непосредственное прессование этого порошка в стальных пресс-формах, так как становится невозможным формирование прочных контактных металлических мостиков между частицами при приложении давления. Кроме того, наличие стеарина на поверхности чешуйчатых алюминиевых частиц является причиной возникновения так называемых «расслойных» трещин при выпрессовке образца из пресс-формы в результате упругого расширения данной жировой добавки после снятия давления прессования.

Поэтому для использования метода прессования с целью изготовления порошковых изделий, необходимо применять специальные методы подготовки ПАП-2 - продукта промышленной поставки (п.п.п.). Для этого его подвергали термообработке на воздухе при 350 °С с целью выжига стеарина, получая порошковый продукт КП, а также продукт КП термообрабатывали в вакууме (650 °С, 1ч, разрежение 10<sup>-5</sup>мм.рт.ст.), получая слоистые гранулы-агломераты по механизму «зонального уплотнения» (гранулированный ПАП-2).

С использованием представлений М.Ю. Бальшина показано, что для ПАП-2 – п.п.п. характерны чрезвычайно высокие значения коэффициента прессуемости ( $m = 10,7$ ) и величины  $\lg P_{\max} / P_{\max}$  (1,5/3200 МПа) (рис. 5а), что делает невозможным применение метода прессования для получения порошковых заготовок. Для порошкового продукта КП ( $m=4,63$ ;  $\lg P_{\max} / P_{\max} = 0,89/790$  МПа) (рис. 5б) и гранулированного ПАП-2 ( $m=4,18$ ;  $\lg P_{\max} / P_{\max} = 0,79/626$  МПа) (рис. 5в) достигается существенное улучшение прессуемости и обеспечивается возможность получения бездефектной порошковой заготовки при использовании обычно применяемого интервала давления прессования, принятого в технологии порошковой металлургии. Кроме того, установлено, что увеличение времени термообработки ( $\tau$ ) порошка в вакууме приводило к значительному ухудшению его прессуемости ( $m=4,5$ ;  $\lg P_{\max} / P_{\max} = 0,83/682$  МПа при  $\tau=5$  ч;  $m=4,52$ ;  $\lg P_{\max} / P_{\max} = 0,87/741$  МПа при  $\tau=14$  ч) по сравнению с

гранулированным ПАП-2, что обусловлено возрастанием степени окисления частиц порошка в результате их взаимодействия с остаточными молекулами кислорода воздуха в печном пространстве.

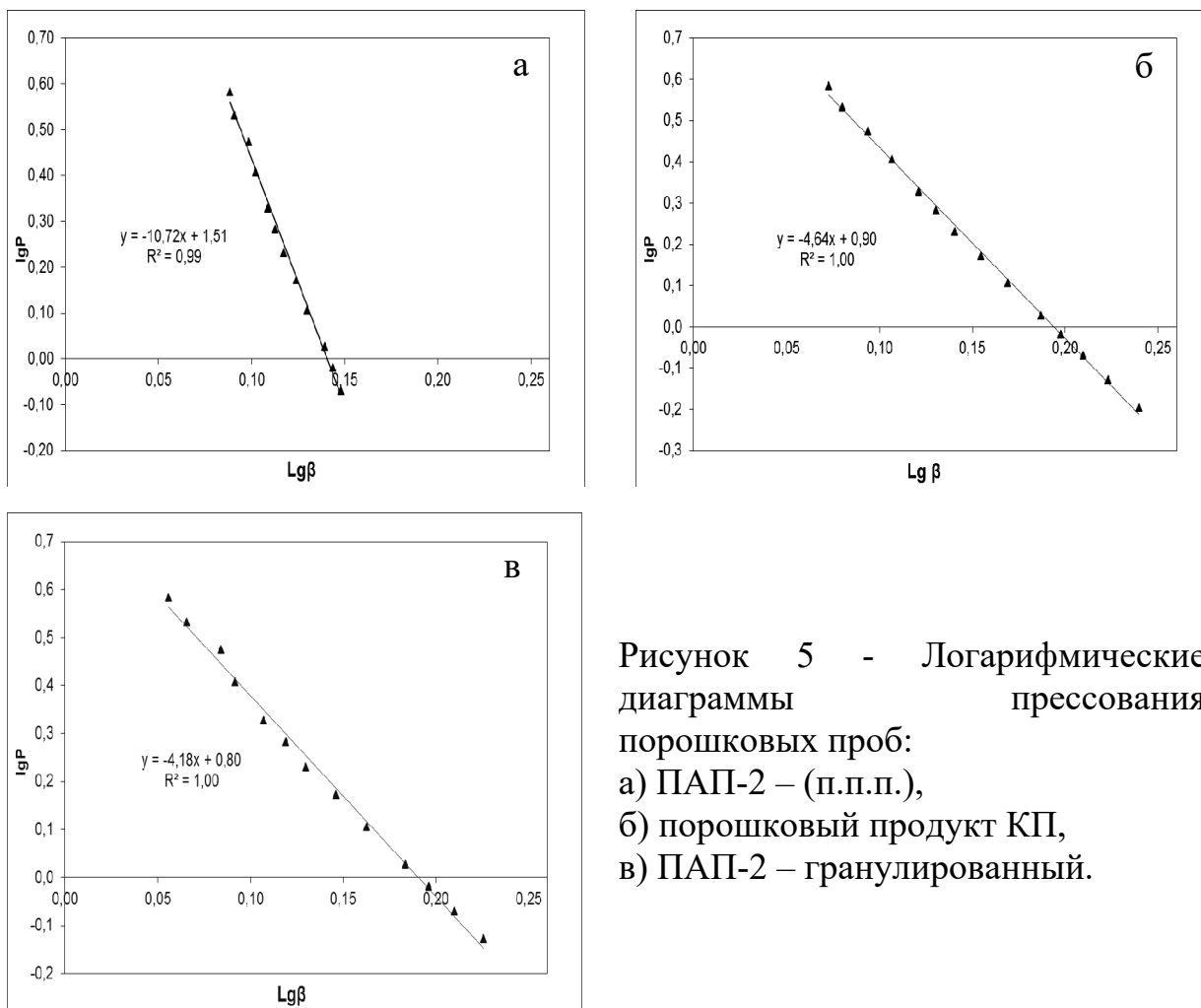


Рисунок 5 - Логарифмические диаграммы прессования порошковых проб:  
а) ПАП-2 – (п.п.п.),  
б) порошковый продукт КП,  
в) ПАП-2 – гранулированный.

#### Глава 4. Получение композиционного материала в системе Al-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> методом реакционного спекания порошковых заготовок из ПАП-2 на воздухе в режиме фильтрационного горения

В главе рассмотрен механизм формирования структуры материала при прессовании ПАП-2 и реакционного спекания (РС) прессовок на воздухе в режиме фильтрационного горения (ФГ), а также приведены физико-механические свойства спеченных образцов.

Показано, что уплотнение прессовки достигается вследствие пластической деформации чешуйчатых Al частиц в результате нагружения (рис. 6 а,б), при этом в поверхностных оксидных пленках (1) этих частиц (2) происходят разрывы (3) из-за действия сдвиговых напряжений. Перекрывание локальных областей разрывов контактирующих частиц приводит к возникновению между ними контактных металлических мостиков (Al – Al) (4)

по которым, вследствие трения, происходит холодная сварка частиц. Тогда структура прессовки представлена уложенными по плоскостям чешуйчатыми Al частицами с поверхностной оксидной пленкой, связанными по металлическим мостикам. За счет неплотного прилегания чешуйчатых Al частиц в местах их стыков в прессовке имеются воздухонаполненные поры микронного сечения (5,6), совокупность которых представляет систему открытых сообщающихся щелевидных пор (5). Воздух в объеме сообщающихся щелевидных пор является реагентом, обеспечивающим протекание РС в режиме ФГ.

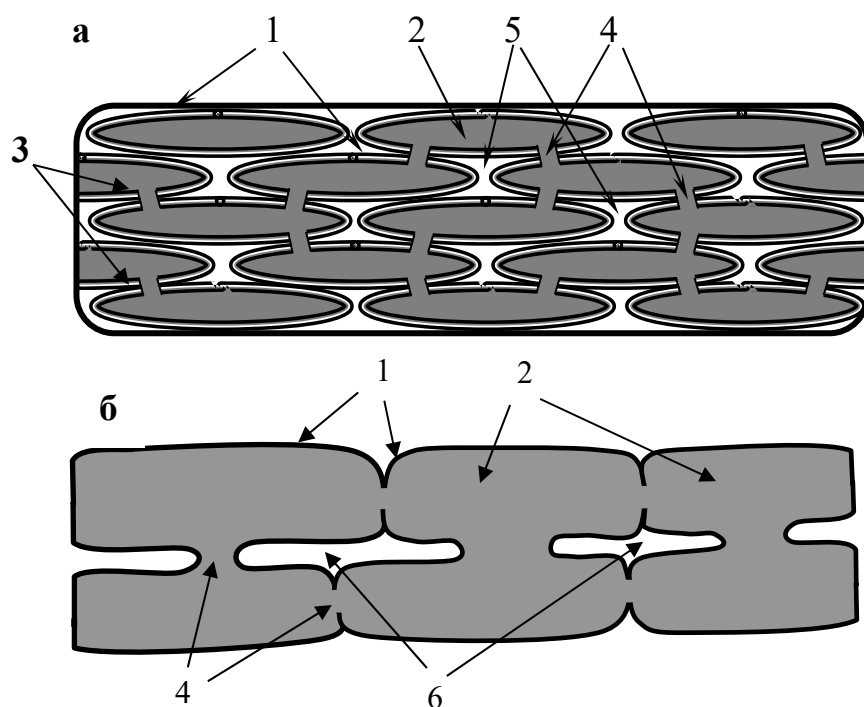


Рисунок 6 – Вид структуры прессовки, содержащей открытые сообщающиеся (а) и замкнутые изолированные (б) поры: 1 – поверхностные алюмооксидные пленки чешуйчатых частиц – (2), 3 – разрывы в алюмооксидных пленках, 4 – контактные мостики (Al-Al), 5 – открытые сообщающиеся воздухонаполненные щелевидные поры, 6 – замкнутые изолированные воздухонаполненные щелевидные поры.

При повышении давления прессования более 600 МПа происходит подавление системы сообщающихся открытых щелевидных пор, они превращаются в замкнутые изолированные щелевидные поры микронного сечения (б).

Установлено, что при нагреве прессовок до 600 °С происходит зажигание их поверхности и распространение фронта горения внутрь объема вследствие инициирования экзотермической реакция горения алюминия.

Далее реализуется ФГ вследствие расходования кислорода воздуха из открытого порового пространства, в результате чего возникает некоторый перепад парциального давления кислорода между объемом воздуха, обтекающим образец, и его объемом, содержащимся в открытых порах. Это служит причиной притока воздуха внутрь образца (или его фильтрации образцом) до тех пор, пока в его порах и по его поверхности не образуется достаточного количества алюмооксидной фазы, снижающей проницаемость для газообразного компонента реакции. Когда его газопроницаемость прекращается, то наблюдается затухание реакции горения алюминия.

Максимальная яркостная температура поверхности образцов в процессе ФГ составляла 1500 °С. При этом прочности алюмооксидных пленок на поверхности алюминиевых частиц оказывается достаточной для того, чтобы выдержать напряжения, возникающие вследствие образования перегретого расплава алюминия. Вид структуры реакционно-спеченного материала – кермета Al-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, показан на рис. 7.

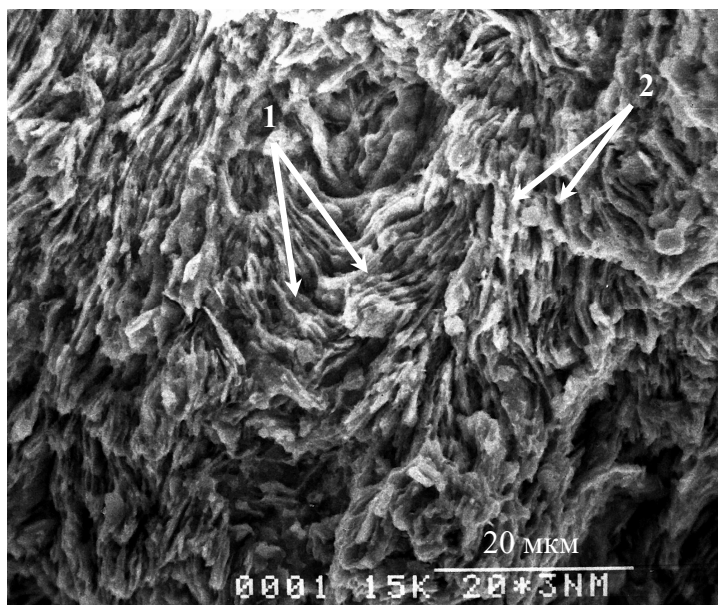


Рисунок 7 - Вид поверхности излома кермета Al-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 1- слоистые пакеты из чешуйчатых частиц, 2- границы раздела между пакетами (1).

В образцах, содержащих замкнутые изолированные щелевидные поры, ФГ не наблюдалось, имело место твердофазовое спекание.

Полученный КМ Al-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> имеет следующие свойства: плотность – 2,1–2,6 г/см<sup>3</sup>,  $\sigma_{изг}$  (при 20 °С) – 100 – 350 МПа,  $\sigma_{изг}$  (при 500 °С) – 100 – 150 МПа, содержание оксидной фазы – 5 – 40 % об.

В главе также рассмотрен механизм формирования мелкокристаллического  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> покрытия на поверхности порошковой заготовки (ПЗ) из ПАП-2, содержащей 1% (об) тонкомолотого натрий-силикатного стекла, в процессе ее ФГ для использования полученного материала в качестве абразивного инструмента.

Показано, что при нагреве ПЗ до температуры 550 °С (рис. 8) первоначально инициируется экзотермическая реакция горения алюминия -  $4Al + 3O_2 = 2Al_2O_3$  (1) (максимальная яркостная температура образца  $T_{я\ max} - 1500$  °С), затем фиксировали возбуждение экзотермической реакции взаимодействия алюминия с диоксидом кремния, входящим в состав натрий-силикатного стекла -  $4Al + 3SiO_2 = 2Al_2O_3 + 3Si$  (2) (вторая стадия горения  $T_{я\ max} - 1800$  °С). В этих условиях наблюдается интенсивное испарение алюминия ( $Al_{расплав} \rightarrow Al_{пар}$ ), а также образование неустойчивого парообразного соединения - пероксидного комплекса  $[Na_2O_2]^*$ , разлагающегося с образованием паров оксида натрия и чрезвычайно реакционно-активного атомарного кислорода:  $[Na_2O_2]^*_{(пар)} \rightarrow Na_2O_{(пар)} + O\cdot$ .

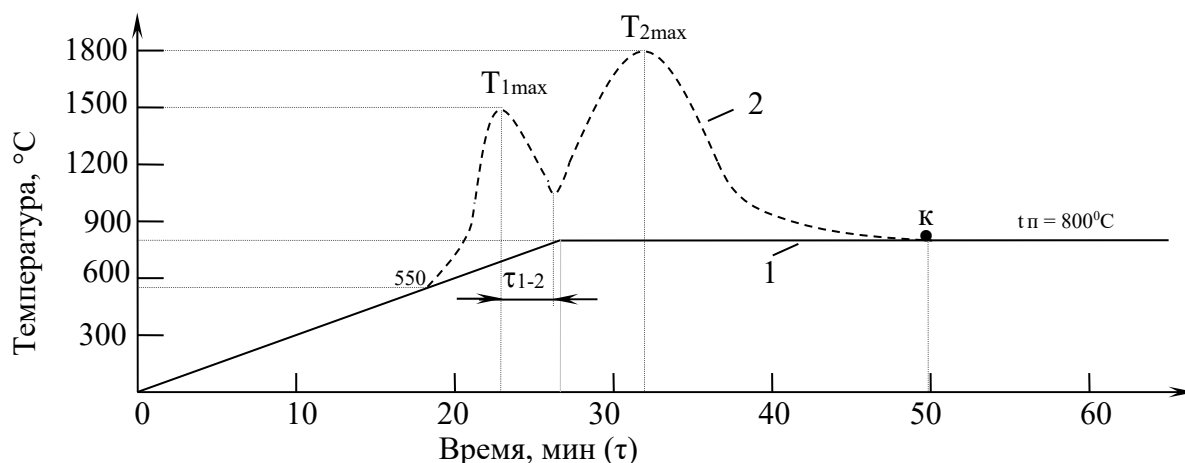


Рисунок 8 – Температурно-временные параметры реакционного спекания ПЗ в режиме ФГ: 1 – кривая изменения температуры в печном пространстве, построенная по показаниям термопары, 2 – кривая изменения яркостной температуры поверхности образца, построенная по показаниям пирометра,  $\tau_{1-2}$  - интервал времени между реакциями (1) и (2),  $t_{п}$  – температура в печи.

Благодаря этой реакции осуществляется транспорт атомарного кислорода, который в поверхностном слое образца взаимодействует с адсорбированными в нем атомами парообразного алюминия с образованием промежуточных летучих субоксидов ( $AlO$  и  $Al_2O$ ), превращающихся, в конечном итоге, в стехиометрический корунд  $\alpha-Al_2O_3$  (рис. 9):  $Al_{(пар)} + O\cdot \rightarrow AlO_{(пар)}$ ;  $Al_{(пар)} + O\cdot \rightarrow Al_2O_{(пар)}$ ;  $AlO_{(пар)} + O\cdot \rightarrow \alpha-Al_2O_3$  (кристаллы);  $Al_2O_{(пар)} + O\cdot \rightarrow \alpha-Al_2O_3$  (кристаллы).

Свойства полученного материала: плотность – 2,3 г/см<sup>3</sup>,  $\sigma_{изг}$  – 120 МПа,  $K_{1с}$  – 3,6 МПа·м<sup>1/2</sup>, число твердости по Бринеллю – 32.

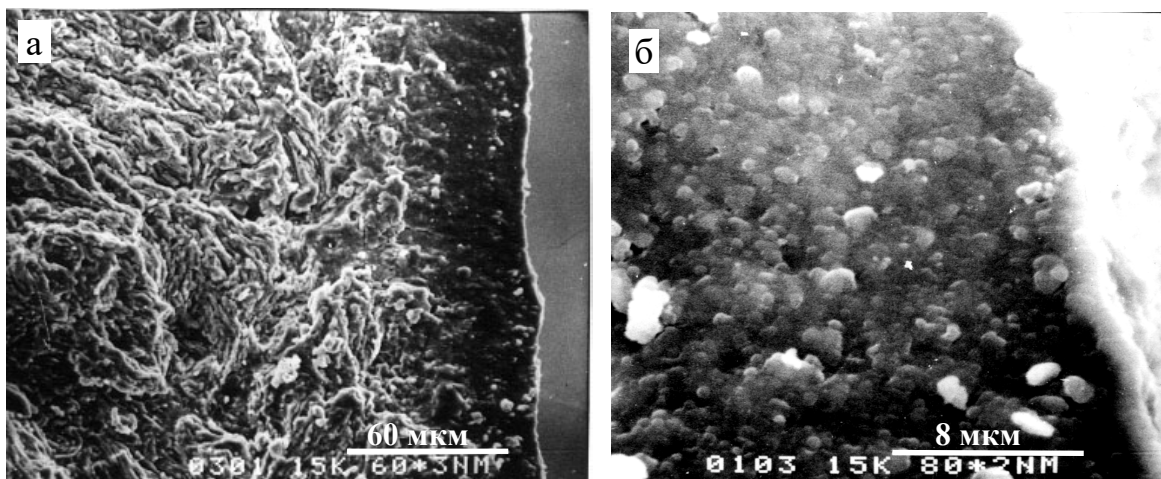


Рисунок 9 – а) вид мелкокристаллического  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  покрытия (30-50 мкм) на поверхности образца; б) кристаллы  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  (0,1 – 2 мкм) в составе покрытия.

### **Глава 5. Перспективы получения пористой керамики на основе $\text{Al}_2\text{O}_3$ с использованием процесса фильтрационного горения на воздухе порошковых заготовок, содержащих ПАП-2**

Пористая керамика значительно востребована в технике в качестве высокотемпературной теплоизоляции (или теплозащиты), термостойкого огнеприпаса, фильтров для жидких и газовых сред, носителей катализаторов, мембран, что определяет актуальность разработки новых экономичных технологических подходов, обеспечивающих ее получение. При этом для керамики, предназначенной для высокотемпературной эксплуатации, весьма важным является показатель термостойкости, определяющий её рабочий ресурс.

В данной главе рассмотрены такие подходы, базирующиеся на ФГ порошковых заготовок, содержащих смесь алюминиевого порошка ПАП-2 (продукт КП) с наполнителем из алюмооксидных частиц (сферолитов  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  или каолиновых волокон), а также на эффекте «зонального уплотнения» при спекании порошковых заготовок из наноразмерных частиц – продуктов сгорания алюминиевого порошка ПАП-2 (продукта КП) на воздухе. Кроме того, описана новая, разработанная в рамках данной работы, экспериментальная методика определения термостойкости керамики, основанная на испытании призматических образцов со специальным надрезом - концентратором напряжений, позволяющая рассчитывать параметры, характеризующие сопротивление структуры материала инициированию и росту трещин из вершины данного концентратора при термическом нагружении.

Для получения керамики 1-го типа пористые сферолиты технического глинозема предварительно подвергали термообработке на воздухе при температуре 1350 °С в течение 1 часа для завершения модификационного перехода  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ , сопровождающегося уменьшением объема на ~ 14%. Затем ПАП-2, в количестве ( $V_{\text{ПАП-2}}=30 - 70\%$  об), смешивали со сферолитами и прессовали полученную смесь под давлением 200 МПа, получая ПЗ. При смешивании частицы ПАП-2 «намазывались» на поверхность (3) сферолитов (1), выполняя функцию пластичной связки при прессовании, а также армирующих элементов, образующих упрочняющий каркас (4) (рис. 10).

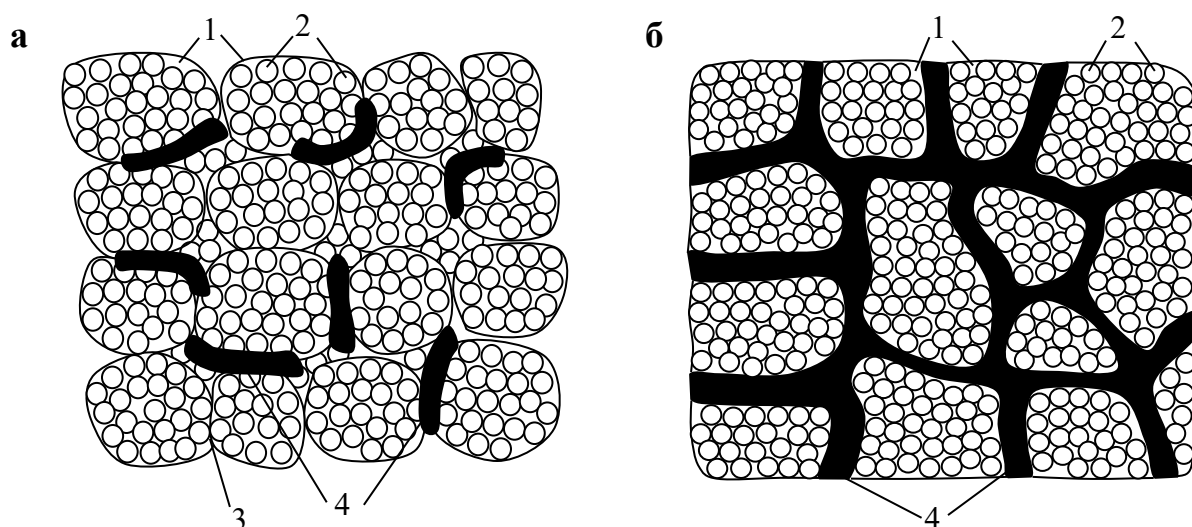


Рисунок 10 - Представление армирования пористого алюмооксидного материала частицами ПАП-2: а – дискретное армирование ( $V_{\text{ПАП-2}} < 70\%$  об.), б – «непрерывное» армирование ( $V_{\text{ПАП-2}} = 70\%$  об); 1 – пористые сферолиты, 2 – субмикронные кристаллы в составе сферолитов, 3 – поверхность сферолитов (1), 4 – упрочняющий каркас.

Полученные ПЗ нагревали на воздухе до температуры 500-550 °С, при которой инициировался процесс ФГ ( $T_{\text{я max}} - 1200^\circ\text{C}$ ), по завершении ФГ нагрев продолжали до температуры 1500°С с последующей изотермической выдержкой, обеспечивающей полное окисление алюминия и спекание материала (рис. 11а) (свойства керамики:  $\rho=1,9-2,3 \text{ г/см}^3$ ,  $P_{\text{откр.}}=38-50\%$ ,  $\sigma_{\text{изг}}=10-50 \text{ МПа}$ ).

Для получения керамики 2-го типа (ультралегковесной теплоизоляции) дискретные каолиновые волокна смешивали с ПАП-2 ( $V_{\text{ПАП-2}}=10 - 30\%$  об) в водной суспензии. Из полученной смеси откачивали жидкость путем вакуумной фильтрации, высушивали полученную ПЗ на воздухе и нагревали до температуры 500-550 °С, при которой инициировалось ФГ ( $T_{\text{я max}} - 1500 \text{ }^\circ\text{C}$ ).



После его завершения нагрев продолжали до температуры 1500 °С, при которой происходило полное окисление алюминия и образование  $\alpha - \text{Al}_2\text{O}_3$ .

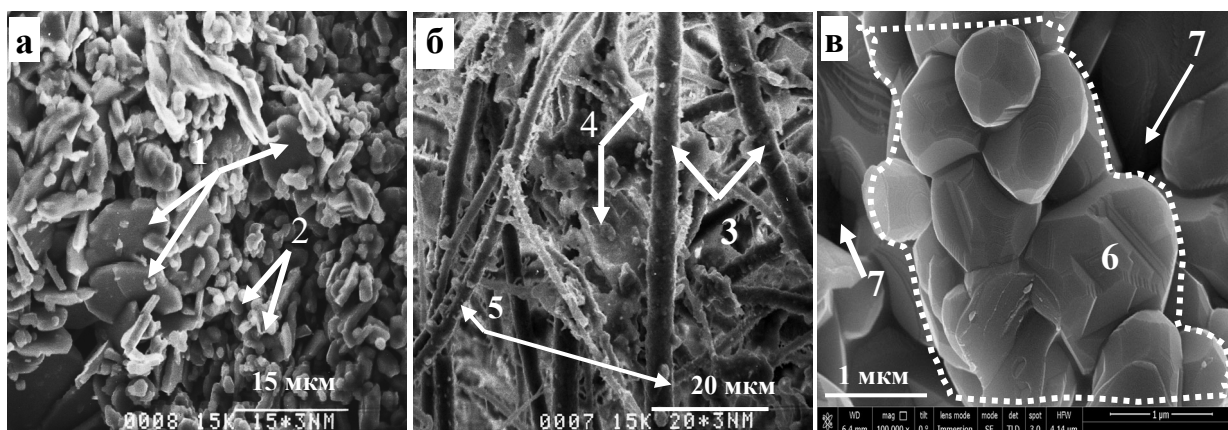


Рисунок 11 – Вид структуры пористой керамики а) 1-го типа: 1 - пластинчатые  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  – частицы в составе каркаса, 2 -  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  кристаллы в составе сферолитов, б) 2-го типа: 3 - каолиновые волокна, 4,5 – алюмооксидные пластинчатые и каплеподобные частицы, связывающие волокна, в) 6 - агломерат из субмикронных зерен  $\alpha - \text{Al}_2\text{O}_3$ , 7 – межагломератные поры.

Установлено, что в структуре рассматриваемого материала связывание каолиновых волокон (1) достигается путем их перекрытия пластинчатыми  $\text{Al}_2\text{O}_3$  – частицами (2) и  $\text{Al}_2\text{O}_3$  – каплеподобными частицами (3) в результате припекания по областям контакта (рис. 12). Частицы (2) наследуют структуру чешуйчатых частиц ПАП-2, а частицы (3) возникают вследствие образования «сидячих» капель из агломератов пылевидной фракции ПАП-2 при перегреве выше  $T_{\text{пл}} \text{ Al}$  (рис. 11б) (свойства теплоизоляции:  $\rho=0,25\text{-}0,5 \text{ г/см}^3$ ,  $P_{\text{об.}}=88\text{-}93\%$ ,  $\sigma_{\text{смятия}}=0,1 - 0,15 \text{ МПа}$ ,  $\lambda_{20 - 1000 \text{ °C}}=0,06 - 0,17 \text{ Вт/м}\cdot\text{°K}$ ). Малая теплопроводность теплоизоляции обеспечивается за счет экранирующего действия пластинчатых алюмооксидных частиц, расположенных нормально к тепловому потоку.

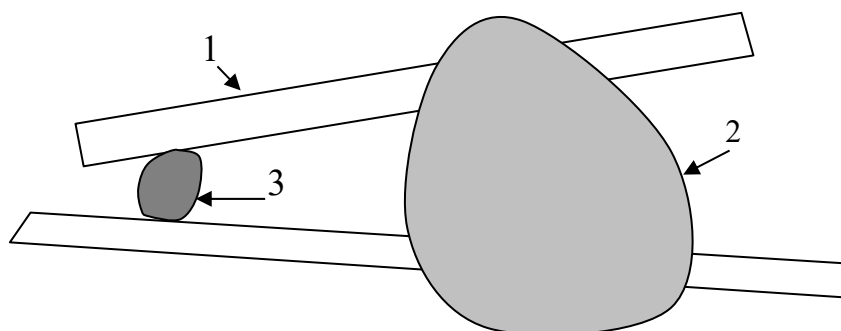


Рисунок 12 - Представление связывания каолиновых волокон в объеме теплоизоляции: 1 – каолиновые волокна; 2 – пластинчатая алюмооксидная частица; 3 – алюмооксидная каплеподобная частица.

Для получения керамики 3-го типа ПАП-2 загружали в огнеупорную емкость и нагревали на воздухе до температуры 550 °С, инициируя загорание его поверхности и последующее горение всего объема данного порошка ( $T_{я\ max} \sim 2000^\circ\text{C}$ ). После завершения горения формировался спек, который измельчали в планетарной мельнице, получая порошок, состоящий из пористых агломератов (5-100 мкм). Такие агломераты включали частицы наноразмерного диапазона, связанные дисперсионными силами. Из измельченного спека прессовали опытные образцы под давлением 200 МПа и спекали их на воздухе (1700°С, 2 ч).

Показано, что пористая структура керамики формируется в результате «зонального уплотнения» при спекании используемой высокодисперсной, наноразмерной порошковой системы. Агломераты (1), состоящие из наноразмерных частиц (2), можно рассматривать как зоны, внутри которых плотность превышает локальную плотность межагломератных границ (3). Между наноразмерными частицами имеются поры (4) (так называемые внутриагломератные поры), размер которых сопоставим с размером наночастиц (рис. 13а). В процессе спекания происходит усадка, сопровождающаяся сжатием агломератов (рис. 13б). В данном случае агломераты - это зоны, в объеме которых происходит преимущественное уплотнение вследствие усадки (отсюда происхождение термина – «зональное уплотнение»).

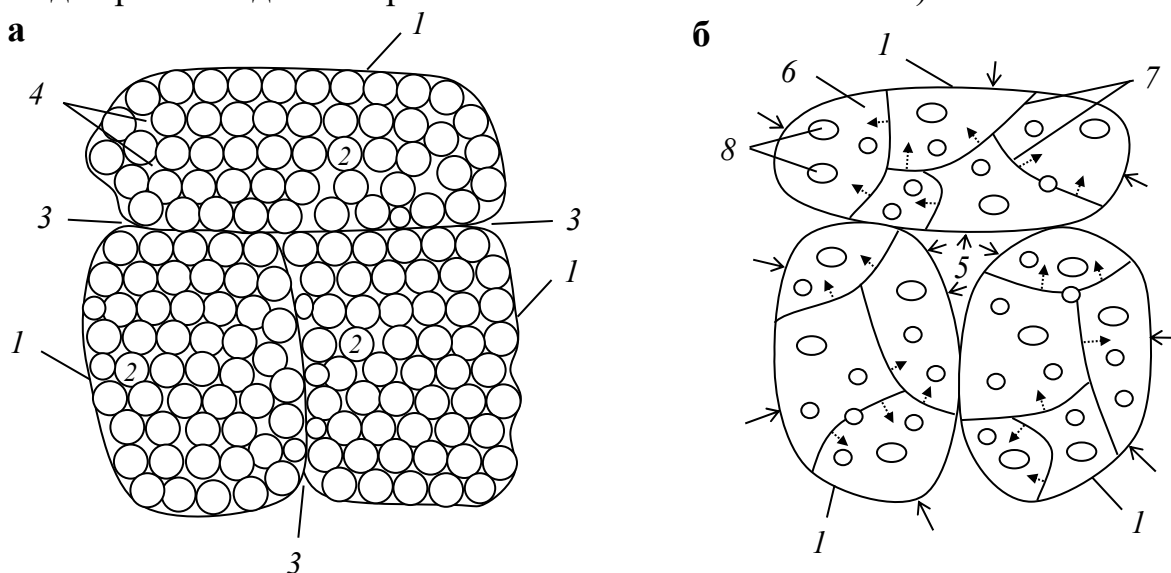


Рисунок 13 – Схематическое изображение процесса «зонального уплотнения» при спекании порошковой заготовки из наноразмерных частиц: а) – структура сырца, б) – структура спеченного материала.

1– агломераты, 2 - наноразмерные частицы, 3 – межагломератные границы, 4 – внутриагломератные поры, 5 – межагломератная пора, 6 – зерна, 7 – межзеренные границы, 8 – внутризеренные поры (стрелками показаны направление сжатия агломератов - 1 в результате усадки и направление миграции межзеренных границ - 7 вследствие собирательной рекристаллизации).

Результатом «зонального уплотнения» является локальный отрыв по границам контактирующих соседних агломератов (1) с образованием межагломератных пор (5). При этом происходит диффузионное сращивание наночастиц с образованием зерен (6), что определяется стремлением системы к понижению поверхностной энергии.

В этом случае происходит захват в состав зерен (6) внутриагломератных пор, которые становятся внутризеренными порами (7). Далее, в результате миграции межзеренных границ (8), вследствие собирательной рекристаллизации, происходит перераспределение количества пор, содержащихся внутри зерен. При этом система межагломератных пор в образце формирует его открытое поровое пространство (рис. 11в), а внутризеренные поры являются закрытыми (свойства керамики:  $\rho=2,45 \text{ г/см}^3$ ,  $P_{\text{общ.}}=39\%$ ,  $P_{\text{откр.}}=30\%$ ,  $P_{\text{закр.}}=9\%$ ,  $\sigma_{\text{изг}}=50\text{-}60 \text{ МПа}$ ).

Согласно разработанной экспериментальной методике определения термостойкости керамики предложено подвергать термоудару призматический образец с созданным в его объеме надрезом заданной длины и геометрической формы (рис. 14). Для этого образец фиксировали в конических отверстиях (3) цилиндров (1 и 2) специального устройства (рис. 15) и вводили в печное пространство через отверстие (14), нагревая до заданной температуры. Затем его выводили из печного пространства и подавали в вершину надреза струю хладагента через сопло (16).

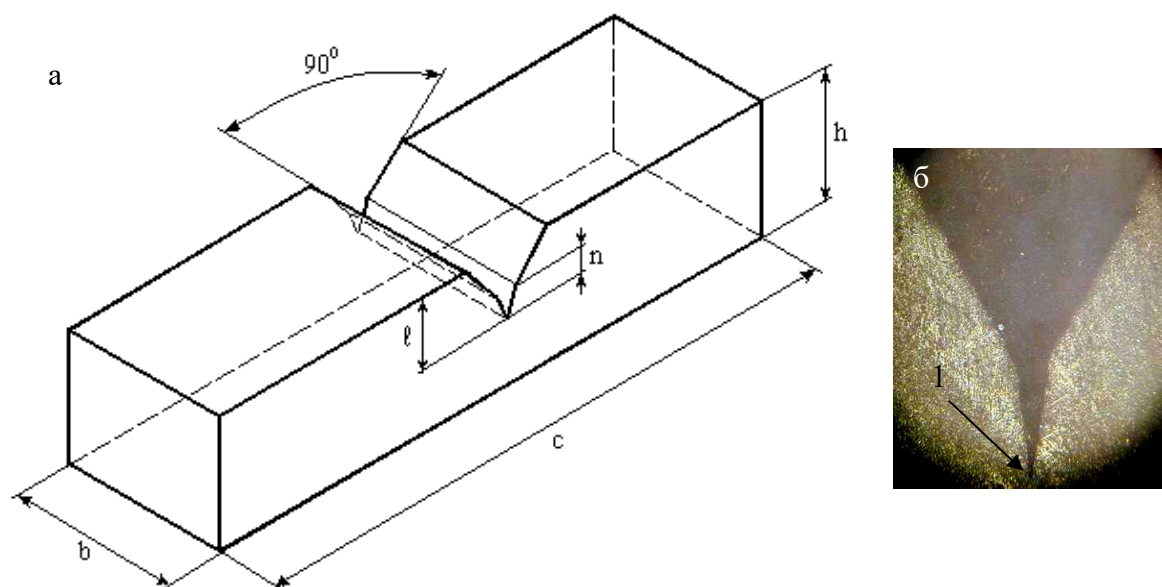


Рисунок 14 – а) вид образца с надрезом для испытаний на термостойкость:  $l=0,5 \times h$ ,  $n=0,5 \text{ мм}$ ,  $b=8 \text{ мм}$ ,  $h=5 \text{ мм}$ ,  $c=40 \text{ мм}$ , б) - радиус кривизны вершины надреза (1) в спеченном образце – 8 мкм.

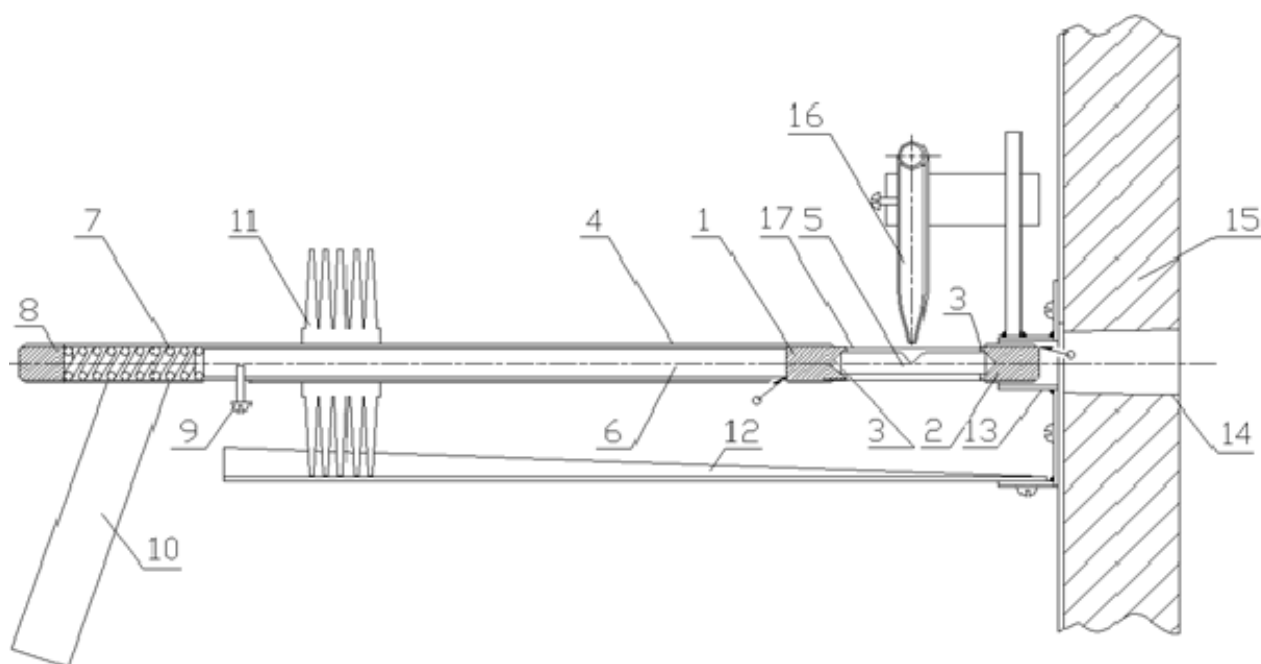


Рисунок 15 - Схема устройства для термоциклирования призматических образцов: 1 - подвижный цилиндр; 2 - жестко закрепленный цилиндр; 3 - конические отверстия; 4 - труба; 5 - призматический образец с надрезом; 6 - стержень; 7 - пружина; 8 - заглушка; 9 - курок; 10 - рукоятка; 11 - радиатор; 12 - направляющий желоб; 13 - штуцер; 14 - отверстие в стенке (15) печи; 16 - сопло; 17 - сквозная прорезь.

Для количественной оценки сопротивления структуры материала инициированию и развитию термических трещин, нами предложены следующие характеристики термостойкости:  $(1 - K_{IC}^T / K_{IC}) \cdot 100\%$  (1),  $\sigma_H^T / \sigma$  (2),  $\sigma_H / \sigma_H^T$  (3), где  $K_{IC}$  и  $K_{IC}^T$  - критические коэффициенты интенсивности напряжений образцов до и после термоудара соответственно,  $\sigma$  - предел прочности при изгибе ненадрезанного (гладкого) образца,  $\sigma_H$  - предел прочности при изгибе образца с надрезом,  $\sigma_H^T$  - предел прочности при изгибе образца с надрезом после термоудара. По своему физическому смыслу отношение (1) представляет собой величину относительной потери трещиностойкости (%) материала после термоудара. Отношение (2) определяет нечувствительность (отн. ед.) структуры керамики к дефектам (локальным микроразрушениям), образовавшимся у вершины надреза в результате термоудара.

Чем выше величина отношения (2), тем более нечувствителен материал к указанным дефектам. Отношение (3) характеризует степень накопления (отн. ед.) дефектов у вершины надреза в результате термоудара. Чем оно выше, тем

большой объем материала захвачен локальными микроразрушениями, определяющими снижение несущей способности живого сечения образца перед вершиной надреза.

Предложенные характеристики позволяют определять сопротивление структуры термонагруженного материала иницированию разрушения - при их определении после первого термоцикла, и развитию разрушения – после заданного числа термоциклов. Также данная методика позволяет существенно снизить разброс значений получаемых характеристик термостойкости (относительная погрешность – не более 5%), что повышает достоверность получаемых результатов.

Показано, что для пористой керамики 1-го и 3-го типа значения параметров (1) – (3) составили 12,5-15%, 0,8-0,9 (отн.ед.), 1,05-1,09 (отн.ед.) и 10%, 0,78 (отн.ед.), 1,16 (отн.ед.) – соответственно (для сравнения: для плотной  $Al_2O_3$  – керамики эти параметры составили – 62,5%, 0,29 отн.ед., 1,34 отн.ед.).

## **Глава 6. Физико-химические аспекты технологии получения дисперсно-упрочненного и волоконно-армированного композиционного материала с использованием алюминиевого порошка ПАП-2**

В данной главе рассмотрены две технологические схемы (т.с.), обеспечивающие упрочнение материала дисперсными частицами, согласно которым проводили спекание порошковых изделий из ПАП-2 в вакууме по твердофазному (1-я т.с.) или жидкофазному (2-я т.с.) механизмам. А также описан технологический подход создания волоконно-армированного материала при использовании в качестве армирующего элемента сеток, сплетенных из стального троса.

Таблица 1 – Прочностные характеристики материалов

Материал	T °C*	$\sigma_B$ , МПа	$\sigma_{0,2}$ , МПа	$\sigma_{0,2} / \sigma_B$	$\delta$ , %
САП – 1, $\rho=2,75$ г/см <sup>3</sup> , содержание $\gamma$ $Al_2O_3$ – 7,5%	20	300	210	0,7	10
	100	260	200	0,76	10
	250	180	140	0,77	8
	350	120	100	0,83	13
	500	60	55	0,91	3
Разработанный материал: $\rho=2,54$ г/см <sup>3</sup> , содержание $\gamma$ $Al_2O_3$ – 3,8%	20	200	160	0,8	5
	300	180	150	0,83	4
	500	80	68	0,85	3,5
	600	50	45	0,9	1,5

\*– температура испытания на воздухе

В соответствии с 1-ой т.с. реализуется экономичный способ изготовления дисперсно-упрочненного, жаропрочного КМ в системе Al-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> при незначительном содержании (3,8% масс) упрочняющей алюмооксидной фазы. В качестве исходного сырья использовали гранулированный порошок, полученный в результате термообработки ПАП-2 (продукт КП) в вакууме (650 °С, 1 час, разрежение 10<sup>-5</sup> мм.рт.ст.) (рис. 4а). На поверхности чешуйчатых частиц, составляющих гранулы, содержатся наноразмерные алюмооксидные включения (рис. 4б), образующиеся вследствие эффекта «сфероидизации» поверхностных оксидных пленок. Образцы получали прессованием гранулированного порошка под давлением 700 МПа и их последующим твердофазным спеканием в вакууме (600 °С, 1ч).

В структуре спеченного нанослоистого материала достигалось равномерное распределение нановключений γAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Установлено, что для разработанного материала наблюдается повышенная жаропрочность по сравнению с САП – 1 (табл. 1), что можно объяснить более эффективным торможением дислокаций наноразмерными включениями γ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в пределах ограниченного объема нанослоев в структуре разработанного материала.

При этом для преодоления дислокациями границ между нанослоями требуется дополнительное приращение нагрузки, обеспечивающей их перемещение в полосах скольжения.

В соответствии с 2-ой т.с. в качестве исходного сырья использовали ПАП-2 – продукт промышленной поставки (п.п.п.), который гранулировали путем его смешивания с 5% водным раствором ПВС (3% масс на сухой остаток) в высокоскоростном пропеллерном смесителе. Образование гранул (10-200 мкм) достигалось благодаря клеящей способности ПВС.

После сушки полученного гранулята из него прессовали порошковые заготовки (ПЗ) под давлением 300 МПа, которые термообрабатывали в вакууме (630 °С, 1ч) с целью термического разложения органического компонента (стеарин + ПВС).

Установлено, что при температуре 630 °С фиксируется начало образования эвтектического расплава Al/Al<sub>4</sub>C<sub>3</sub> в соответствии со следующей последовательностью реакций: C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>(C<sub>18</sub>H<sub>35</sub>O<sub>2</sub>)<sub>3</sub> → CH<sub>4</sub>+CO<sub>2</sub>+H<sub>2</sub>O<sub>(пар)</sub>+C (1), Al+C → Al<sub>4</sub>C<sub>3</sub> (2), Al+ Al<sub>4</sub>C<sub>3</sub> → Al<sub>4</sub>C<sub>3</sub>/ Al (эвтектический расплав) (3). По реакции (1) происходит термическое разложение в вакууме органического компонента с образованием углеродного остатка на поверхности чешуйчатых алюминиевых

частиц, согласно реакции (2) имеет место синтез кристаллических частиц карбида алюминия, благодаря реакции (3) возникает эвтектический расплав. Образование эвтектического расплава подтверждается значительной усадкой ПЗ вследствие действия капиллярных сил (рис. 16а), результатами ДТА (рис. 16б) и РФА (% масс): Al – 89%, Al<sub>4</sub>C<sub>3</sub> – 8%, δ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 3%. При этом кристаллизация алюмокарбидной фазы (по данным ЛРСА) происходит в виде игольчатых кристаллов (рис. 17) (также существует подтверждение существования эвтектики Al<sub>4</sub>C<sub>3</sub>/Al из литературных данных: Л.Ф. Мондольфо. Структура и свойства алюминиевых сплавов. - М.: Metallургия, 1979, с.27).

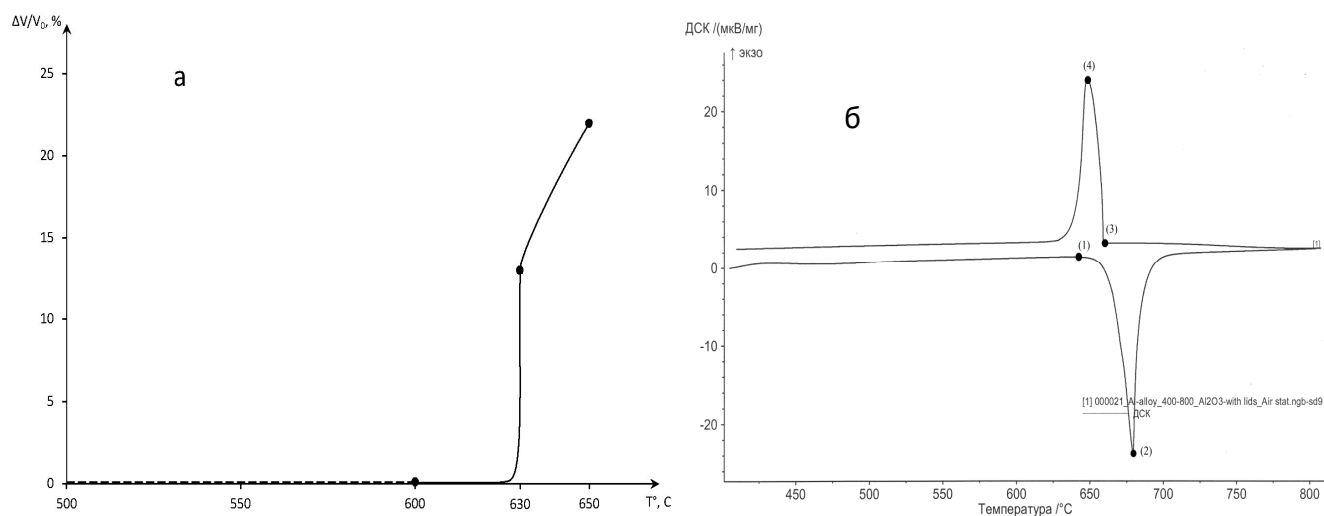


Рисунок 16 – а) кривая объемной усадки ПЗ, б) кривая ДТА: (·) 1 - 630 °С – появление расплава, (·) 2 – 675 °С – полное расплавление материала, (·) 3 – 660 °С – начало кристаллизации, (·) 4 – 640 °С – завершение кристаллизации.

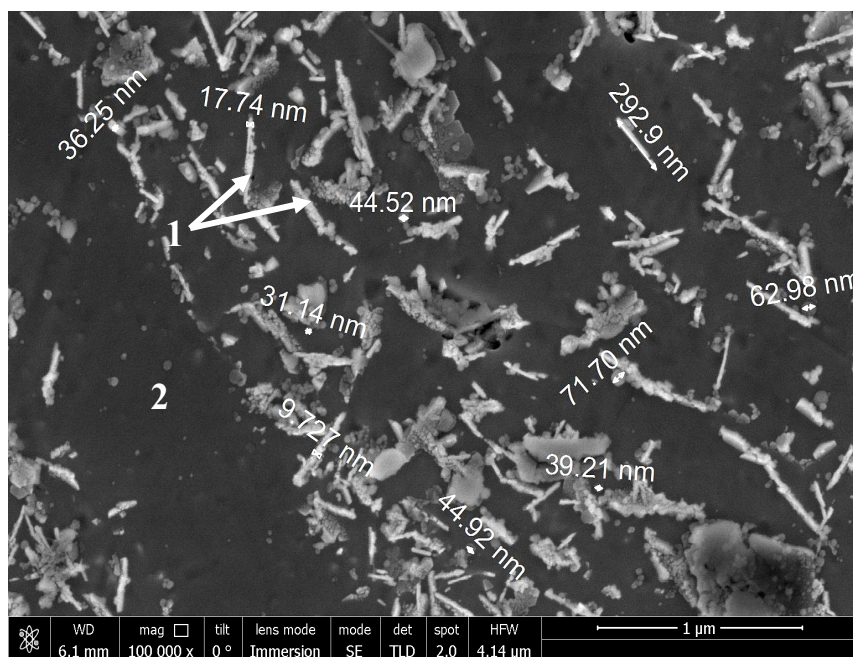


Рисунок 17 – Элементы структуры материала: 1 – наноразмерные игольчатые кристаллы Al<sub>4</sub>C<sub>3</sub>, 2 – алюминиевая матрица.

Затем производили второе прессование («допрессовку»), помещая полученную ПЗ в гнездо пресс-формы и прикладывая давление 700 МПа.

При данном давлении достигалось максимальное уплотнение ПЗ и подавление пористости. Окончательное спекание в вакууме проводили при температуре 650 °С ( $\tau = 10-120$  мин). При этих температурно-временных параметрах завершалось жидкофазное спекание и формирование окончательного фазового состава и структуры материала.

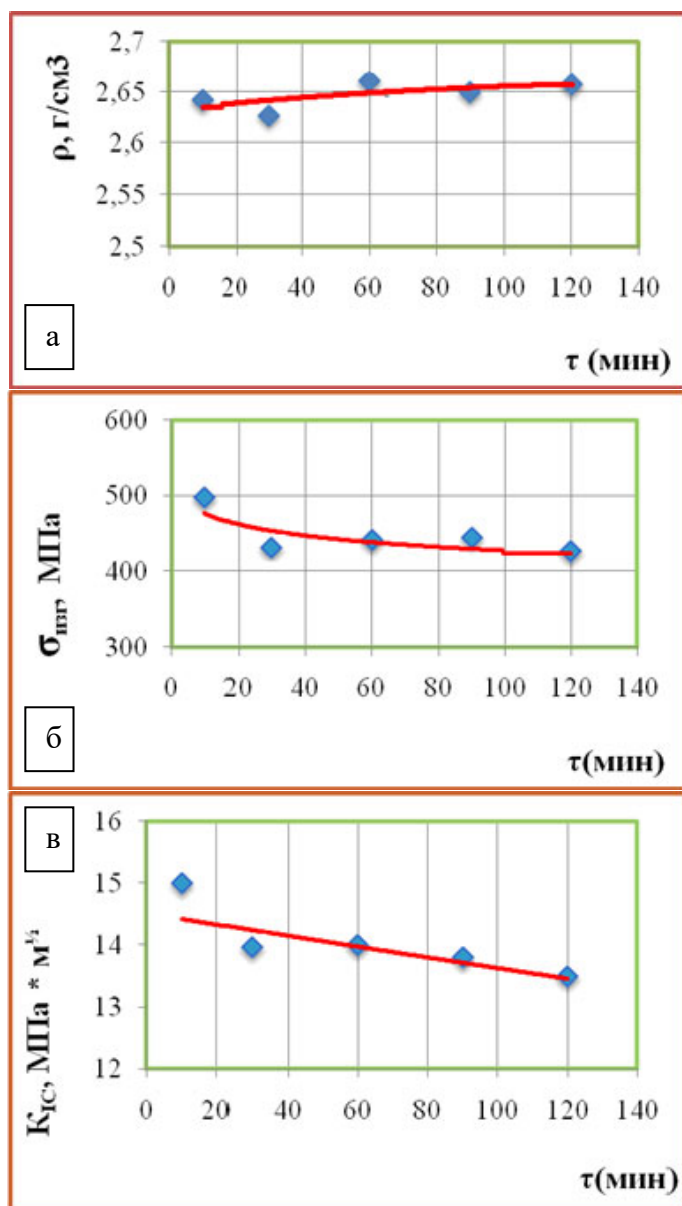


Рисунок 18 – Зависимость физико-механических свойств образцов от времени изотермической выдержки ( $\tau$ ) при температуре спекания (650°C):

а) плотность, б) прочность при изгибе, в) трещиностойкость.

Показано (рис. 18), что с увеличением  $\tau$  наблюдается незначительное возрастание плотности материала (от 2,62 до 2,65 г/см<sup>3</sup>) за счет дополнительного синтеза  $Al_4C_3$ , приводящего к некоторому приращению расплава эвтектики, фиксируется снижение параметров -  $\sigma_{изг}$  (от 500 до 420 МПа),  $K_{1с}$  (от 15 до 13,5 МПа·м<sup>1/2</sup>), а также увеличение КСУ (от  $6 \cdot 10^4$  до  $1,1 \cdot 10^5$  Дж/м<sup>2</sup>) (рис. 19). Снижение  $\sigma_{изг}$  и  $K_{1с}$  можно объяснить протеканием процесса частичного растворения алюминия (эффект «контактного растворения») расплавом эвтектики преимущественно по межзерненным границам в плоских чешуйчатых частицах. Такие границы, содержащие  $Al_4C_3$  в составе закристаллизованной эвтектики, становятся концентраторами напряжений, на которых инициируется разрушение при нагружении путем распространения магистральной трещины.



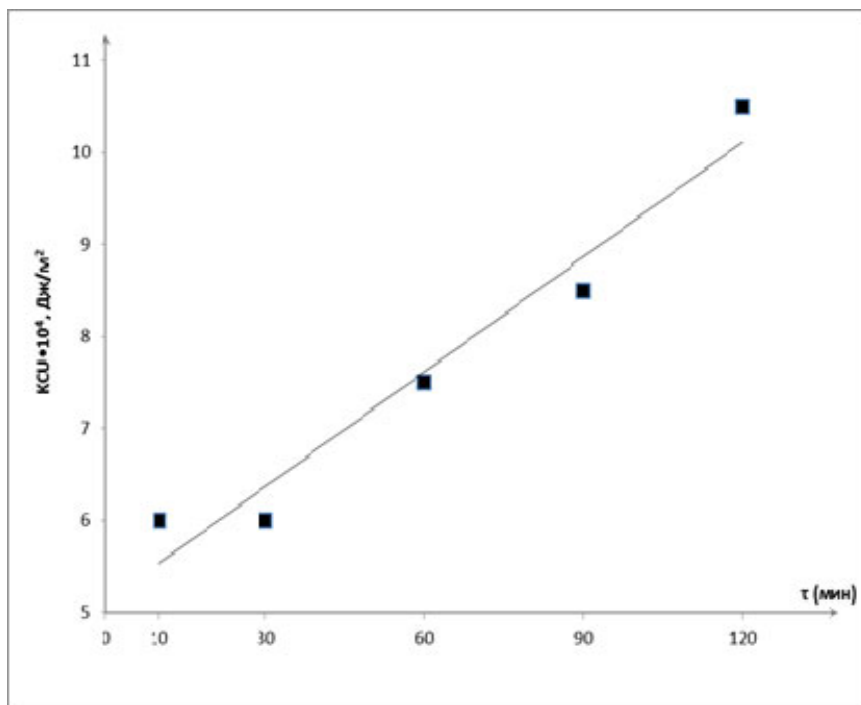


Рисунок 19 - Зависимость ударной вязкости (КСУ) образцов от времени изотермической выдержки ( $\tau$ ) при температуре спекания (650 °C).

Увеличение КСУ обеспечивается за счет значительной диссипации энергии удара в результате вовлечения в разрушение значительного объема материала и блокирующего действия наноразмерных  $Al_4C_3$  по отношению к фронту трещины, содержание которых возрастает с ростом  $\tau$  ( $\tau=60$  мин: содержание  $Al_4C_3$  – 8%;  $\tau=120$  мин:  $Al_4C_3$  – 14%). На фрактограмме поверхности разрушения фиксируется сложный рельеф излома (рис. 20, 21), а также ямки вязкого излома (рис. 22).

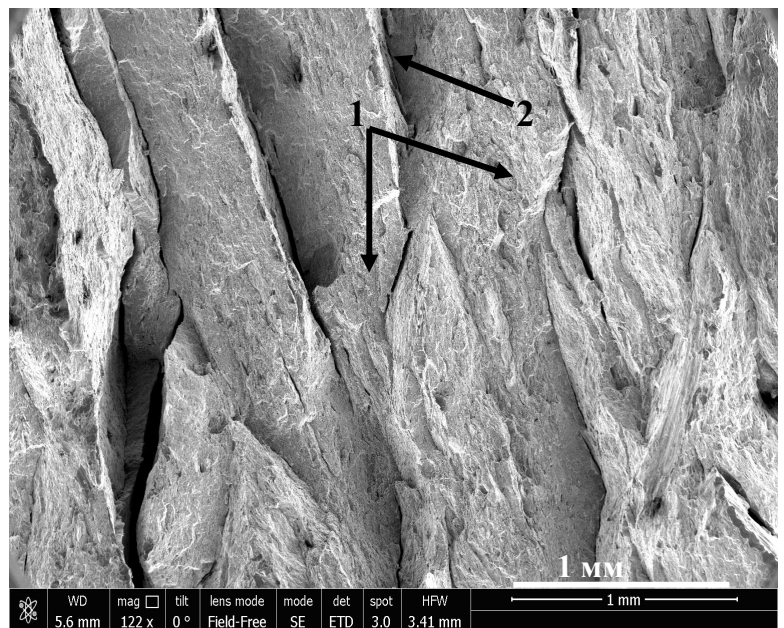


Рисунок 20 – Вид поверхности разрушения образца: 1- блоки из Al чешуйчатых частиц, 2 – граница между блоками (1).

Показано, что анизотропная структура материала определяет отличные значения чисел твердости по Роквеллу - HRB в плоскости (а) – перпендикулярно чешуйчатым частицам и плоскости (б) – продольно этим частицам (рис. 23). При  $\tau=10$  мин испытуемый материал в плоскости (а) характеризовался более плотной укладкой частиц, чем в плоскости (б), в которой наблюдается градиент плотности от боковых поверхностей частиц к

границам между ними (поэтому показатели HRB в плоскости - а превосходят показатели этого свойства в плоскости - б). С увеличением  $\tau$  от 30 до 90 мин наблюдается рост чисел твердости HRB в плоскости (б) и их выравнивание со значениями HRB в плоскости (а), а при  $\tau = 120$  мин HRB (37,5) в плоскости (б) превосходит HRB (24,5) в плоскости (а). Это связано с возрастанием количества синтезируемой фазы ( $Al_4C_3$ ) при увеличении  $\tau$ , кристаллы которой имеют выход на боковую поверхность образцов, а также с увеличением степени отжига (снятия наклепа) чешуйчатых частиц в плоскости (а).

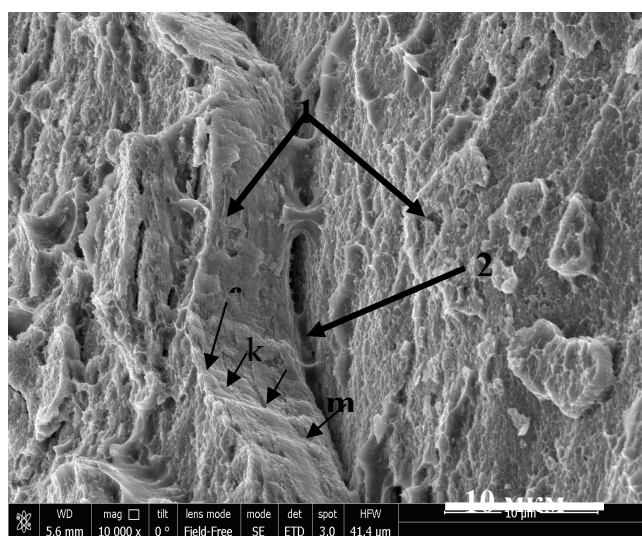


Рисунок 21 - Вид поверхности разрушения образца: f, k, n, m – границы между Al – чешуйчатыми частицами внутри блока (1), 2 – граница между блоками.

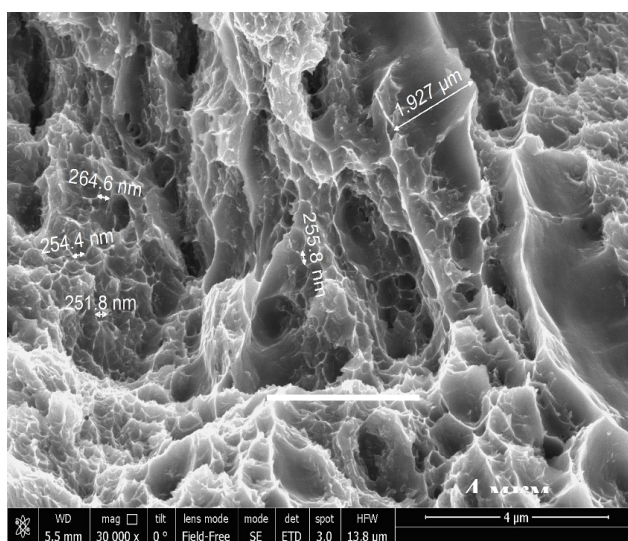


Рисунок 22 – Вид ямок вязкого излома на поверхности разрушения образца.

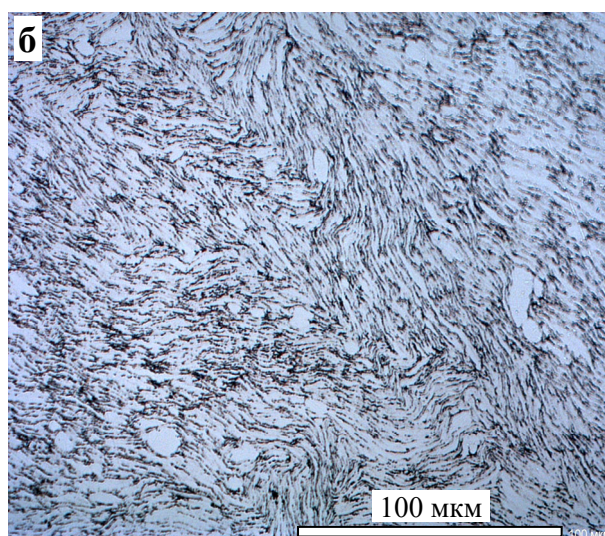
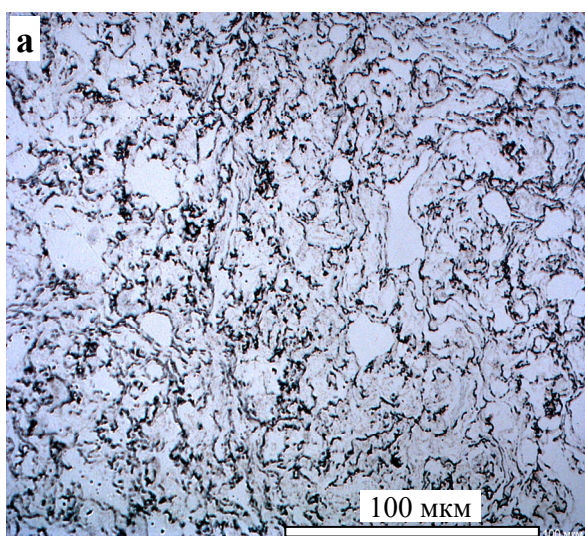


Рисунок 23 – Вид взаимно перпендикулярных плоскостей шлифа (а, б).

Установлены (рис. 24, табл. 2) высокие показатели прочности при повышенной температуре (500 – 600 °С), что связано с ограничением подвижности дислокаций в пределах объема нанослоев и их эффективным торможением на межслойных границах.

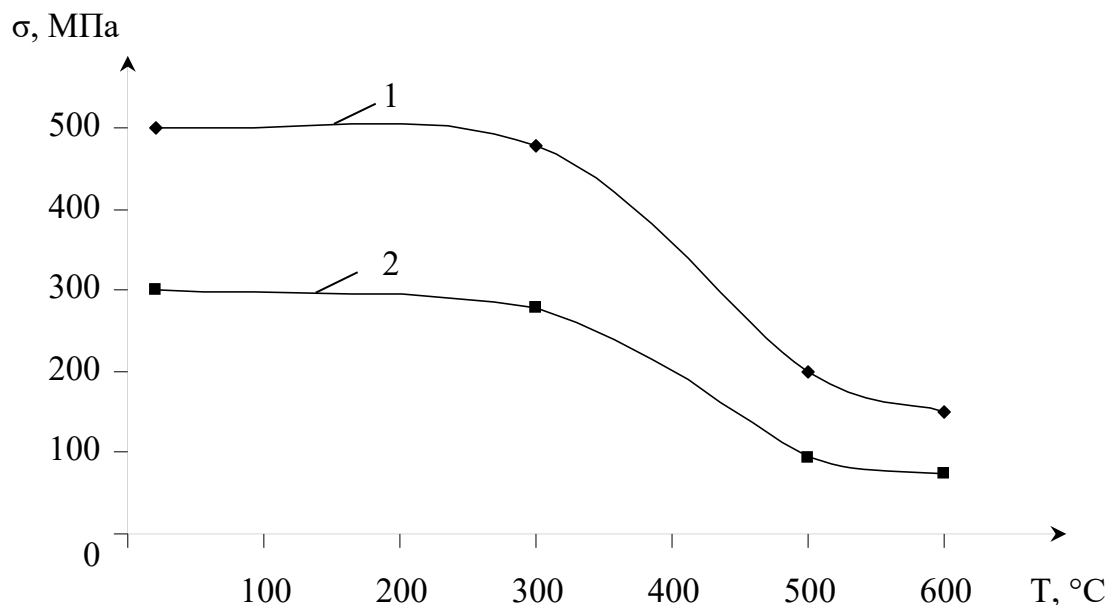


Рисунок 24 - Зависимость предела прочности образцов (кривая 1 - при растяжении, кривая 2 - при сжатии) от температуры испытания на воздухе.

Таблица 2 - Прочностные характеристики материала

Материал	Т °С*	σ <sub>В</sub> , МПа	σ <sub>0,2</sub> , МПа	σ <sub>0,2</sub> / σ <sub>В</sub>	δ, %
Разработанный материал: ρ=2,65 г/см <sup>3</sup> , содержание δ Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> – 3%, Al <sub>4</sub> C <sub>3</sub> – 8%	20	300	255	0,85	4,5
	300	280	243	0,87	4
	500	95	85	0,89	3
	600	80	74	0,92	1

\*- температура испытания на воздухе

При этом деформационное упрочнение образцов с ростом температуры снижается, а их пластичность (по параметрам  $\sigma_{0,2}/\sigma_B$  и  $\delta$ , %) падает вследствие высокой концентрации дислокаций перед барьерами. Показано, что коэффициент трения скольжения по схеме «стержень – диск» (контртело – шарик из стали ШХ – 15, нагрузка – 1Н) составлял – 0,16, при этом наблюдался незначительный износ композитного образца ( $3,12 \cdot 10^{-3}$  мм<sup>3</sup>/н/м) и контртела ( $\sim 10^{-7}$  мм<sup>3</sup>/н/м). Этот коэффициент сопоставим для пар трения «бронза-сталь» и «графит-сталь».

*Создание волоконно-армированного КМ при использовании в качестве армирующего элемента сеток, сплетенных из стального троса (аустенитная сталь - 08X17H13M2).*

Для получения данного материала была разработана технология, включающая следующую последовательность технологических операций: гранулирование ПАП-2, содержащего стеарин на поверхности частиц (п.п.п.), термообработку гранулированного порошка на воздухе при температуре 350 – 400 °С до полного удаления газообразных продуктов разложения органического компонента, формирование многослойной заготовки (рис. 25) путем чередования засыпки гранул и стальных сеток, уплотнение заготовки прессованием (700 МПа) и ее спекание на воздухе (550 – 600 °С, 15 – 30 мин), в результате которого происходило формирование стабильной оксидной связи между волокном и матрицей (фазовый состав матрицы после спекания материала, %, об: Al-80%,  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-10%,  $\alpha$ -Na<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub> - 6%, Si - 2%, С -2%).

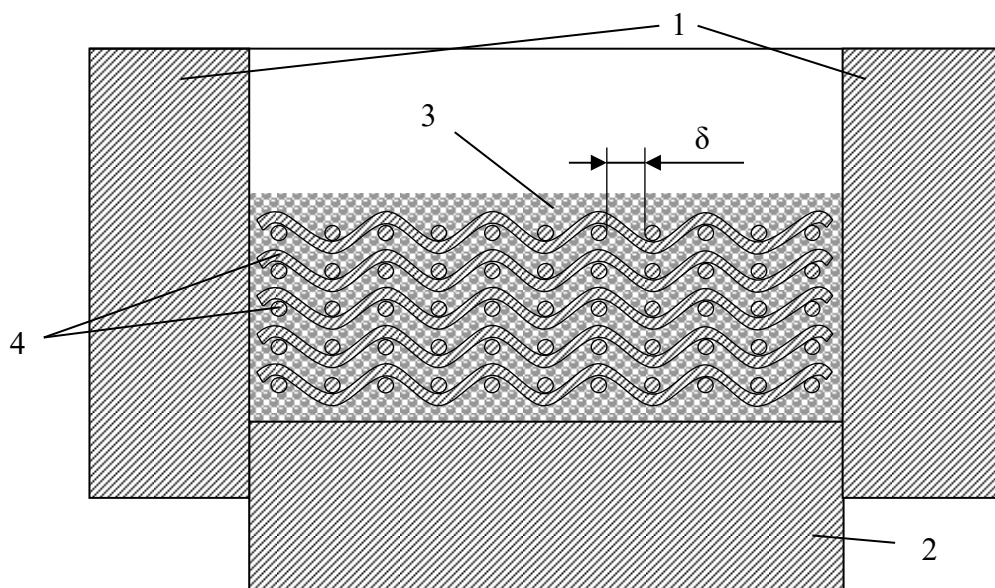


Рисунок 25 - Схема армирования порошковой матрицы на основе ПАП-2 сетками из стального троса, 1 – матрица пресс-формы, 2 – пуансон, 3 – слой матричного порошка, 4 - стальная сетка –  $\delta = 5$  мм (размер ячейки).

В основе процесса гранулирования лежит химическая реакция «омыления стеарина»: взаимодействия стеарина со щелочью (NaOH) - продуктом гидролиза разбавленного водного раствора жидкого стекла, реализуемая при смешивании ПАП-2 с водным раствором жидкого стекла в высокоскоростной пропеллерной мешалке (получаемая пластифицированная вязкая масса содержала стеарат натрия и глицерин, благодаря чему легко превращалась в

гранулы при продавливании через ячейки сита). После термообработки гранулированного порошка на воздухе в объеме гранул сохранялся углеродный остаток, который выполнял функцию твердой смазки, существенно улучшая прессуемость порошка.

Установлено, что при изменении объемной доли ( $V, \%$ ) стального волокна от 15 до 20 % плотность разработанного КМ составляла  $2,60 - 2,85 \text{ г/см}^3$ , его прочность при изгибе, рассчитанная по нагрузке, соответствующей первому скачку трещины в матрице, варьировалась от 500 до 600 МПа.

Поскольку данный материал является структурно-неоднородным, то для изучения его характеристик разрушения испытывали образцы с надрезом (концентратором напряжений), вершина которого находилась как в теле армирующего троса (вариант А), так и в матрице (вариант Б) (рис. 26).

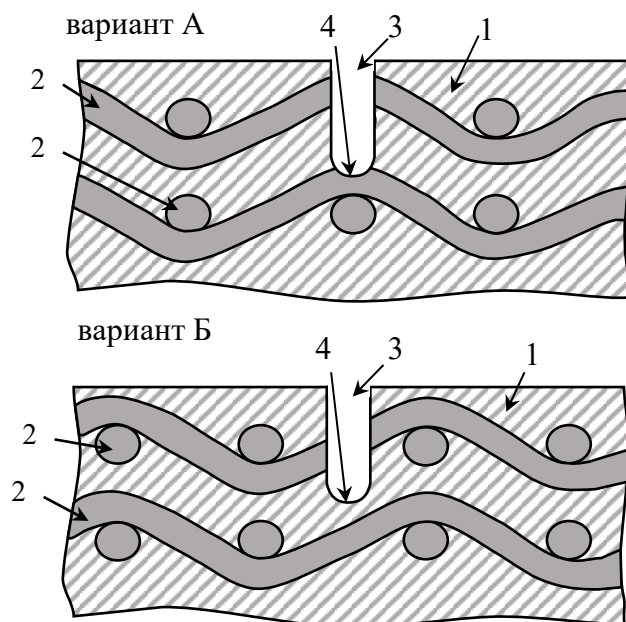


Рисунок 26 – Вид надрезанных образцов: 1-матрица, 2-стальной трос, 3-надрез, 4-вершина надреза.

Показано, что для образцов ( $V = 20\% \text{ об}$ ) (рис. 27) имеет место дискретный и замедленный характер разрушения при статическом нагружении, сопровождающийся скачками нагрузки ( $P_1 \dots P_n$ ). Они проявляются в результате последовательных актов разрушения «перемычек - мостиков» (1) между матричными слоями (2) путем их среза тросом (3) под действием сдвиговых напряжений при нагружении (рис. 28).

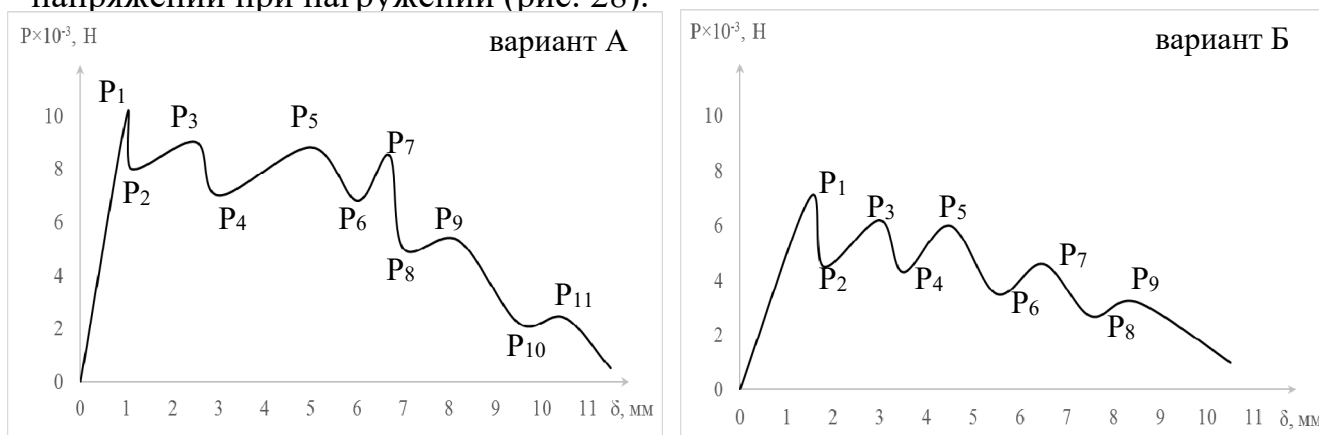


Рисунок 27 – Вид диаграмм деформирования  $P$  (нагрузка) –  $\delta$  (прогиб) образцов с надрезом.



Рисунок 28 - Вид поверхности разрушения КМ, 1- «перемычки - мостики» между соседними матричными слоями, 2– внешний матричный слой, 3 – стальной трос.

Полученные характеристики разрушения ( $K_{Ic}$ –коэффициент трещиностойкости и  $\gamma_F$  - удельная эффективная работа разрушения) при нагружении по варианту А выше, чем по варианту Б (табл. 3).

Таблица 3 – Характеристики разрушения разработанного КМ

Вариант нагружения образца (V=20 %)	$K_{Ic}$ , МПа·м <sup>1/2</sup>	$\gamma_F$ , Дж/м <sup>2</sup>	КСУ, Дж/м <sup>2</sup>
А	30	$8 \cdot 10^4$	$\sim 10^6$
Б	15	$2 \cdot 10^4$	$\sim 10^6$

Это связано с более высокой начальной нагрузкой инициирования разрушения ( $P_1$ ) по первому варианту по сравнению со вторым. Тогда как разница показателей КСУ, полученных по вариантам А и Б, нивелируется, поскольку при ударном приложении нагрузки разрушение инициируется сразу в значительном объеме материала.

При этом повышенная ударная вязкость обеспечивается одновременным протеканием трех основных процессов, требующих значительной затраты энергии: срезом «перемычек - мостиков», как и в случае статического нагружения, вытягиванием волокна из матрицы, а также сдвигом слоистых пакетов внутри матрицы.

Установлено (табл. 4), что разработанный КМ имеет плотность меньшую, чем у титанового сплава, трещиностойкость (по параметру  $K_{Ic}$ ), сопоставимую с деформируемым алюминиевым сплавом, а по параметрам  $\gamma_F$  и КСУ он

превышает на порядок данные показатели для стали, алюминиевого и титанового сплава.

Таблица 4 – Характеристики разрушения некоторых материалов

Материал	$\rho$ , г/см <sup>3</sup>	$K_{1с}$ , МПа·м <sup>1/2</sup>	$\gamma_F$ , Дж/м <sup>2</sup>	КСУ, Дж/м <sup>2</sup>
Алюминиевый деформируемый сплав	2,70 - 2,89	30 - 45	$\sim 10^3$	$(1,5-5) \cdot 10^5$
Титановый сплав ВТ-20	4,5	60 - 100	$\sim 10^3$	$(2,8-7,6) \cdot 10^5$
Сталь 3	7,8	45 - 60	$4 \cdot 10^3$	$(6 - 12) \cdot 10^5$
Алюмооксидная керамика	3,99	3 - 5	10 - 50	$(5 - 6) \cdot 10^3$
Разработанный КМ ( $V=20\%$ )	2,85	15 - 30	$8 \cdot 10^4$	$\sim 10^6$

Показана перспективность использования разработанного КМ в качестве «энергопоглощающей подложки» в составе комбинированной бронезащиты (бронемодуля), полученной путем соединения пластины из данного КМ с пакетом из чередующихся слоев высокоплотного корунда и углеродной ткани: имела место остановка пули на поверхности пластины КМ после 2-х последовательных выстрелов с расстояния 5-и метров (рис. 29) (толщина данного изделия бронезащиты – 20 мм, ширина и длина – 85x100, плотность 2,9 г/см<sup>3</sup>, поверхностная масса – 58 кг/м<sup>2</sup>).

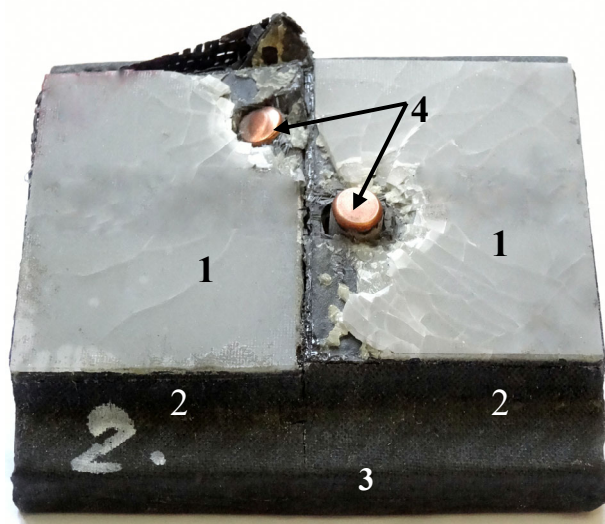


Рисунок 29 – Вид бронемодуля: 1-внешний слой из высокоплотного корунда, 2- пакеты из чередующихся слоев высокоплотного корунда и углеродной ткани, 3- пластина из КМ ( $V=20\%$ ), 4- остановленные пули с твердосплавным сердечником.

## Выводы по работе

1. Впервые разработаны физико-химические и научно-технологические основы экономичной и универсальной технологии, позволяющей получать новые нанослоистые алюмоматричные дисперсно-упрочненные и волоконно-армированные композиционные материалы с повышенными физико-механическими свойствами, а также высокопористую керамику на основе  $Al_2O_3$ , при использовании в качестве исходного сырья промышленно производимого высокодисперсного алюминиевого порошка ПАП – 2 с чешуйчатой формой частиц субмикронной толщины.

2. Изучены структура частиц порошка ПАП-2 и закономерности его термообработки на воздухе и в вакууме. Установлено, что нагрев порошка на воздухе до  $350\text{ }^{\circ}\text{C}$  по специальному режиму с последующей изотермической выдержкой приводит к полному замещению стеаринового покрытия на его частицах пленкой из оксида алюминия. Методом просвечивающей микроскопии показано, что толщина алюмооксидной пленки не превышает 10 нм.

3. Установлено, что в результате термообработки в вакууме (при  $650\text{ }^{\circ}\text{C}$  в течение 1 часа) порошка, состоящего из частиц с поверхностными алюмооксидными пленками, происходит образование слоистых агломератов размером 10 – 50 мкм, которые могут рассматриваться как гранулы. Образование таких агломератов обусловлено эффектом «зонального уплотнения», характерного для спекания высокодисперсных порошковых систем. Методом РФА и РЭМ установлено, что на поверхности чешуйчатых частиц, составляющих слоистые агломераты, фиксируются равномерно распределенные алюмооксидные включения наноразмерного диапазона. Таким образом, данная термообработка может рассматриваться как один из эффективных методов гранулирования, улучшающих технологические свойства ПАП-2.

4. С использованием теоретических подходов М.Ю. Бальшина изучены закономерности процесса прессования алюминиевого порошка ПАП – 2.

Получены уравнения прессования для порошка в исходном состоянии, после отжига на воздухе и после различных режимов вакуумной термообработки. Установлено, что улучшение прессуемости порошка достигается в результате его вакуумной термообработки. При этом с



увеличением времени термообработки (от 1 до 14 часов при 600 °С и 650 °С) наблюдается тенденция ее понижения. Такое поведение объясняется особенностями накопления оксидной фазы при термообработке в условиях разрежения ( $10^{-5}$  мм.рт.ст.) и подтверждено результатами рентгенофазового анализа.

5. Рассмотрены физико-химические аспекты реакционного спекания (РС) порошковых заготовок (ПЗ) из ПАП-2 на воздухе в режиме фильтрационного горения (ФГ). Установлено, что ФГ возникает при зажигании образца вследствие возникающего перепада парциального давления кислорода воздуха, содержащегося в его открытых сообщающихся щелевидных порах и кислорода воздуха, обтекающего образец.

6. Экспериментально показана возможность формирования мелкокристаллического алюмооксидного покрытия на поверхности алюминиевой ПЗ из ПАП-2 в процессе ее ФГ на воздухе за счет дополнительного введения тонкомолотого натрий-силикатного стекла, которое выполняет функцию активатора РС материала.

7. На основании предложенной физической модели армирования пористого алюмооксидного материала чешуйчатыми частицами ПАП-2, разработан технологический подход, позволяющий получать керамику, сочетающую высокую пористость, прочность и термостойкость (открытая пористость 38 – 50 %, плотность 1,9 – 2,3 г/см<sup>3</sup>, прочность при изгибе 10 – 50 МПа). Данный технологический подход реализуется путем ФГ порошковой заготовки из композитной смеси – ПАП-2 (30 – 70% об) - сферолиты технического глинозема, с последующим ее спеканием на воздухе при 1500 °С.

8. Разработан способ получения пористой алюмооксидной керамики с использованием эффекта «зонального уплотнения» при спекании порошковых заготовок из высокодисперсных продуктов сгорания на воздухе чешуйчатых частиц алюминиевого порошка ПАП-2 (плотность материала - 2,45 г/см<sup>3</sup>, общая пористость - 39%, открытая пористость – 30%, закрытая пористость – 9%, прочность при изгибе – 50 – 60 МПа).

9. Разработан способ получения ультралегковесной теплоизоляции (с плотностью 0,25 – 0,5 г/см<sup>3</sup> и пористостью 88 – 93%) путем ФГ порошковой заготовки из композитной смеси – ПАП-2 (10 – 30% об) - каолиновые волокна. Ее эффективный коэффициент теплопроводности в температурном интервале 20 – 1000 °С составляет 0,06 – 0,17 Вт/м·К.

10. Разработан новый способ и устройство для определения термостойкости керамики конструкционного назначения, позволяющие оценивать данное свойство с привлечением параметров трещиностойкости, а также обеспечивающие существенное снижение разброса получаемых характеристик термостойкости.

11. Впервые разработаны алюмоматричные нанослоистые дисперсно-упрочненные композиционные материалы с повышенной жаропрочностью, базирующиеся как на жидкофазном, так и на твердофазном спекании порошковых заготовок из ПАП - 2 в вакууме.

Получен нанослоистый дисперсно-упрочненный композит Al -  $\gamma$ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (5%) твердофазным спеканием в вакууме (600 °С, 1 час) с плотностью 2,54 г/см<sup>3</sup>,  $\sigma_{изг}$  (20 °С) 320 МПа,  $\sigma_{в}$  (20 °С) = 200 МПа,  $\sigma_{в}$  (500 °С) = 80 МПа.

Получен нанослоистый дисперсно-упрочненный композит Al – Al<sub>4</sub>C<sub>3</sub> (8%) -  $\delta$ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (3%) жидкофазным спеканием в вакууме (650 °С, 1 час) с плотностью 2,65 г/см<sup>3</sup>,  $\sigma_{изг}$  (20 °С) = 500 МПа,  $\sigma_{в}$  (20 °С) = 300 МПа,  $\sigma_{в}$  (500 °С) = 95 МПа, KCU = 1,1 · 10<sup>5</sup> Дж/м<sup>2</sup>.

Повышенная жаропрочность разработанных материалов, помимо эффективного торможения дислокаций при повышенной температуре наноразмерными включениями  $\gamma(\delta)$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и Al<sub>4</sub>C<sub>3</sub>, объясняется необходимостью дополнительного приращения нагрузки для преодоления дислокациями границ между нанослоями.

12. Показано, что армирование композиционного материала Al-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> путем введения в объем порошковых заготовок из ПАП - 2 сеток, сплетенных из троса (1x19) аустенитной стали 08X17H13M2, делает его перспективным для использования в качестве «энергопоглощающей подложки» в составе комбинированной бронезащиты.

### **Основные публикации по теме работы.**

#### **Список публикаций в рецензируемых журналах, входящих в перечень ВАК и Scopus:**

1. Иванов, Д.А. Получение пористой керамики на основе Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в результате зонального уплотнения при спекании порошковых заготовок из высокодисперсных продуктов сгорания алюминиевого порошка ПАП-2 / Д.А. Иванов, А.И. Ситников, Г.Е. Вальяно, Т.И. Бородина, С.Д. Шляпин // Новые огнеупоры. – 2018. - № 9. – С. 28 – 34.

*Ivanov, D.A. Preparation of porous ceramic based on Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> as a result of zonal compaction during sintering of powder workpieces of very fine aluminum powder PAP-2 combustion products / D.A. Ivanov, A.I. Sitnikov, G.E. Val'vano, T.I. Borodina, S.D. Shlyapin // Refractories and industrial ceramics. – 2019.- january №5. - v. 59. - P. 459 - 465.*

2. Иванов, Д.А. Изучение процесса формирования мелкокристаллического алюмооксидного покрытия на поверхности алюминиевой порошковой заготовки в результате ее фильтрационного горения / Д.А. Иванов, А.И. Ситников, Г.Е. Вальяно, С.Д. Шляпин // Новые огнеупоры. – 2018. - № 1. – С. 43 – 48.

*Ivanov, D.A. Investigation of the formation of a fine-crystalline alumina coating on the surface of a blank aluminum powder coating test panel as a result of its filtration combustion / D.A. Ivanov, A.I. Sitnikov, G.E. Val'vano, S.D. Shlyapin // Refractories and industrial ceramics. – 2018.- may №1. - v. 59. - P. 42 - 47.*

3. Иванов, Д.А. Особенности гранулирования алюминиевой пудры ПАП - 2 в технологии порошкового композиционного материала Al -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> со слоистой структурой / Д.А. Иванов, С.Д. Шляпин, Г.Е. Вальяно, Л.В. Федорова // Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия. – 2017. - № 4. – С. 37 – 43.

*Ivanov, D.A. Peculiarities of granulation of the PAP-2 aluminum powder in the technology of the Al-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> powder composite with a layered structure / D.A. Ivanov, S.D. Shlyapin, G.E. Val'vano, L.V. Fedorova // Russian journal of non-ferrous metals. – 2019. – v. 60. - № 1. – P. 81 – 86.*

4. Иванов, Д.А. Изучение влияния вакуумной термообработки порошка марки ПАП-2 на его прессуемость и свойства спеченного материала / Д.А. Иванов, С.Д. Шляпин, Г.Е. Вальяно, Н.Д. Аккужин, Л.В. Федорова // Технология легких сплавов. – 2017. - № 3. – С. 68 – 74.

5. Иванов, Д.А. 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 / Д.А. Иванов, А.И. Ситников, А.В. Иванов, С.Д. Шляпин // Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия. – 2015. - № 4. – С. 21 – 27.

*Ivanov, D.A. Application of PAP – 2 aluminum powder to produce powdered composite materials: the features of technology, structure, and physicomechanical properties of composites. Part 1. Process approaches providing the formation of composite materials and applied procedures for*

*determining their physicomechanical properties / D.A. Ivanov, A.I.Sitnikov, A.V. Ivanov, S.D. Shljapin // Russian journal of non-ferrous metals. – 2016. – v. 57. - №7. – P. 723 – 727.*

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

*Ivanov, D.A. The use of PAP – 2 aluminum powder to fabricate powder composite: peculiarities of technology, structure, and physicomechanical properties of composites. Part 2. Study of composite properties and structure / Ivanov, D.A, A.I.Sitnikov, A.V. Ivanov, S.D. Shljapin // Russian journal of non-ferrous metals. – 2017. – v. 58. - № 2. – P. 149 – 160.*

7. Иванов, Д.А. Изучение физико-механических свойств и структуры композиционного материала Al-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, полученного с использованием механической обработки алюминиевого порошка ПАП-2 и реакционного спекания порошковых заготовок / Д.А. Иванов, А.В. Иванов, С.Д. Шляпин // Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия. – 2014. - № 4. – С. 40 – 50.

*Ivanov, D.A. Investigation into physicomechanical properties and structure of the Al-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> composite material fabricated using mechanical treatment of the PAP-2 aluminum powder and reaction sintering of powder billets / D.A. Ivanov, A.V. Ivanov, S.D. Shljapin // Russian journal of non-ferrous metals. – 2016. – v. 57. - № 2. – P. 148 – 156.*

8. Иванов, Д.А. Структура и физико-механические свойства пористой керамики на основе Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, полученной с использованием метода фильтрационного горения / Д.А. Иванов, С.Д. Шляпин, Г.Е. Вальяно, Л.В. Федорова // Новые огнеупоры. – 2017. - № 9. – С. 40 – 43.

*Ivanov, D.A. Structure and physicomechanical properties of porous ceramic based on Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> prepared using a filtration combustion method / D.A. Ivanov, S.D. Shlyapin, G.E. Val'yano, L.V. Fedorova // Refractories and industrial ceramics. – 2018.- January № 5. - v. 58. - P. 538 - 541.*

9. Иванов, Д.А. Антифрикционный композиционный материал Al-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-C, полученный из алюминиевого порошка ПАП-2 / Д.А. Иванов, А.В. Иванов, С.Д. Шляпин // Технология легких сплавов. – 2012. - № 2. – С. 78 – 86.

10. Иванов, Д.А. Физико-химические аспекты технологии слоистого кермета Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al, полученного с использованием метода реакционного спекания / Д.А. Иванов, А.В. Иванов, С.Д. Шляпин // Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия. – 2010. - № 4. – С. 34 – 44.

11. Иванов, Д.А. Особенности технологии и физико-механические свойства кермета  $Al_2O_3 - Al$  со слоистой структурой / Д.А. Иванов, А.И. Ситников, С.Д. Шляпин // Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия. – 2008. - № 3. – С. 23 – 29.
12. Иванов, Д.А. Технология получения и свойства кермета  $Al_2O_3 - Al$  с повышенными технико-экономическими характеристиками / Д.А. Иванов, С.Д. Шляпин, А.В. Иванов // Технология легких сплавов. – 2007. - № 3. – С. 66 – 69.
13. Иванов, Д.А. Влияние добавки жидкого стекла на прессование и реакционное спекание кермета  $Al_2O_3 - Al$  / Д.А. Иванов, А.И. Ситников, А.В. Иванов, С.Д. Шляпин // Стекло и керамика. – 2007. - № 7. – С. 28 – 31.
14. Иванов, Д.А. Многофункциональный материал на основе  $Al - Al_2O_3$  с повышенными технико-экономическими характеристиками / Д.А. Иванов, С.Д. Шляпин, А.И. Ситников // Технология машиностроения. – 2006. - № 5. – С. 5–6.
15. Иванов, Д.А. Оценка термостойкости конструкционной керамики при испытании призматических образцов с надрезом / Д.А. Иванов, А.И. Ситников, Г.Е. Вальяно // Стекло и керамика. – 2001. - № 5. – С. 14–18.

*Ivanov, D.A. Evaluation of the thermal resistance of structural ceramics in testing notched prismatic samples / D.A. Ivanov, A.I.Sitnikov, G.E. Val'yano // Glass and Ceramics. – 2001. - № 5-6. – P. 169 – 173.*

#### **Патенты РФ:**

1. Патент № 2131403 РФ. Способ определения термостойкости конструкционных керамических материалов / Д.А. Иванов, Г.А. Фомина. – Заяв. 07.05.97. – Оpubл. 10.06.99. – Бюл. № 16.
2. Патент № 2209796 РФ. Устройство для испытания на термостойкость конструкционной керамики / А.И. Ситников, Д.А. Иванов, С.Д. Шляпин, А.Ю. Берсенев, В.Г. Максимов. – Заяв. 26.12.2001. – Оpubл. 10.08.2003. – Бюл. № 22.
3. Патент № 2226516 РФ. Способ получения композиционного материала  $Al_2O_3 - Al$  / Д.А. Иванов, А.А. Ильин, А.И. Ситников, С.Д. Шляпин. – Заявл. 17.12.2002. – Оpubл. 10.04.2004. – Бюл. № 10.
4. Патент № 2266270 РФ. Способ получения композиционного материала  $Al_2O_3 - Al$  / А.И. Ситников, Д.А. Иванов, А.А. Ильин, С.Д. Шляпин. – Заявл. 26.03.2004. – Оpubл. 20.12.2005. – Бюл. № 35.
5. Патент № 2319678 РФ. Способ получения композиционного материала  $Al_2O_3 - Al$  / А.И. Ситников, Д.А. Иванов, А.А. Ильин, С.Д. Шляпин, А.В. Иванов. - Заявл. 01.06.2006. – Оpubл. 20.03.2008. – Бюл. № 8.

6. Патент № 2398037 РФ. Способ получения композиционного материала  $Al_2O_3 - Al$  / А.В. Иванов, К.С. Сенкевич, Д.А. Иванов, А.А. Ильин, С.Д. Шляпин. - Заявл. 27.10.2008. – Оpubл. 27.08.2010. – Бюл. № 24.
7. Патент № 2461530 РФ. Способ получения композиционного материала  $Al_2O_3 - Al$  / Д.А. Иванов, А.В. Иванов, А.А. Ильин, С.Д. Шляпин. - Заявл. 28.04.2011. – Оpubл. 20.09.2012. – Бюл. № 26.
8. Патент № 2521009 РФ. Способ получения композиционного материала  $Al - Al_2O_3$  / Д.А. Иванов, С.Д. Шляпин, А.В. Иванов, И.Г. - Заявл. 25.12.2012. – Оpubл. 27.06.2014. – Бюл. № 18.
9. Патент № 2583966 РФ. Способ получения композиционного материала  $Al_2O_3 - Al$  / Д.А. Иванов, А.В. Иванов, С.Д. Шляпин. - Заявл. 20.01.2015. – Оpubл. 10.05.2016. – Бюл. № 13.
10. Патент № 2592917 РФ. Способ получения композиционного материала  $Al_2O_3 - Al$  / Д.А. Иванов, А.В. Иванов, С.Д. Шляпин. - Заявл. 20.01.2015. – Оpubл. 27.07.2016. – Бюл. № 21.
11. Патент № 2610482 РФ. Способ получения пористой алюмооксидной керамики / Д.А. Иванов, А.И. Ситников, С.Д. Шляпин, А.С. Чернявский, К.А. Солнцев, В.М. Иевлев. - Заявл. 27.11.2015. – Оpubл. 13.02.2017. – Бюл. № 5.
12. Патент № 2632346 РФ. Способ получения композиционного материала  $Al_2O_3 - Al$  / Д.А. Иванов, С.Д. Шляпин. - Заявл. 15.03.2016. – Оpubл. 04.10.2017. – Бюл. № 28.
13. Патент № 2649632 РФ. Способ получения композиционного материала алюминий – сталь / Д.А. Иванов, А.В. Иванов, С.Д. Шляпин. - Заявл. 23.05.2016. – Оpubл. 04.04.2018. – Бюл. № 10.

#### **Учебное пособие:**

Иванов, Д.А. Дисперсноупрочненные волокнистые и слоистые неорганические композиционные материалы / Д.А. Иванов, А.И. Ситников, С.Д. Шляпин. – учебное пособие. – М.: МГИУ. – 2010. – 230 с.