

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ
УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«МОСКОВСКИЙ АВИАЦИОННЫЙ ИНСТИТУТ (НАЦИОНАЛЬНЫЙ
ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ)»

На правах рукописи



ИВАНОВ Александр Владимирович

**РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ НОВЫХ
КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ $Al-Al_2O_3$ С
ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ РЕАКЦИОННОГО СПЕКАНИЯ НА ВОЗДУХЕ
ПОРОШКОВЫХ АЛЮМИНИЕВЫХ ЗАГОТОВОК**

Специальность: 05.16.06 — «Порошковая металлургия и композиционные
материалы»

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени кандидата технических наук

Научный руководитель: — доктор технических наук, профессор,
Шляпин Сергей Дмитриевич

Москва – 2017

Оглавление

Введение	3
Глава 1. Состояние вопроса.	9
1.1. Перспективы применения композиционных материалов (КМ) – керметов «оксид металла – металл» в различных областях техники.....	9
1.2. Физико-химические аспекты твердофазного и жидкофазного совмещения металлического и оксидного компонентов КМ Al-Al ₂ O ₃	11
1.2.1. Технологические подходы, используемые для получения КМ Al-Al ₂ O ₃ при твердофазном совмещении его компонентов	14
1.2.2. Технологические подходы, используемые для получения КМ Al-Al ₂ O ₃ при жидкофазном совмещении его компонентов.....	21
1.3. Особенности изготовления пористых КМ Al-Al ₂ O ₃ гидротермальным окислением (ГТО) алюминиевых порошков и методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС).	28
Выводы по литературному обзору.....	35
Глава 2. Объекты и методы исследования	39
2.1. Объекты исследования	39
2.2. Методы исследования	46
Глава 3. Разработка способов гранулирования алюминиевого порошка марки ПАП-2.....	55
3.1. Гранулирование порошка ПАП-2 путем его термообработки на воздухе.....	56
3.2. Гранулирования порошка ПАП-2 введением добавок воды и разбавленного водного раствора гидросиликата натрия	61
3.3. Гранулирование порошка ПАП-2 в высокоэнергетической планетарной мельнице	71
3.4. Гранулирование порошка ПАП-2 с использованием реакции «омыления» стеарина	79
Выводы по главе	82
Глава 4. Влияние способа гранулирования на структуру и свойства реакционно-спеченного (Р-С) на воздухе КМ Al-Al₂O₃.....	85
4.1. Фазовый состав, структура и физико-механические свойства материалов , полученных гранулированием водой и раствором гидросиликата натрия.....	85

4.2. Физико-механические свойства и структура материалов, полученных гранулированием порошка ПАП-2 путем механической обработки.....	117
4.3. Свойства материалов, полученных гранулированием порошка ПАП-2 с использованием реакции «омыления».....	126
Выводы по главе	140
Глава 5. Технологические подходы, используемые для получения Р-С КМ: керметная матрица (Al/Al₂O₃) – наполнитель	143
5.1. Особенности изготовления КМ, включающих различные типы наполнителей (металлические волокна, дюралевая стружка, стальной трос, зерна электрокорунда, каолиновые волокна, сферолиты γ -Al ₂ O ₃ ,).....	143
5.2. Физико-механические свойства и особенности структуры КМ типа: керметная матрица Al/Al ₂ O ₃ – металлические волокна, дюралевая стружка, стальной трос. .	147
5.3. Физико-механические свойства и особенности структуры КМ типа: керметная матрица Al/Al ₂ O ₃ – керамический наполнитель	161
Выводы по главе	174
Общие выводы по работе	177
Список литературы	180

Введение

Актуальность работы.

Композиционные материалы, в состав которых входит тугоплавкий оксид (например, Al_2O_3 ; ZrO_2 ; ThO_2 ; TiO_2 ; $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) и металл (чаще всего, Cu; Fe; Co; Ni; Ti; Cr; Mo; W) принято относить к классу керметов, а еще точнее, к их конкретной разновидности – оксикерметам.

Они находят широкое применение в различных областях высокотемпературной техники в качестве огнеупорных изделий (защитные чехлы термодар, контейнеры для плавки металлов, неплавящиеся электроды), оснастки литейного производства (стержни регуляторов потока расплавленного металла), инструментального материала для горячей обработки давлением (матричные кольца при горячей экструзии металлов) и износостойкого режущего инструмента для металлов и сплавов.

В настоящее время наиболее изученными являются следующие оксикерметные пары: $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Cr}$ (Fe, Mo, W); $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{сплав Ni/Zr}$ (Ni/Ti; Ni/Cr; Co/Ni); $\text{ZrO}_2 - \text{Mo}$; $\text{Cr}_2\text{O}_3 - \text{Cr}$.

Материалы, состоящие из указанных оксикерметных пар, получают с использованием известных технологических приемов, принятых в порошковой металлургии: подготовка и смешивание исходных порошковых компонентов, формование сырых заготовок из приготовленных смесей (прессование в стальных пресс-формах, взрывное прессование, гидростатическое обжатие, шликерное литье), термообработка полученных заготовок в вакууме или защитной газовой атмосфере с целью их спекания.

При этом может быть реализовано твердофазное и жидкофазное спекание, горячее прессование и горячее изостатическое прессование. Между составляющими оксикерметных пар может достигаться механический, реакционный и адгезионный типы связи, обеспечивающие высокую прочность спеченному изделию.

Следует отметить, что приведенная выше технологическая схема получения оксикерметов является многостадийной и высокоэнергоемкой.

Наряду с указанными выше оксикерметами, существует большой интерес к материалу $Al_2O_3 - Al$. Он обусловлен возможностью сочетания в данном композите положительных свойств, присущих составляющим рассматриваемой керметной пары (высокой твердости, прочности, огнеупорности, характерных для оксида алюминия, со значительными пластичностью, теплопроводностью и малой плотностью – «легкостью», свойственными алюминию).

Такой кермет, при относительно невысокой плотности, потенциально может обладать высокими показателями трещиностойкости, ударной вязкости, триботехнических свойств и стойкости к усталостному разрушению. Показатель потенциально достигаемого свойства определяется, по-видимому, соотношением оксидной и металлической составляющей данного материала.

Проблема изготовления кермета $Al_2O_3 - Al$ (при равных долях оксида и металла) с использованием традиционного метода порошковой металлургии - путем твердофазного спекания заготовок из дисперсной композитной порошковой смеси, связана со значительным различием температур плавления и, соответственно температур спекания ($T_{\text{спекания}} = 0,7-0,8$ от $T_{\text{плавления}}$), для Al_2O_3 ($T_{\text{пл}} = 2050^\circ C$) и Al ($T_{\text{пл}} = 660^\circ C$).

В результате, спекание данного кермета при температуре, требуемой для Al_2O_3 , невозможно вследствие вытекания расплава алюминия из оксидного каркаса. Тогда как его спекание при температуре, необходимой для Al , не обеспечивает уплотнения алюмооксидной составляющей из-за бесконечно малого для нее коэффициента диффузии при такой температуре.

В настоящее время, судя по публикациям, получение кермета $Al_2O_3 - Al$ базируется на жидкофазном совмещении компонентов этой керметной пары (пропитка зернистого алюмооксидного каркаса алюминиевым расплавом, замешивание алюмооксидных частиц в расплав алюминия с последующей его штамповкой, направленная реакционная пропитка – так называемый «Lanxide

process», а также его изготовление возможно СВС-методом и гидротермальным окислением алюминиевого порошка.

Отдельно может быть рассмотрена многостадийная промышленная технология материала САП – «спеченная алюминиевая пудра», который рассматривается как дисперсноупрочненный композит Al (матрица) - Al₂O₃ (дисперсные, наноразмерные включения).

В технологии САП реализуется твердофазное совмещение металлического и оксидного компонентов.

Такой вид совмещения компонентов данной керметной пары может достигается также путем горячего прессования или горячей экструзии порошковых композитных смей (Al/Al₂O₃) при невысоком содержании (2 – 10 масс%) оксидной составляющей.

При этом одни способы позволяют создавать только высокопористые керметы, а другие не обеспечивают достижения значительного уровня их прочности. Недостатком всех перечисленных способов является их повышенная длительность, многостадийность, а также большая энерго- и трудоемкость.

В связи с вышеизложенным, весьма перспективным является разработка новых технологических подходов для изготовления оксикермета Al₂O₃ – Al с использованием простых и энергосберегающих методов.

В выполненных ранее на кафедре МиТОМ в МАТИ работах показано, что кермет состава Al₂O₃ – Al может быть экономично получен путем реакционного спекания (РС) на воздухе алюминиевых порошковых заготовок. В этом случае спекание обеспечивается за счет тепла экзотермической реакции горения алюминия на воздухе (так называемого фильтрационного горения - ФГ).

Оксидная фаза в объеме данного кермета формируется в процессе РС в режиме ФГ порошковой заготовки (процесс, основанный на принципе in-situ). В спеченном материале связь между металлической и оксидной фазами образуется за счет формирования эпитаксиальных гетеропереходов.

На основе проведенных исследований был получен материал, рекомендованный для использования в качестве износостойких и легких деталей слабона-

груженных конструкций, а также в качестве абразивного инструмента для финишной обработки сферических титановых изделий. Такое ограничение области применения разработанного кермета было связано с недостаточно высоким уровнем его физико-механических свойств.

Для улучшения показателей физико-механических свойств кермета Al_2O_3-Al , позволяющих значительно расширить область его использования, необходимо усовершенствовать указанную технологию и предложить новые подходы для ее реализации.

В связи с изложенным, была сформулирована цель настоящей диссертационной работы.

Цель работы состояла в установлении влияния способа гранулирования алюминиевого порошка ПАП-2 на физико-механические свойства кермета $Al-Al_2O_3$, полученного методом реакционного спекания на воздухе и разработка на этой основе технологии получения композиционных материалов различного функционального назначения.

Для достижения цели в работе необходимо было решить следующие задачи:

1. Изучить способы гранулирования алюминиевого порошка марки ПАП-2 для повышения технологических характеристик получаемой шихты и модифицирования её фазового состава;
2. Разработать технологические подходы, позволяющие получать реакционно-спекенный (Р-С) на воздухе кермет $Al-Al_2O_3$ из алюминиевого порошка марки ПАП-2 для использования в качестве износостойких, антифрикционных, абразивных, ударопрочных, теплоизоляционных и термостойких изделий;
3. Изучить особенности РС на воздухе порошковых алюминиевых заготовок из полученной шихты, содержащей сухой остаток жидкого стекла – активатора РС, а также специально вводимый в нее наполнитель: дискретные металлические ВЗР - волокна, дискретные фрагменты дюралевой стружки, отрезки стального троса, графит, зерна электрокорунда, каолиновые волокна и сферолиты технического глинозема.

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

Научная новизна:

1. Установлено, что при гранулировании алюминиевого порошка ПАП-2, содержащего на поверхности защитную пленку стеарина, добавление разбавленного водного раствора гидросиликата натрия (жидкого стекла) способствует протеканию на поверхности частиц химической реакции «омыления стеарина»: $C_3H_5(C_{18}H_{35}O_2)_3 + 3NaOH = 3C_{17}H_{35}COONa + C_3H_5(OH)_3$, что обеспечивает равномерное распределение частиц алюминиевого порошка ПАП-2 в смеси стеарата натрия с глицерином.

2. Показано, что термическая обработка в воздушной среде гранулированной шихты, состоящей из смеси алюминиевых частиц ПАП-2 со стеаратом натрия и глицерина, при температурах 150-350°C в течение 1 часа приводит к образованию коксового остатка, равномерно распределенного по поверхности частиц в виде молекулярных слоев. Установлено, что коксовый остаток сохраняется в объеме реакционно-спеченного материала и выполняет функцию твердой смазки, обеспечивая возможность работы композита в условиях перманентного самосмазывания с коэффициентом трения порядка 0,17.

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

4. Установлено, что при реакционном спекании сухой остаток жидкого стекла выступает в качестве активатора спекания порошковых заготовок из ПАП-2. Предложена совокупность основных химических реакций, описывающих механизм фазообразования композиционного материала в процессе реакционного спекания.

Практическая значимость работы:

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

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

Глава 1. Состояние вопроса.

1.1. Перспективы применения композиционных материалов (КМ) – керметов «оксид металла – металл» в различных областях техники.

История создания керметов связана с разработкой в Германии (в 20-е годы 20 века) первых твердых сплавов (WC-Co), а также оксикермета $Al_2O_3 - Fe$ [1]. Указанный оксикермет был получен для использования в качестве турбинных лопаток в ракетном двигателе, способных работать в режиме термоударов. Такой материал, при содержании железа более 30% об, выдерживал без разрушения последовательные термоциклы: быстрый нагрев до $800^\circ C$ – охлаждение в проточной воде.

Следует отметить, что активное развитие работ по созданию новых керметных материалов началось после второй мировой войны, что связано с интенсивным развитием ракетной техники.

В 50-х годах 20 века был разработан керметный материал $Al_2O_3 - Cr$ [2] с оксидным типом связи по границе раздела составляющих его фаз: наблюдается формирование по границе раздела прочной связи за счет образования твердого раствора оксида хрома в Al_2O_3 .

В настоящее время этот оксикермет является наиболее изученным и находит широкое применение в ракетной технике (вставки сопел, стабилизаторы пламени), металлургии (стержни для регулирования потока металла, желоба для разлива, защитные чехлы термопар) и турбостроении (высокотемпературные уплотнения в газовых турбинах, работающие без смазки) [1].

Керметы, в состав которых входят тугоплавкие оксиды ($Al_2O_3 - Mo$; $Al_2O_3 - W$; $ZrO_2 - Mo$; $Cr_2O_3 - Cr$) широко применяются в качестве защитных чехлов термопар и контейнеров для плавки металлов [3, 4, 5, 6].

Весьма перспективно использование оксикерметов, содержащих W, Mo и оксид алюминия с добавками нитрида титана и нитрида циркония, с целью изготовления неплавящегося электрода для сварки методом местного контактного плавления [7]. Такой электрод обеспечивает глубокий провар шва, а также

лучшее формирование и более высокую чистоту поверхности шва по сравнению с электродами из вольфрама.

Благодаря высокой твердости и прочности в широком интервале температур становится возможным применение оксикерметов (диоксид циркония – ванадий, диоксид циркония – молибден, муллит – молибден) в качестве инструментального материала для горячей обработки давлением стали, титановых и медных сплавов [8, 9, 10].

Считается перспективным использование оксикерметов (оксид алюминия – сплав никеля с цирконием) в качестве материала для режущего инструмента, что обусловлено их высокой твердостью, прочностью и теплопроводностью при отсутствии адгезионного взаимодействия в контакте с обрабатываемым металлом или сплавом при резании [11, 12].

В настоящее время большой интерес проявляется к керметам, обладающим комплексом полезных свойств: высокими показателями характеристик весовой эффективности (удельной прочности и удельной жесткости), трещиностойкости, ударной вязкости, а также сопротивления усталостному разрушению. При этом они должны демонстрировать высокую износостойкость, обладать достаточно большой теплопроводностью и устойчивостью к разрушению при воздействии термических напряжений [98, 13].

Разработка таких материалов, отвечающих вышеуказанным требованиям, является весьма перспективной, поскольку на них имеется высокий спрос в различных областях техники (например, в аэрокосмической, автомобильной, инструментальной и других специальных областях техники).

В случае положительного результата могут быть получены легкие, высокопрочные элементы конструкций летательных аппаратов, двигателя внутреннего сгорания (в основном, это детали поршневой группы), эффективные триботехнические изделия, элементы комбинированной бронезащиты и другие специальные изделия.

Судя по современной обзорной публикации [14], достижение указанного комплекса свойств может быть реализовано в кермете состава $Al - Al_2O_3$ при

условии эффективного совмещения металлического и оксидного компонентов. Это положение имеет принципиальное значение, поэтому оно будет рассмотрено ниже.

1.2. Физико-химические аспекты твердофазного и жидкофазного совмещения металлического и оксидного компонентов КМ Al-Al₂O₃

Структура рассматриваемого КМ Al – Al₂O₃ представляет собой пластичную алюминиевую матрицу, в объеме которой равномерно распределены дисперсные - субмикронные алюмооксидные частицы (пользуясь современной терминологией, Al₂O₃ – частицы являются наноразмерными). Такой КМ относится к классу дисперсно-упрочненных [15].

Для того чтобы в нем проявлялся эффект дисперсионного упрочнения (в соответствии с теорией Орована) требуется выполнение ряда эмпирически установленных требований [13, 98], предъявляемых к вводимым в алюминиевую матрицу алюмооксидным частицам, которые рассматриваются как дисперсный упрочняющий наполнитель.

Среди этих требований наиболее важным является высокая степень дисперсности упрочняющего наполнителя (размер частиц 10-50 нм) и отсутствие коалиценции используемых дисперсных частиц в процессе получения и эксплуатации материала. В случае отсутствия коалиценции эффект упрочнения начинает проявляться при содержании частиц наполнителя в количестве 5-10% об.

Строгое выполнение данных условий является крайне желательным, однако, в реальном эксперименте существуют причины, препятствующие их выполнению. Главная из них – это действие Ван-дер-Ваальсовских (дисперсионных) сил между частицами наполнителя наноразмерного диапазона [16]. Действие этих сил приводит к коалиценции частиц и объединению их в агломераты, что делает невозможным однозначно равномерное распределение частиц наполнителя в объеме матрицы (разрушить эти агломераты не удастся ни введением ПАВ в состав наполнителя, ни обработкой высоким давлением).

В связи вышеизложенным, для достижения высоких показателей механических свойств получаемого КМ вследствие проявления эффекта дисперсионного упрочнения, при совмещении (тем или иным способом) алюминиевой матрицы с алюмооксидным наполнителем следует применять такие технологические приемы, которые могут позволить избежать агломерирования алюмооксидных частиц, либо свести к его минимуму.

Следует также отметить, что изготовление КМ Al – Al₂O₃ в составе которого используется алюмооксидный наполнитель с частицами микронного диапазона размеров (микроны – десятки микрон) или содержащий агломераты из наночастиц, также представляет значительный интерес [14].

В этом случае эффект дисперсионного упрочнения не проявляется (так как крупные частицы и агломераты являются концентраторами напряжений, на которых инициируется разрушение), однако в таком композите может наблюдаться совокупность положительных свойств, присущих металлической и оксидной составляющим (это так называемый «аддитивный композит») [17]. Например, в нем могут сочетаться достаточно высокая твердость и пластичность, значительная износостойкость поверхностного слоя и хорошая его прирабатываемость в трибосопряжении.

Твердофазное совмещение Al и Al₂O₃ реализуется на стадии получения композитной порошковой смеси.

Для изготовления «аддитивного композита» приготовление композитной порошковой смеси возможно путем механического смешивания алюмооксидного и алюминиевого порошка в мельнице любого типа. При этом вязкий матричный компонент (Al) намазывается и обволакивает хрупкие керамические частицы (Al₂O₃), образуя гранулы-полуфабрикаты [18, 19, 20]. Каждая гранула представляет собой матричную составляющую, в объеме которой содержатся равномерно распределенные керамические частицы.. Структура такого матричного компонента характеризуется высокой плотностью дефектов кристаллической решетки вследствие высокоэнергетического воздействия на смесь при ее обработке в мельнице.

Для получения дисперсно-упрочненного композита порошковую композитную смесь целесообразно получать методом поверхностного окисления [13, 98], который также можно рассматривать как разновидность метода механического легирования [18].

Сущность этого метода [18, 54] заключается в измельчении исходного алюминиевого сырья (гранул, стружки) в высокоэнергетических мельницах в присутствии кислородсодержащей атмосферы. Вследствие ударно-истирающего воздействия твердосплавных помольных тел на измельчаемое сырье происходит непрерывное образование новых, свежих (ювенильных) поверхностей, активно взаимодействующих с кислородом газовой среды.

В результате такого взаимодействия на поверхности и в объеме алюминиевых частиц синтезируется алюмооксидная фаза в виде наноразмерных включений (10 – 100 нм). Иначе говоря, имеет место механическое легирование алюминия кислородом с образованием нановключений Al_2O_3 .

Важно, что образующаяся Al_2O_3 – фаза (упрочнитель) является равномерно распределенной и относится к морфологическим объектам наноразмерного диапазона [21]. Отметим также, что описанный метод получения композитного порошка применяется для изготовления КМ САП, технология которого будет рассмотрена в разделе 1.2.1.

Жидкофазное совмещение алюминия и его оксида достигается чаще всего путем введения дисперсного порошка Al_2O_3 в расплав Al, а также в результате пропитки пористого алюмооксидного каркаса алюминиевым расплавом.

Для эффективного жидкофазного совмещения компонентов данного КМ необходимо выполнение условия смачивания металлическим расплавом оксидного наполнителя [22]. Этот аспект является чрезвычайно важным, поскольку при достаточно хорошем смачивании (краевой угол смачивания - $\theta = 15 - 30^\circ$) обеспечивается непрерывный физический контакт между совмещаемыми фазами, необходимый для достижения прочной адгезионной связи.

С целью улучшения смачивания на частицы наполнителя наносят технологические покрытия (методом химического или газофазного осаждения) для

понижения поверхностного натяжения по границе «жидкость – твердое», либо вводят в состав матричного компонента поверхностно-активные добавки (Mg, Ca, Li, Na), снижающие поверхностное натяжение по границе «жидкость – газ» [23].

Установлено [24], что степень равномерности распределения оксидных частиц в матричном расплаве повышается при наложении ультразвуковых колебаний на расплав благодаря чередующимся полупериодам сжатия и растяжения в жидкой среде, а также возможному кавитационному схлопыванию газовых пузырьков, содержащихся в расплаве. При этом такая ультразвуковая обработка способствует частичному дроблению агломератов. Также гомогенизации структуры КМ способствуют его повторные переплавы.

1.2.1. Технологические подходы, используемые для получения КМ Al-Al₂O₃ при твердофазном совмещении его компонентов

Технология материала САП (спеченная алюминиевая пудра). Материал САП – это дисперсно-упрочненный КМ, состоящий из алюминиевой матрицы, упрочненной алюмооксидными частицами наноразмерного диапазона.

Он был разработан как теплопрочный материал для эксплуатации при повышенных температурах (до 500°C) в качестве лопаток газовых турбин, поршней форсированных двигателей, поршневых штоков [18]. Его технология является многостадийной.

Ниже будут рассмотрены основные технологические операции, используемые для изготовления САП [25, 26, 98, 107].

Операция 1. Исходное сырье - алюминиевую пудру для спекания (АПС) получают, распыляя расплав Al и размалывая пульверизат (гранулы ~0,3 мм) в шаровой мельнице в среде азота с контролируемым содержанием (O₂) и добавкой стеарина. В результате размола получают чешуйчатые частицы Al с поверхностной алюмооксидной пленкой, покрытые тонким слоем стеарина. В зависимости от условий получения, количество синтезируемого на поверхности чешуйчатых частиц оксида алюминия составляет от 6 до 23% масс.

На данной технологической стадии обеспечивается твердофазное совмещение Al и Al₂O₃ методом поверхностного окисления (см. раздел 2.1).

Операция 2. Пудру засыпают в гофрированные стаканы из листового Al (толщиной 0,8-1,2 мм), которые устанавливают в матрицу пресс-формы из окалиностойкой стали. Ниже приведены некоторые типы размеров гофрированных алюминиевых стаканов, производимых промышленностью (Ø мм Н, мм соответственно): 123,650; 165,650; 250,1000; 290,1000.

Смазку (жидкое стекло : графит – 2:1) в зазоре между стаканом и матрицей используют во избежание разрушения стакана и его сварки с поверхностью матрицы. При приложении давления прессования стакан деформируется, засыпка пудры уплотняется, а на ее частицах разрываются оксидные пленки и формируются контактные мостики «Al-Al» между соседними частицами (по местам перекрытия разрывов) в результате холодной сварки.

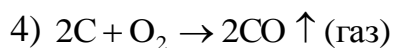
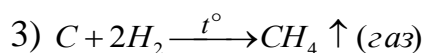
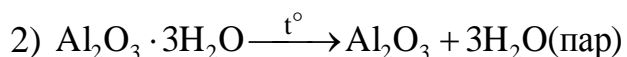
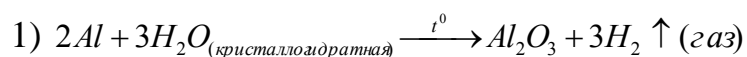
Таким образом, из засыпки пудры внутри стакана образован брикет из связанных между собой частиц. Для брикетирования пудры может быть использовано ее гидростатическое обжатие [27].

Операция 3. Перед спеканием полученный брикет необходимо дегазировать, так как частицы АПС содержат большое количество компонентов, образующих газообразные продукты при нагреве [26].

Если не производить дегазацию, то под воздействием давления выделяющихся газов будет наблюдаться разрушение или вспучивание спекаемого материала.

Источниками газовой выделения при нагреве являются следующие вещества:
а) молекулы N₂, адсорбированные поверхностью частиц на стадии помола, б) Al₂O₃·3H₂O – кристаллогидрат, который всегда образуется на поверхности частиц, вследствие высокой гигроскопичности Al₂O₃, в) С – углерод, входящий в состав стеарина.

Дегазацию проводят путем нагрева брикета на воздухе до 450 - 500°С с необходимой изотермической выдержкой, обеспечивающей полное удаление газов. При этом имеют место следующие реакции газообразования:



5) $N_2 \uparrow$ (газ) – продукт десорбции с поверхности частиц АПС.

Первая реакция происходит в результате взаимодействия алюминия с кристаллизационной водой, входящей в состав кристаллогидрата $Al_2O_3 \cdot 3H_2O$, вторая – в результате термического разложения этого соединения, третья и четвертая – вследствие взаимодействия углерода, содержащегося в стеарине, с водородом (продуктом реакции 1) и кислородом воздуха соответственно. Пятая реакция имеет место вследствие отрыва адсорбированных молекул азота с поверхности частиц порошка вследствие их возросшей кинетической энергии при нагреве.

Операция 4. После завершения дегазации к нагретому брикету (450-500°C) прикладывают давление (500 – 800 МПа) и проводят спекание под давлением в течение 1 – 3 минут.

Иногда эту операцию называют «подпрессовка». В этом случае происходит дополнительное разрушение оксидных пленок на частицах АПС и увеличение поверхности контакта по металлической фазе «Al-Al», интенсифицируются диффузионные процессы, приводящие к упрочнению образовавшихся металлических контактных мостиков.

Операция 5. Далее проводят механическую обработку брикета (обточка и торцовка) на токарном станке для удаления деформированного и внедрившегося в поверхность брикета Al-стакана.

Операция 6. После механической обработки брикет вновь устанавливают в пресс-форму и проводят его горячее прессование при температуре (500-

600°C) и давлении (600-1000 МПа), превышающими таковые, используемые при подпрессовке (операция 4).

Горячее прессование приводит к значительному уплотнению материала. Однако, степень его деформации, при этом, должна составлять 50-70% от предельно возможной с тем, чтобы иметь резерв по дополнительному уплотнению полученного полуфабриката при выполнении следующей операции № 7.

Операция 7. В рамках данной операции из полуфабриката получают конкретное изделие.

Для этого его подвергают обработке давлением путем штамповки, прокатки, волочения, экструзии, динамического прессования, а также возможно применение комбинации этих методов. В этом случае происходит дополнительное уплотнение материала вследствие значительной пластической деформации алюминиевой матрицы.

При этом, алюмооксидные пленки, содержащиеся на поверхности чешуйчатых частиц, разрываются и дробятся, образуя наноразмерные включения алюмооксидной фазы в плотной алюминиевой матрице.

Благодаря проявлению эффекта дисперсионного упрочнения материал САП демонстрирует достаточно высокую прочность на разрыв (σ_B) при температуре 500°C, равную 70 – 120 МПа (для сравнения, конструкционный сплав Д16Т при этой температуре теряет прочность) [107].

Обработка давлением композитных порошковых смесей Al-Al₂O₃ [63-72].

Этот технологический подход широко применяется для твердофазного совмещения компонентов данного КМ. Он предполагает приготовление смеси из порошка алюминия (матричный компонент) и его оксида (армирующий компонент), частицы которого принадлежат наноразмерному диапазону, и последующую обработку полученной композитной порошковой смеси давлением.

Обработку давлением проводят при нормальной (комнатной) температуре, либо при высокой температуре, составляющей 0,63 – 0,9 от T° плавления алюминия.

В первом случае полученную сырую порошковую заготовку спекают в вакууме или в защитной газовой среде, а во втором случае обеспечивается изготовление требуемого изделия, чаще всего, путем горячего прессования (ГП) или горячей экструзии (ГЭ).

Кроме того, возможна комбинация этих методов: получение сырой порошковой заготовки с ее последующим ГП и (или) ГЭ, а также ГЭ спеченной порошковой заготовки.

Например [28], к чистому алюминиевому порошку промышленного производства добавляли 2,5 – 10 % масс алюмооксидного порошка и производили их механическое смешивание. Полученную порошковую смесь подвергали ГП при температуре 450°C в течение 4 часов под давлением 74 МПа. Изготовленное путем ГП изделие дополнительно экструдировали при температуре 450°C с коэффициентом вытяжки, равным 5 – и.

В данном случае, несмотря на сдвиговые напряжения, возникающие в материале в процессе ГЭ, не удавалось разрушить агломераты из частиц Al_2O_3 . При этом на границе матрицы с армирующими частицами наблюдались области скопления пор.

Согласно другому подходу [29], алюминиевый порошок (со средним размером частиц $d_{cp} - 28$ мкм), содержащий добавки Cu, Si, Mn, Fe смешивали с наноразмерным порошком Al_2O_3 ($d_{cp} - 50$ нм) в жидкой среде – этаноле (содержание нанопорошка Al_2O_3 варьировали от 1 до 7 % об). Смесь высушивали и подвергали изостатическому прессованию, полученную сырую заготовку спекали в вакууме при 620°C в течение 2 часов, а затем проводили ГЭ при 420°C и заключительный отжиг при температуре 350°C в течение 2-х часов.

В полученном КМ проявлялся эффект дисперсионного упрочнения, однако при увеличении содержания нанопорошка Al_2O_3 более 4% об наблюдалась деградация прочностных свойств вследствие агломерирования наноразмерных частиц алюмооксидного порошка.

В рамках данного технологического подхода весьма перспективным считается приготовление композитной порошковой смеси Al – Al_2O_3 с использова-

нием ее механической обработки (МО) шаровыми помольными телами в высокоэнергетической планетарной мельнице [30,31,32].

Например [30], матричный алюминиевый порошок ($d_{cp} - 48$ мкм) предварительно смешивали с наноразмерным алюмооксидным порошком ($d_{cp} - 35$ нм) при введении добавки стеариновой кислоты в качестве ПАВ. Затем полученную смесь подвергали МО в планетарной мельнице в среде аргона в течение 24 часов при соотношении массы стальных шаров к порошковой смеси – 10 : 1 и скорости вращения – 250 об/мин. Показано, что МО порошковой смеси позволяет добиваться равномерного распределения армирующего алюмооксидного компонента в матричном алюминиевом порошке.

В исследованиях [33, 34] производили МО композитных порошковых смесей в планетарной мельнице. Смесь составляли из матричного алюминиевого порошка ($d_{cp} - 63$ мкм) и порошка Al_2O_3 (размеры частиц 27 – 43 нм) [33], а также в такую смесь добавляли порошок ZnO ($d_{cp} - 250$ нм) (Al – основа, 13,8% масс ZnO , 5% об Al_2O_3) [34].

МО смесей производили в течение 60 часов (отношение массы стальных шаров к массе порошковой смеси – 15 : 1), затем их подвергали ГП при температуре 500°C под давлением 400 МПа. Показано, что использование добавки ZnO в качестве ингредиента смеси позволило получить относительную плотность КМ, равную 99,6%.

В работе [35] проводили МО порошковой композитной смеси Al – Al_2O_3 в планетарной мельнице в среде аргона в течение 5 часов с использованием твердосплавных шаров (отношение массы смеси к массе шаров 1 : 10). Алюмооксидный порошок состоял из сферических частиц ($d_{cp} - 4$ нм и $d_{cp} - 80$ нм).

После МО смеси подвергали ГП. Показано, что при содержании $Al_2O_3 - 10\%$ об, наблюдается повышение твердости на 11% для композита, содержащего алюмооксидный упрочнитель с $d_{cp} - 4$ нм (по сравнению с КМ, содержащим $Al_2O_3 -$ упрочнитель с $d_{cp} - 80$ нм). Для КМ ($d_{cp} - 4$ нм) предел прочности при сжатии составлял 661 – 723 МПа. В данном случае высокие показатели твердо-

сти и прочности указывают на достижение равномерного распределения наноразмерных алюмооксидных частиц в матрице в условиях эксперимента.

В эксперименте [36] получали порошковые композитные смеси, смешивая матричный алюминиевый порошок ($d_{cp} = 45$ мкм) с алюмооксидным наполнителем, составленным из смеси наноразмерного порошка ($d_{cp} = 35$ нм) и порошка с частицами субмикронного диапазона ($d_{cp} = 0,3$ мкм) в соотношении - 2 : 8; 3 : 7; 4 : 6; 5 : 5 и 6 : 4 (массовые доли).

После МО смесей стальными шарами (массовое соотношение – шары : порошковая смесь – 15 : 1) в течение 8 часов, их прессовали под давлением 140 МПа, затем полученные сырые заготовки подвергали ГЭ при температуре 600°C.

Установлено, что наблюдается возрастание относительной плотности и механических характеристик по мере увеличения массовой доли нанопорошка в смеси до 4 : 6. Дальнейшее возрастание доли нанопорошка в смеси приводило к падению показателей относительной плотности и механических характеристик КМ вследствие значительного агломерирования наночастиц и распределения агломератов по границам зерен алюминия в виде непрерывной хрупкой фазы.

Для получения КМ Al – Al₂O₃ [37] использовали высокочистый алюминиевый порошок ($d_{cp} = 1$ мм), который смешивали с субмикронным алюмооксидным порошком ($d_{cp} = 0,5$ мкм) и нанопорошком Al₂O₃, количество алюмооксидных порошков в смеси варьировали от 1 до 7% об. Смешивание проводили в планетарной мельнице в среде толуола в течение 22 часов с использованием шаров из нержавеющей стали (соотношение массы шаров к массе порошковой смеси – 20 : 1). Высушенную смесь подвергали изостатическому прессованию под давлением 1 ГПа, полученные сырые образцы спекали в атмосфере аргона при температуре 640°C, варьируя время изотермической выдержки от 30 до 480 минут.

В данном эксперименте наблюдали ухудшение прессуемости композитного порошка с возрастанием объемной доли алюмооксидной составляющей и уменьшением размеров ее частиц. Это связано, вероятно, с возрастанием жест-

кости прессуемой композитной смеси из-за присутствия в ней упрочняющей керамической фазы, частицы которой являются хрупкими и не проявляют пластичности.

Кроме того, фиксировали подавление роста зерен алюминиевой матрицы вследствие рекристаллизации, а также замедление роста шейки при разрыве образца благодаря зернограничному эффекту, проявляющемуся в результате распределения армирующей алюмооксидной фазы по границам зерен алюминия. Это приводит к понижению энергии границ зерен при спекании и торможению дислокаций при механическом испытании.

1.2.2. Технологические подходы, используемые для получения КМ Al_2O_3 при жидкофазном совмещении его компонентов

Пропитка пористого алюмооксидного каркаса алюминиевым расплавом [38, 39, 40, 41, 42, 107].

В самом простом варианте пористый алюмооксидный каркас формируют путем свободной засыпки зернистого (10 – 100 мкм) Al_2O_3 – порошка в емкость заданной формы и объема. Может также использоваться засыпка из нитевидных алюмооксидных кристаллов. В случае свободной засыпки частицы оксидного наполнителя диффузионно не связаны друг с другом [38, 39].

Пористый каркас может быть получен также формованием алюмооксидного порошка определенного фракционного состава (прессованием, литьем из водной суспензии в гипсовую форму, горячим шликерным литьем, вакуумным формованием за счет откачки жидкой фазы из суспензии) и последующим спеканием сырой заготовки. Тогда между частицами каркаса наблюдается припекание и его можно переносить и устанавливать в форму для пропитки.

Важным условием для реализации данного метода является проницаемость системы открытых и сообщающихся пор каркаса для перегретого алюминиевого расплава (700 – 720°C), заполняющего поровое пространство под давлением 150 – 200 МПа. Давление на расплав передается движущимся пуансоном либо инертным газом. Пропитываемый каркас находится в обогреваемой

металлической пресс-оснастке, температура которой поддерживается постоянной – 700°C. Кристаллизация расплава при охлаждении происходит под приложенным давлением, которое снимается после затвердевания слитка [40, 41].

Улучшение качества пропитки достигается в случае наложения ультразвукового поля на расплав и использования в его составе добавок, понижающих поверхностное натяжение [42].

Механическое замешивание частиц алюмооксидного наполнителя в алюминиевый расплав [22, 24, 43, 44, 45, 49, 107].

В результате механического замешивания алюмооксидных частиц в матричный расплав, перегретый выше температуры плавления, достигается их диспергирование в этом расплаве.

Для повышения равномерности распределения Al_2O_3 – частиц в расплаве, помимо ультразвуковой обработки системы «расплав – наполнитель» и применения добавок, улучшающих смачивание (Li, Cu, Mg) поверхности частиц наполнителя расплавом, производят барботирование расплава инертным газом [14, 22, 24]. Это позволяет в значительной степени предупредить седиментационное осаждение алюмооксидных частиц при перемешивании.

В работах [43, 44] для достижения высокой степени равномерности распределения алюмооксидных частиц в матричном расплаве предварительно производили смешивание порошковых компонентов ($Al_2O_3/Al = 1,67$; $d_{cp} Al_2O_3 = 50$ нм, $d_{cp} Al = 16$ мкм) в шаровой мельнице (20 минут) в среде изопропилового спирта с использованием твердосплавных шаров. Смесь высушивали и прессовали из нее образцы $60 \times 60 \times 60$ мм³ под давлением 200 МПа. Эти образцы измельчали, и продукт измельчения протирали через сито 60 меш.

И наконец, эту гранулированную смесь замешивали в матричный расплав состава (% масс): Si (7,5), Mg (0,38), Zn (0,02), Cu (0,001), Fe (0,106), Al – остальное.

Исследование микроструктуры полученного слитка показывает весьма равномерное распределение наночастиц Al_2O_3 в алюминиевой матрице, при

этом гранулы смеси Al - Al₂O₃ интегрированы в зернистую структуру алюминиевой матрицы.

Авторы [45] предложили эффективный метод ультразвуковой обработки системы «матричный расплав – наноразмерный алюмооксидный наполнитель». Для этого получали матричный расплав состава (% масс): Fe (0,96), Mg (0,43), Si (0,26), Al – остальное. В него вводили нанопорошок Al₂O₃ (d_{ср} – 10 нм) в количестве 2% масс.

Процесс замешивания производили следующим образом: к нагретой емкости из нержавеющей стали подвели ультразвуковые колебания частотой 35 кГц, затем в нее одновременно вливали матричный расплав и засыпали алюмооксидный нанопорошок, при этом к зеркалу расплава приближали нагреватель для поддержания заданной температуры во избежание затвердевания расплава вследствие локального теплоотвода. Обработку ультразвуком продолжали в течение 5 минут до момента образования слитка вследствие охлаждения.

В данном эксперименте достигалась высокая степень гомогенности структуры КМ благодаря кратковременным кавитационным процессам и акустическим течениям, генерируемым ультразвуковой обработкой расплава.

Механическое замешивание частиц алюмооксидного наполнителя в высоковязкий матричный расплав с последующей его штамповкой (компокастинг) [46, 47, 48, 49, 50, 107].

Сущность этого технологического подхода заключается в следующем. Матричный алюминиевый сплав нагревают до расплавления (700-750°C), а затем температуру расплава понижают до температурной области «ликвидус – солидус», в которой расплав характеризуется повышенной вязкостью. Расплав в таком полужатвердевшем состоянии непрерывно перемешивают, добиваясь необходимой тиксотропности, после чего в него вводят частицы алюмооксидного наполнителя [46, 107].

Очень важно, что в таком высоковязком матричном расплаве исключается флокуляция (слипание) и седиментация алюмооксидных частиц в процессе перемешивания.

На заключительной стадии этого процесса температуру композитного расплава вновь повышают ($700 - 720^{\circ}\text{C}$) для увеличения текучести, затем выливают его в матрицу штампа из высокотеплостойкой стали и прикладывают к нему металлический штамп. В результате направленного теплоотвода идет быстрая кристаллизация композитного расплава [47, 48, 49, 50].

В данной технологии, помимо штамповки композитного расплава, возможно его инжекционное формование, прокатка или экструзия [46].

Следует отметить, что основная область применения композитов $\text{Al} - \text{Al}_2\text{O}_3$, полученных путем жидкофазного совмещения матрицы с наполнителем, это триботехника, в которой востребованы легкие изделия с повышенными эксплуатационными свойствами [51, 52, 53].

Ланксайд процесс.

Этот термин (Lanxide process) появился из зарубежных источников, однако, учитывая физико-химическую сущность этого процесса, более корректный перевод этого термина с английского языка означает – «направленная реакционная пропитка» (НРП) [55, 112].

Феноменологически этот процесс реализуется вследствие направленного движения алюминиевого расплава, перегретого выше температуры плавления Al , в сторону воздействующего на него газообразного окислителя [56, 57, 58, 107].

Обнаружено [59] (рис.1.1 а, б), что при обдувке воздухом или кислородом поверхности нагретого (до температуры $1200 - 1350^{\circ}\text{C}$) исходного сплава алюминия с магнием (в виде плотного блока – 3), миграция расплава начинается через разрывы сплошности (микротрещины – 5) в поверхностном оксидном слое (4), имеющем дуплексную структуру $\text{MgO-MgAl}_2\text{O}_4$ [60] (микротрещины образуются вследствие отличия коэффициентов термического расширения указанных фаз).

Образование такого слоя происходит в результате химической реакции между металлическими компонентами сплава с кислородом и при последую-

щем взаимодействии оксидов данных металлических компонентов между собой.

Время, необходимое для его образования и разрывов сплошности в нем, принято называть инкубационным периодом (ИП) [59, 61]. Продолжительность ИП зависит от температуры, парциального давления кислорода и составляет несколько часов. До завершения этого периода процесс НРП не наблюдается.

По окончании ИП происходит непрерывная подача расплава к фронту реакции с газообразным окислителем путем его капиллярного всасывания [58] через микротрещины в дуплексном слое (рис. 1.1 в) и далее через каналы микронного сечения между выросшими кристаллами алюмооксидной фазы (7), образующими «плотную сетку» (рис.1.1 г). Особенности ее микроструктуры изучены в работе [62].

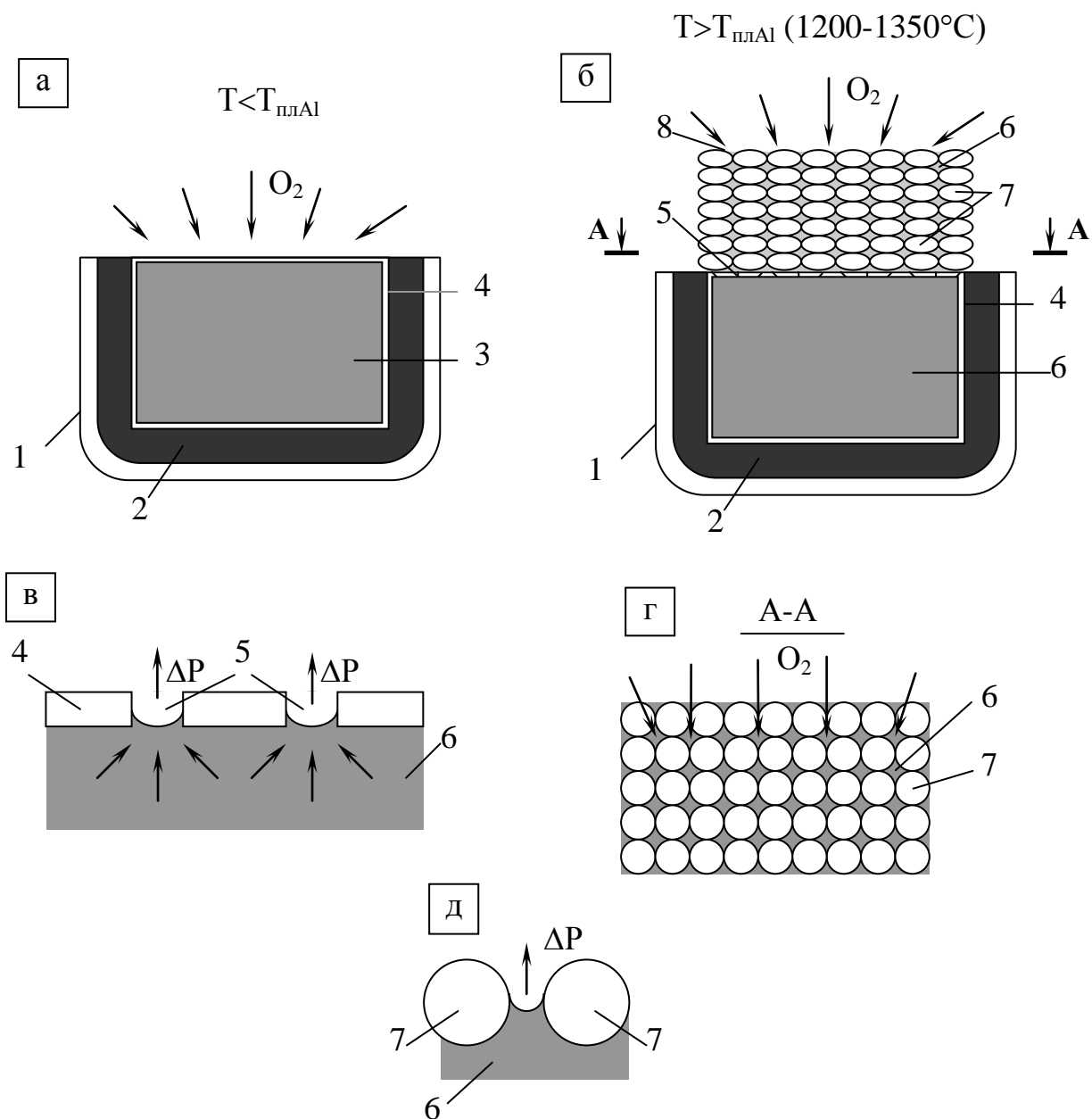


Рис. 1.1. Схематическое изображение процесса направленной реакционной пропитки [107].

1 – огнеупорная емкость; 2 – газоизолирующий слой (гипс $CaSO_4 \cdot 2H_2O$); 3 – блок (сплав Al с Mg – 6% масс); 4 – оксидный слой; 5 – микротрещины; 6 – расплав алюминия; 7 – Al_2O_3 – кристаллы; 8 – композит Al- Al_2O_3 .

Эти кристаллы, имеющие микронные размеры, образуются за счет реакции газообразного окислителя (атомарного кислорода - O^{\bullet}) с перегретым расплавом алюминия в его поверхностном слое [$Al_{(расплав)} + O^{\bullet} \rightarrow Al_2O_{3(кристаллы)}$]. В каналах между алюмооксидными кристаллами на расплав алюминия (6) продолжает действовать капиллярное давление, поэтому он вновь поднимается навстречу газообразному окислителю (рис.1.1 д).

Тогда в поверхностном слое расплава опять образуется сетка алюмооксидных кристаллов. Такое направленное перемещение расплава под действием капиллярных сил идет до полного исчерпания алюминиевого расплава и рассматривается (рис. 1.1 б) как направленная реакционная пропитка каркаса из алюмооксидных кристаллов (7) алюминиевым расплавом (6) [56, 57].

По окончании процесса НРП структура материала представлена двумя взаимопроникающими объемными каркасами оксида – Al_2O_3 и металла - Al (в иностранной технической литературе оксидную фазу часто называют «прорастающий керамический каркас», а весь композит (8) в целом – «самонесущее тело») [55],

В зависимости от выбранных температурно-временных параметров процесса НРП количество неокисленного алюминия может составлять от 5 до 30 % об [63, 64].

Описанный технологический подход иллюстрирует получение дисперсно-упрочненного КМ, в структуре которого образовавшийся (вследствие НРП) алюминиевый каркас армирован выросшими в нем алюмооксидными кристаллами.

Достоинством метода НРП является отсутствие усадки получаемых композитных изделий, что определяет минимальные затраты на механическую обработку с использованием алмазного инструмента [55].

Кроме того, это экономичный способ изготовления сложнопрофильных, крупногабаритных изделий. При этом материалам, полученным с использованием НРП, присуща высокая трещиностойкость и прочность ($K_{Ic} = 8 - 30$ МПа·м^{1/2}; $\sigma_{изг} = 600-1000$ МПа), а удельная жесткость в интервале температур

20 – 400⁰С превышает таковой показатель для алюминия, титана и стали [65, 66, 67, 68, 69].

1.3. Особенности изготовления пористых КМ Al-Al₂O₃ гидротермальным окислением (ГТО) алюминиевых порошков и методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС).

В общем случае ГТО алюминиевого порошка может быть реализовано путем его обработки на воздухе перегретым водяным паром (температура пара – 120 – 250⁰С), подаваемым под давлением 0,5 – 4,5 МПа (рис. 1.2 а). Время такой обработки составляет обычно, от 0,5 до 7 часов [70].

В соответствии с этим методом, паровоздушная смесь диффундирует через оксидную пленку, содержащуюся на поверхности алюминиевых частиц, и вступает в химическое взаимодействие с алюминием (например, может быть использован алюминиевый порошок ПА-4, состоящий из округлых частиц размером 105 – 150 мкм).

В результате этого образуется гидроксидная фаза и выделяется водород, который отводится из объема формы через перфорацию [$Al + H_2O (O_2) \rightarrow AlO_x(OH)_y + H_2 \uparrow$] [70, 71].

Важно отметить, что образование гидроксидной фазы происходит со значительным приращением объема, поэтому в результате действия нормальных реактивных сил со стороны стенок жесткой формы происходит самоуплотнение (или «самозапрессовка») получаемого металл – гидроксидного материала [70, 71, 72].

Также следует учесть, что в течение процесса ГТО непрерывно выделяется водород, что обеспечивает разрыхление синтезируемого гидроксида и создает условия возникновения в его объеме микропористой (и мезопористой) структуры (рис. 1.2 б) [70, 71]

Указанное газовыделение можно рассматривать как естественное барботирование гидроксидной фазы водородом, приводящее к появлению в ней порового пространства, образованного системой открытых и сообщающихся пор.

В зависимости от давления водяного пара и температурно-временных параметров ГТО может достигаться различная степень превращения (λ) металла в гидроксид. Обычно λ составляет от 0,1 до 0,6 (относит. ед.) [70].

При этом кривые зависимостей скорости реакции ГТО (оцениваемой по интенсивности выделения водорода) и параметра λ от времени этого процесса, имеют вид кривых «насыщения», что объясняется замедлением диффузии молекул пара к алюминиевым частицам по мере нарастания толщины слоя гидроксидной фазы [73, 74, 75, 76, 77].

После сушки полученный металл-гидроксидный КМ приобретает достаточную механическую прочность, поэтому его можно извлечь из формы. (обычно гидроксидная фаза в составе этого материала представлена байеритом – $\text{Al}(\text{OH})_3$ и бемитом – AlOOH) [70].

При последующей термообработке данного пористого композита на воздухе при температуре 550 – 600°C (ниже температуры плавления алюминия) происходит полное разложение байерита и бемита с образованием $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ кубической модификации [70].

Такая термообработка сопровождается значительной относительной линейной усадкой образцов (20 – 30 %). Их прочность при сжатии составляла 10 – 40 МПа, а суммарный объем пор – 0,2 – 0,45 см³/г [70].

Показано [78, 79], что дальнейшее неизотермическое окисление на воздухе КМ $\text{Al}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ в результате его нагрева вплоть до 1200°C (1,8 от температуры плавления алюминия) приводит к значительной эволюции его структуры.

Изменение структуры КМ связано с формированием на поверхности алюминиевых частиц алюмооксидных оболочек, удерживающих расплав алюминия, образующийся в точке плавления (660°C) с приращением объема на 6% [80, 81, 82, 83].

В ходе последующего повышения температуры происходит постепенное модификационное превращение $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ в $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ в составе оболочек и в остальном объеме образца (такое превращение сопровождается сжатием, относительная объемная усадка составляет ~ 14%) [70, 83].

При этом наблюдается возрастание давления паров алюминия и их диффузия через проницаемую (при данной высокой температуре) алюмооксидную оболочку с последующей конденсацией на ее внешней поверхности в виде нитевидных кристаллов («усов») [70, 84, 85],

Образование «усов» $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ имеет место также и на внутренней поверхности алюмооксидной оболочки в соответствии с тем же механизмом «испарение – конденсация» (отметим, что аналогичный процесс синтеза нитевидных кристаллов $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ достигается целенаправленным окислением частиц алюминиевого порошка во влажном водороде в специальной ростовой сборке [98]).

Кроме того, фиксируется [70] «выпотевание» перегретого алюминиевого расплава через несплошности в алюмооксидных оболочках (поры, микротрещины) с последующим окислением проникшего через них жидкого продукта.

В результате высокотемпературной термообработки на воздухе исходного КМ - Al/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ может быть получен пористый материал, полностью состоящий из $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (показано [70], что изотермическая выдержка при температуре 1100°C в течение 3 часов приводит к синтезу доминирующей фазы - $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, а алюминий присутствует в виде следов).

Высокопористые КМ Al/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ находят применение, в основном, в качестве носителей катализаторов, адсорбентов и фильтров.

Пористый КМ Al – Al_2O_3 может быть получен с использованием метода СВС. В его основе лежит экзотермическая реакция взаимодействия свободной засыпки алюминиевого порошка с кислородсодержащим газом, протекающая в режиме направленного горения (рис. 1.3 а) [115].

С целью инициирования направленного горения используют известное аппаратное оформление фильтрационного процесса СВС [86, 87, 115].

Для этого в реакционную камеру (1) подают газ под избыточным давлением, который заполняет поровое пространство, образованное в результате укладки частиц алюминиевого порошка (3) (например, может быть использован порошок АСД-1 со средним размером сферических частиц ~ 20 мкм и удельной поверхностью $0,15 \text{ м}^2/\text{г}$). После этого производят зажигание торца образца пу-

тем пропускания электрического тока через вольфрамовую спираль (2), находящуюся в контакте с поверхностью порошковой засыпки.

В результате в тонком слое порошка локально возбуждается экзотермическая реакция горения алюминия ($4Al + 3O_2 = 2Al_2O_3$) и образуется плоский фронт горения (5), который быстро распространяется направленно вследствие теплопередачи от горячих продуктов (6) к ненагретой части засыпки порошка (3). [115].

Температура в плоском фронте горения - T_{ϕ} зависит от парциального давления кислорода в составе газообразного компонента реакции, а также от дисперсности алюминиевого порошка и величины пористости его свободной засыпки (T_{ϕ} может составлять 1500 – 2000°C при скорости его распространения от 0,5 до 15 см/сек) [88, 115].

Во фронте горения происходит образование перегретого расплава алюминия, разрыв оксидных пленок на поверхности алюминиевых частиц, их жидкофазное сращивание и кристаллизация расплава вследствие теплоотвода в окружающую среду при перемещении фронта в направлении к еще не вступившей в реакцию с газом части алюминиевого порошка (это жидкофазный тип СВС [86]).

После завершения направленного горения достигается СВС – спекание исходной порошковой засыпки [89, 115].

Алюмооксидная фаза (α - Al_2O_3), образующаяся вследствие горения поверхностного слоя алюминиевых частиц, представляет собой, как правило, рыхлый продукт [86], припеченный к поверхности образующихся пор.

Очевидно, что количество синтезируемого оксида алюминия зависит от T_{ϕ} и скорости его распространения.

Показано [90], что при высоких значениях T_{ϕ} (более 1500°C) наблюдается интенсивное испарение алюминия с выделением летучих субоксидов (AlO и Al_2O), в результате чего возможно образование полых округлых частиц. При этом летучие субоксиды алюминия могут конденсироваться в поровом пространстве в виде игольчатых кристаллов α - Al_2O_3 .

Кроме того, установлено [91], что при использовании в данном процессе высокодисперсных алюминиевых порошков и воздуха в качестве газа – окислителя, возможно связывание азота воздуха с образованием нитрида и оксинитрида алюминия.

Таким образом, в результате СВС – спекания в структуре полученного материала (II) можно наблюдать оплавленные частицы алюминия, между которыми реализуется жидкофазное сращивание, а алюмооксидная фаза содержится на поверхности частиц и внутри пор (Рис. 1.3б).

Геометрия пор и их распределение по размерам в спеченном материале определяется плотностью и характером укладки частиц алюминия в исходной засыпке (I). Общая пористость данного КМ может составлять 30 – 50%. [86].

Достоинством рассмотренного метода является его скоротечность и относительная простота, а в качестве недостатка можно указать на сложность регулирования соотношения фаз Al/Al_2O_3 и трудность однозначной воспроизводимости характера структуры спеченного материала вследствие чувствительности СВС - процесса к незначительным колебаниям условий его проведения.

Указывается [92], что перспективы применения подобных СВС – материалов могут быть связаны с их использованием в качестве высокотемпературных уплотнительных и антифрикционных элементов.

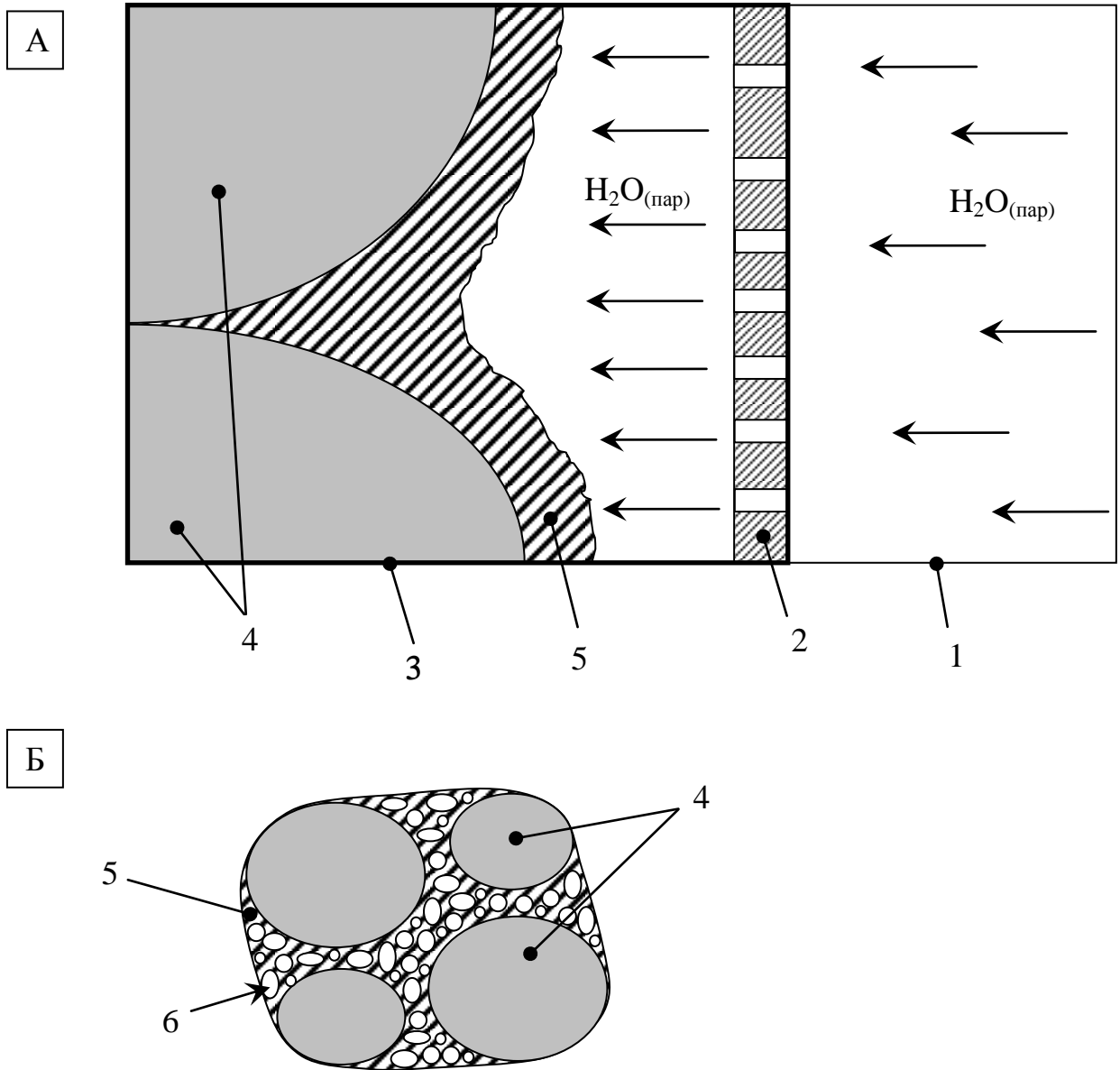


Рис. 1.2. Схематическое изображение процесса ГТО порошка алюминия (А) и фрагмента структуры полученного материала (Б) [70].

1 – автоклав, 2 – стенка с каналами, 3 – жесткая перфорированная форма, 4 – частицы порошка алюминия, 5 – гидроксидная фаза, 6 – поры.

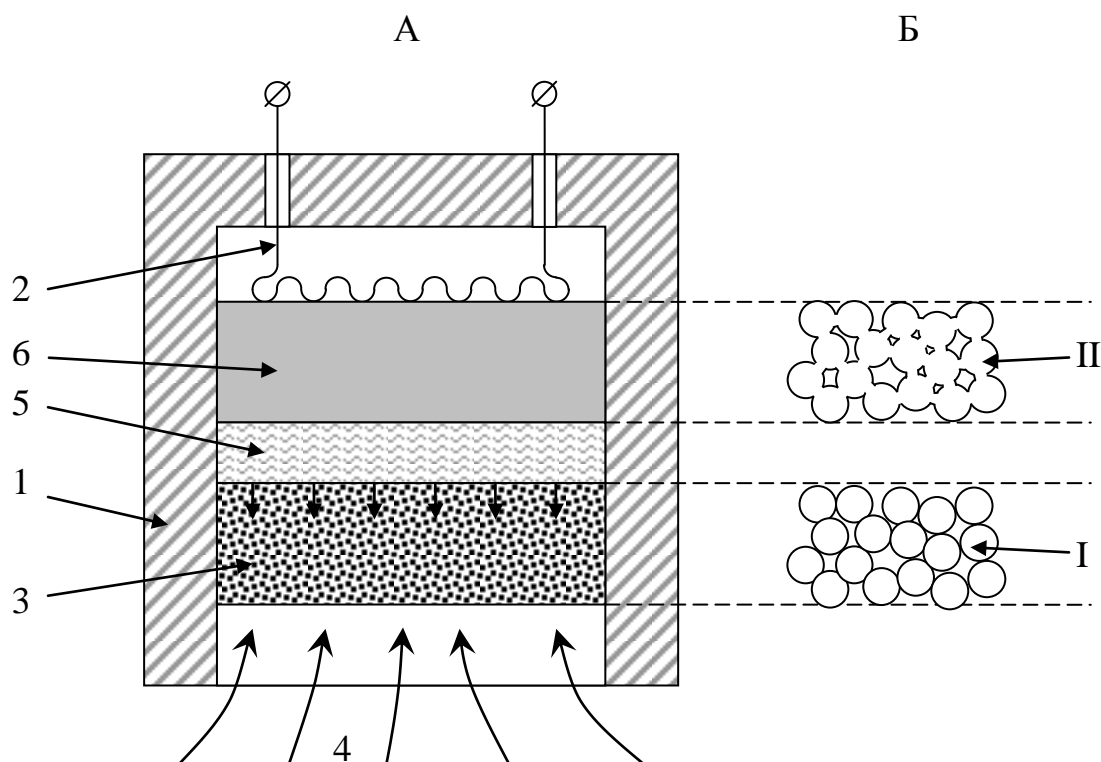


Рис. 1.3. Схематическое изображение процесса СВС в свободной засыпке алюминиевого порошка (А) и фрагмента структуры материалы (Б).

1 – реакционная камера; 2 – вольфрамовая спираль; 3 – свободная засыпка алюминиевого порошка; 4 – направление подачи газа под избыточным давлением (воздух или O_2); 5 – плоский фронт горения (направление его движения показано стрелками); 6 – продукты реакции горения алюминиевого порошка; I – структура засыпки частиц алюминиевого порошка; II – структура СВС-спеченного материала.

Выводы по литературному обзору

На основании анализа современной научно-технической информации, посвященной перспективам применения керметов «оксид – металл» (среди которых выделен легкий композит Al – Al₂O₃), особенностям физико-химических принципов совмещения оксидного и металлического компонентов кермета Al – Al₂O₃, а также технологическим подходам, позволяющим получать такой кермет, можно сделать следующие выводы:

1. Среди известных оксикерметов, в состав которых входит тугоплавкий оксид (например, Al₂O₃; ZrO₂; ThO₂; TiO₂; 3Al₂O₃ · 2SiO₂) и металл (чаще всего, Cu; Fe; Co; Ni; Ti; Cr; Mo; W), можно выделить композит Al – Al₂O₃, который обладает комплексом полезных свойств: высокими показателями характеристик весовой эффективности (удельной жесткости и удельной прочности), значительными трещиностойкостью, ударной вязкостью, сопротивлением усталостному разрушению и термостойкостью при высокой теплопроводности и износостойкости.

Благодаря этому, из такого материала могут быть изготовлены легкие элементы конструкций и специальные изделия (например, элементы ДВС, элементы комбинированной бронезащиты, высокотемпературные уплотнительные элементы, триботехнические изделия, абразивный инструмент) с высокими эксплуатационными свойствами.

2. Наиболее высокие физико-механические свойства достигаются в КМ Al (матрица) – Al₂O₃ (наполнитель) при использовании наноразмерных частиц наполнителя в случае проявления эффекта дисперсионного упрочнения в соответствии с теорией Орована.

Этот эффект может не достигаться в результате агломерирования алюмооксидных частиц наноразмерного диапазона вследствие действия между ними Ван-дер-Ваальсовских (дисперсионных) сил.

3. Твердофазное совмещение матричного компонента (Al) и наполнителя (Al_2O_3), реализуется на стадии получения композитной порошковой смеси.

Для получения дисперсно-упрочненного кермета Al – Al_2O_3 порошковую композитную смесь целесообразно получать методом поверхностного окисления, который рассматривается также как разновидность метода механического легирования.

В этом случае, вследствие ударно-истирающего воздействия в шаровой мельнице твердосплавных помольных тел на измельчаемое алюминиевое сырье, происходит непрерывное образование ювенильных поверхностей, активно взаимодействующих с кислородом газовой среды. Тогда на поверхности и в объеме алюминиевых частиц синтезируется алюмооксидная фаза в виде наноразмерных включений (10 – 100 нм) (то есть имеет место механическое легирование алюминия кислородом с образованием нановключений Al_2O_3).

4. Жидкофазное совмещение матричного компонента (Al) и наполнителя (Al_2O_3) достигается вследствие приведения в контакт расплава алюминия и твердых алюмооксидных частиц.

Для эффективного жидкофазного совмещения компонентов данного КМ необходимо выполнение условия смачивания металлическим расплавом оксидного наполнителя. При достаточно хорошем смачивании (краевой угол смачивания - $\theta = 15 - 30^\circ$) обеспечивается непрерывный физический контакт между совмещаемыми фазами, необходимый для достижения прочной адгезионной связи.

С этой целью на частицы наполнителя наносят технологические покрытия (методом химического или газофазного осаждения) для понижения поверхностного натяжения по границе «жидкость – твердое», либо вводят в состав матричного компонента поверхностно-активные добавки (Mg, Ca, Li, Na), снижающие поверхностное натяжение по границе «жидкость – газ».

Кроме того, равномерность распределения оксидных частиц в матричном расплаве повышается при наложении ультразвуковых колебаний на расплав благодаря чередующимся полупериодам сжатия и растяжения в жидкой среде, а

также возможному кавитационному схлопыванию газовых пузырьков, содержащихся в расплаве.

Также гомогенизации структуры КМ способствуют его повторные переплавы.

5. Для получения КМ $Al - Al_2O_3$ при твердофазовом совмещении его компонентов широко используется технология материала САП.

Она основана на обработке давлением порошковой заготовки, состоящей из чешуйчатых алюминиевых частиц с поверхностными оксидными пленками (ОП), содержание которых составляет от 6 – 23% масс. В результате такой обработки (динамическое прессование, прокатка, экструзия, волочение) происходит диспергирование ОП и образование равномерно распределенных наноразмерных алюмооксидных включений в плотной алюминиевой матрице.

В материале САП реализуется эффект дисперсионного упрочнения.

6. Для получения КМ $Al - Al_2O_3$ при жидкофазном совмещении его компонентов используют, в основном, следующие технологические подходы: пропитка пористого алюмооксидного каркаса алюминиевым расплавом (1), механическое замешивание алюмооксидных частиц в высоковязкий алюминиевый расплав с последующей его штамповкой (компокастинг) (2) и ланксайт – процесс (3) (направленная реакционная пропитка НРП).

В первом случае проникаемая система открытых и сообщающихся пор заполняется перегретым расплавом алюминия под давлением, передаваемым пуансоном, либо инертным газом. Кристаллизация расплава при охлаждении осуществляется под приложенным давлением.

Во втором случае частицы алюмооксидного наполнителя вводят в расплав в температурной области «ликвидус – солидус», в которой он характеризуется повышенной вязкостью. Затем его выливают в матрицу штампа и производят штампование.

В третьем случае достигается направленное движение перегретого алюминиевого расплава в сторону воздействующего на него газообразного окислителя. Расплав движется под действием капиллярных сил через непрерывно

формирующуюся сетку алюмооксидных нанокристаллов в поверхностном слое расплава, образующихся в результате взаимодействия: $Al_{(расплав)} + O_{(атомарный)} \rightarrow Al_2O_3_{(кристаллы)}$.

7. Методом гидротермального окисления (ГТО) и самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) возможно получение высокопористых КМ Al – Al₂O₃.

Метод ГТО реализуется путем обработки на воздухе алюминиевого порошка, помещенного в жесткую перфорированную форму, перегретым водяным паром. В результате образуется гидроксидная фаза на поверхности алюминиевых частиц (композит Al(OH)₃ / Al). Выделяющийся водород разрыхляет структуру гидроксидной фазы (имеет место естественное барботирование) с образованием микро - и мезопор. После термообработки композита Al(OH)₃ / Al на воздухе (550 – 600°C) происходит окончательное формирование его фазового состава – γ-Al₂O₃ / Al.

Метод СВС осуществляется вследствие возбуждения экзотермической реакции взаимодействия свободной засыпки алюминиевого порошка с кислородсодержащим газом, протекающей в режиме направленного горения. Во фронте горения наблюдается образование перегретого расплава алюминия, разрыв ОП, жидкофазное сращивание частиц Al и накопление алюмооксидной фазы на поверхности пор. По завершении горения происходит кристаллизация алюминиевого расплава.

Анализ данных научно – технической информации показывает, что разработка новых подходов для получения КМ Al – Al₂O₃ является весьма актуальной.

На основании вышеизложенного были сформулированы цель и задачи настоящей работы.

Глава 2. Объекты и методы исследования

2.1. Объекты исследования

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

1. Алюминиевый порошок марки ПАП–2 (ГОСТ 5494–95) производится промышленностью. По своей дисперсности он относится к классу пудр (расшифровка аббревиатуры ПАП: пудра алюминиевая пигментная). Чешуйчатые частицы ПАП-2, в состоянии промышленной поставки, покрыты тонким слоем стеарина, который рассматривается как жировая добавка. Ее содержание составляет ~ 3% масс.

Стеарин вводится на этапе механического измельчения алюминиевого сырья в шаровой мельнице (газовая среда - азот с контролируемым содержанием в нем кислорода 2-8% об.) [93]. При этом стеарин выполняет функцию поверхностно-активного вещества, способствующего эффективному измельчению сырья. Кроме того, стеариновый слой защищает от значительного окисления поверхность алюминиевых частиц на этапе их выгрузки из мельницы и препятствует их агрегации.

На поверхности чешуйчатых алюминиевых частиц наблюдается алюмооксидная пленка (γ -Al₂O₃) толщина которой может составлять от $7 \cdot 10^{-3}$ до 10^{-2} мкм [94]. Методом РФА установлено, что поверхностный оксид алюминия содержит химически связанную (кристаллизационную воду), т.е. представляет собой кристаллогидрат Al₂O₃ · n H₂O (n = 1-3). Его содержание составляет ~0,5% об.

Вид чешуйчатых частиц ПАП-2 (1) показан на рис.2.1. Их толщина – менее 1 мкм, а длина и ширина колеблется в пределах 5 – 50 мкм. Также фиксируется присутствие частиц (2) микронной и субмикронной, пылевидной фракции.

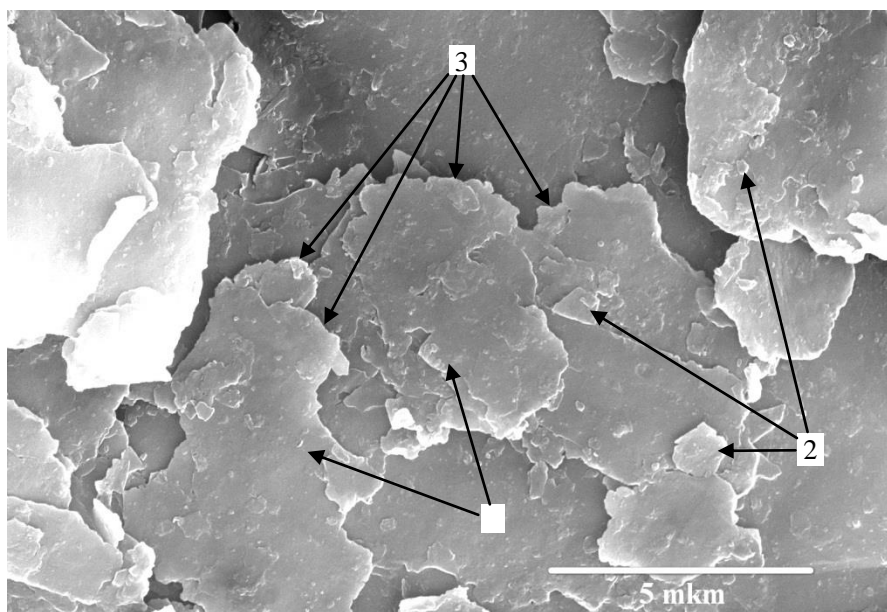


Рис. 2.1. Вид частиц алюминиевой пудры ПАП-2. Длина линии-метки 5 мкм. 1,2 – чешуйчатые частицы; 3 –кромка частиц.

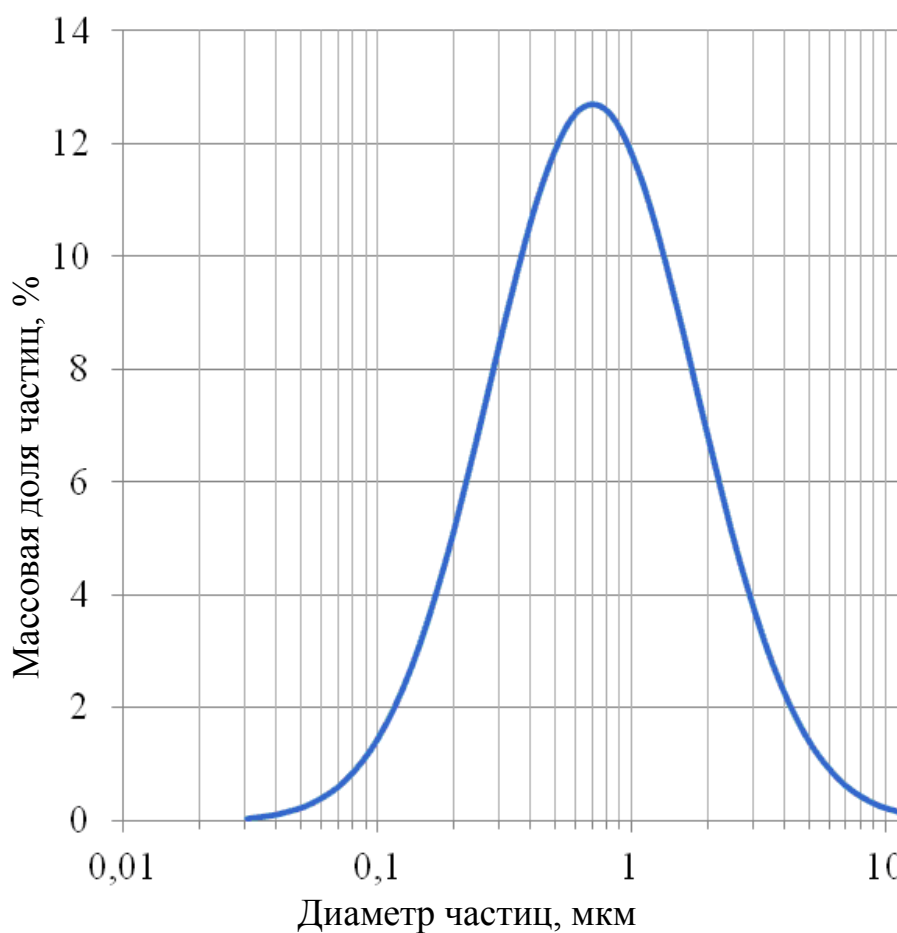


Рис. 2.2. Распределение частиц алюминиевой пудры ПАП-2 по размерам, установленное методом акустической спектроскопии.

Непрямолинейная, изломанная кромка (3) является следствием отрыва по межзеренным границам соседних плоских зерен в измельчаемых в шаровой мельнице частицах под действием возникающих сдвиговых напряжений при ударно-истирающем воздействии мелющих тел.

Распределение частиц ПАП-2 по размерам (рис. 2.2), полученное методом акустической спектроскопии на приборе Spectrometer DT 1200, характеризуется их варьированием в пределах 0,03 – 10 мкм с максимальной массовой долей, соответствующей 0,6 мкм.

Удельная поверхность ($S_{уд}$) ПАП-2, установленная по методике низкотемпературной адсорбции азота (БЭТ) на приборе Micromeritics Tristar 3000, составляет 4,1322 м²/г. Расчет среднего эквивалентного диаметра частиц ($d_{ср}$), в соответствии с формулой [95] $d_{ср} = 6/\gamma_{и} \cdot S_{уд}$ (где $\gamma_{и}$ – истинная плотность материала, принятая равной 2,7 г/см³), дает значение $d_{ср} = 0,54$ мкм, что хорошо согласуется с данными акустического метода.

2. Жидкое стекло (ГОСТ 1307 – 81) как товарный продукт представляет собой концентрированный водный раствор гидросиликата натрия – $nNa_2O \cdot zSiO_2 \cdot kH_2O$ (z/n – модуль жидкого стекла, как правило, варьируется от 1 до 4; величина k , в зависимости от степени гидратации, изменяется от 1 до 14).

3. Поливиниловый спирт марки 16/1 (ГОСТ 10779-78). Представляет собой порошок белого цвета. Он является полимером, химическая формула которого: $[-CH_2-CH(OH)-]_n$ (степень полимеризации n может достигать 5000). Частицы порошка данного поливинилового спирта образованы из микрокристаллов. Динамическая вязкость водного раствора может достигать $(12 - 17) \cdot 10^3$ Па·с. Концентрация водородных ионов 5,5 – 8,0 рН, растворимость в воде не менее 99%, массовая доля ацетата натрия не более 1,5%. Вещество не является токсичным.

4. Дискретные металлические волокна, полученные методом высокоскоростного затвердевания расплава (ВЗР – волокна) [96], выбранные из ряда - алюминий (В 95), титан (ВТ 1 – 0), нержавеющая сталь (12Х18Н9).

Алюминиевые ВЗР – волокна получали путем экстракции расплава Al из тигля на воздухе вращающимся медным водоохлаждаемым диском-кристаллизатором (д-к). Расплав Al создавали радиационным нагревом, после чего он находился под д-к в свободном состоянии. Скорость вращения д-к (v_d) составляла 2 м/с, а скорость охлаждения волокон (V_B) – 10^5 К/с.

Титановые и стальные ВЗР – волокна получали в вакууме путем экстракции расплава из капли, подвешенной над диском и создаваемой электронно-лучевым нагревом кончика металлического прутка. При получении титановых волокон - $v_d = 3$ м/с, $V_B = 10^4$ К/с, а при изготовлении стальных волокон - $v_d = 4$ м/с, $V_B = 10^3$ К/с.

Длина (l) получаемых волокон, составляла 10-15 мм, характерный линейный размер их сечения (d) – 0,05 – 0,1 мм (параметр $l/d = 150-200$).

5. Стальной трос из аустенитной стали торговых марок А2 и А4. Химический состав этих сталей, используемых для изготовления тросов, приведен в таблице 2.1, а типы их плетения на рис. 2.3.

Диаметр троса А2, (7x7) составляет 0,95 мм, а диаметр проволок, используемых для плетения – 0,1 мм.

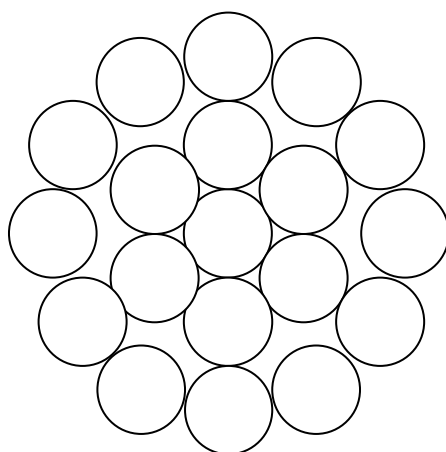
Диаметр троса А4 (1x19) составляет 0,98 мм, а диаметр проволок, используемых для плетения – 0,19 мм.

6. Дискретная дюралева (Д16) стружка – отход металлообработки. У фрагментов дискретной дюралева стружки длина и ширина колебалась от 0,5 до 2,5 мм, их толщина составляла 0,03 – 0,05 мм.

7. Электрокорунд №8 (ГОСТ 3647 – 80). Зернистый порошок электрокорунда фракции 0,08 – 0,1 мм получают плавлением глиноземистого сырья в электродуговой печи, кристаллизацией расплава в блок, последующим его дроблением и рассевом на фракции полученного продукта [97]. Зерна электрокорунда имеют «осколочную» форму и характеризуются наличием острых кромок (рис. 2.4).

Сталь А2 (08Х18Н10)								
С	Cr	Fe	Mn	Ni	P	S	Cu	Si
≤0,08	18-20	66,345-74	≤2	8-10,5	≤0,045	≤0,03	≤1	≤1
Сталь А4 (08Х17Н13М2)								
С	Cr	Fe	Mn	Ni	P	S	Cu	Mo
≤0,08	16-18	66,345-74	≤2	10-14	≤0,045	≤0,03	≤1	2-3

а



б

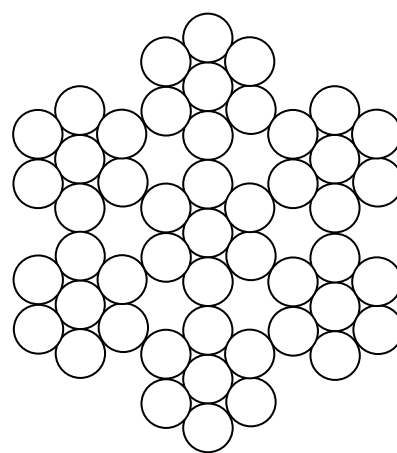


Рис. 2.3. Вид сечения стального троса.

а — тип плетения троса - 1x19 (марка стали - А4); б — тип плетения троса - 7x7 (марка стали - А2).

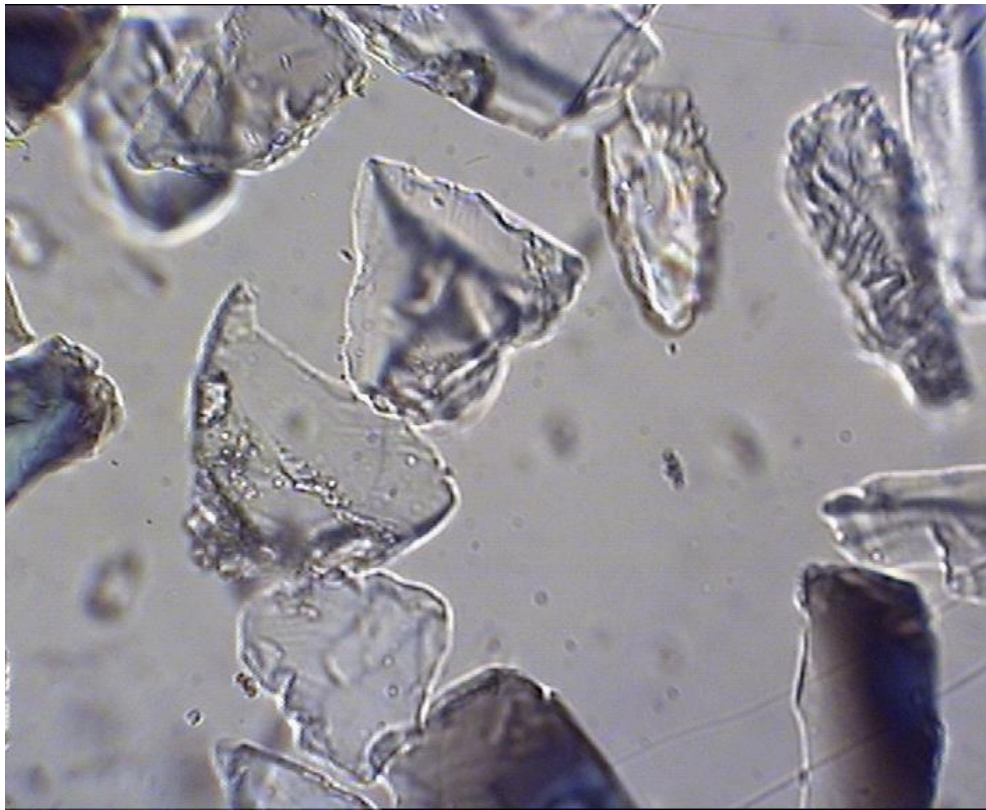


Рис. 2.4 Вид зерен электрокорунда фракции 0,08-0,1 мм (иммерсионный препарат в проходящем свете).

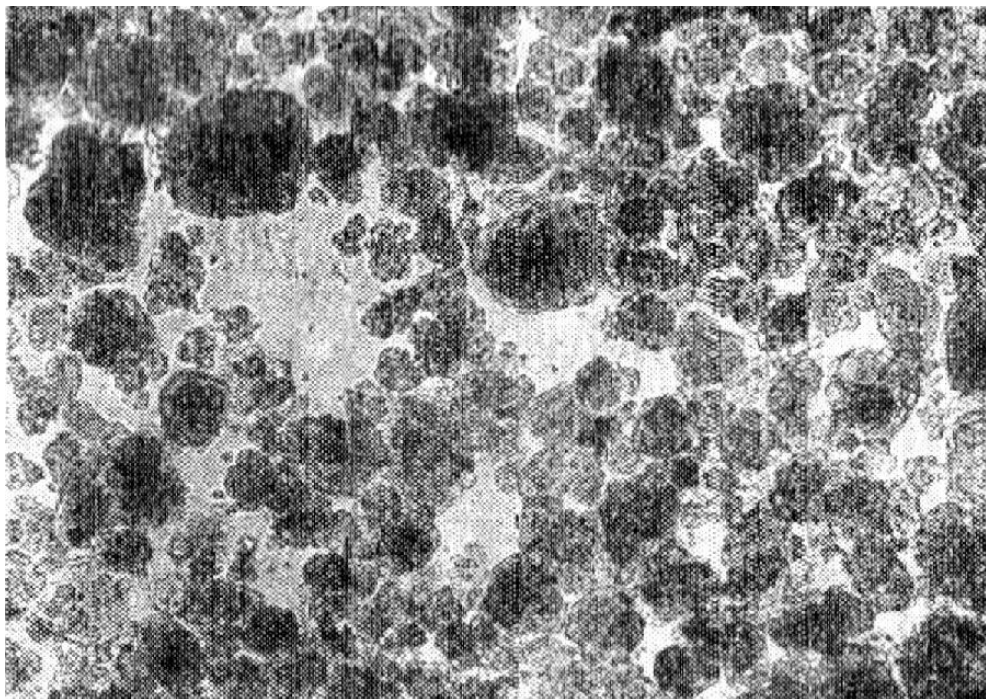


Рис. 2.5 Вид сферолитов технического глинозема (иммерсионный препарат в проходящем свете).

8. Технический глинозем марки Г – 00 (ГОСТ 30558 -98), частицы которого имеют сферолитное строение (это пористые, до 50%, частицы шарообразной формы с преобладающими размерами – 55-70 мкм, состоящие из субмикронных кристаллов, представленных кубической γ - модификацией Al_2O_3). Такие частицы называют сферолитами (рис. 2.5). Их можно рассматривать как округлые агрегаты, в объеме которых субмикронные кристаллы связаны дисперсионными силами (Ван-дер-Ваальсовскими силами).

Технический глинозем получают по методу Байера путем химической переработки бокситов [98].

9. Каолиновые (алюмосиликатные) волокна (ГОСТ 23619 – 79), часто называемые каолиновой ватой.

Эти волокна представляют собой затвердевшее высокотемпературное стекло (температура их плавления составляет около $1780^\circ C$).

Такие волокна изготавливают [99], используя в качестве исходного сырья смесь (1:1 по массе) технического глинозема (99% Al_2O_3) и кварцевого песка (более 97,5% SiO_2). Ее плавят в электродуговой печи при температуре $2000-2200^\circ C$, гомогенизируют расплав и при температуре $1860-1960^\circ C$ выпускают струю расплава, которая расщепляется на отдельные штапельные волокна струей острого перегретого пара (температура и давление струи составляет $180-190^\circ C$ и $637-735$ кПа соответственно), движущейся со сверхзвуковой скоростью ($600-700$ м/с).

Нормальный химический состав каолинового волокна находится в следующих пределах (% масс): Al_2O_3 (43-54); SiO_2 (43-54); Fe_2O_3 (0,6-1,8); TiO_2 (0,1-3,5); CaO (0,1-1); B_2O_3 (0,08-1,2); K_2O+Na_2O (0,2-2) [99]. Средний диаметр волокон - 2,3 – 2,8 мкм, а их длина имеет большой разброс: от нескольких мм до 250 мм.

2.2. Методы исследования

Определение насыпной плотности свободной засыпки порошка (γ_c) и после утряски (γ_y) определяли как отношение его массы к заполняемому им объему (г/см^3).

Для оценки реологических свойств порошков использовали такие критерии [100], как параметр текучести $T = \gamma_c / \gamma_y$ и степень утряски $S_y = [(\gamma_y - \gamma_c) / \gamma_c] \cdot 100$ %. Параметр текучести можно рассматривать как косвенную характеристику текучести.

Определение плотности (ρ , г/см^3) призматических образцов, при условии правильной их геометрической формы, проводили методом непосредственного измерения их линейных размеров (b, h, c - ширина, высота и длина соответственно) штангенциркулем с ценой деления 0,05 мм, а также массы (m) с точностью 0,005 г. Плотность определяли из выражения:

$$\rho = m / b \times h \times c;$$

Открытую пористость (P_o , %) определяли методом гидростатического взвешивания [101] в соответствии с ГОСТ 2409 – 80. Ее расчет производили по формуле:

$$P_o = (m_1 - m) / (m_1 - m_2) \cdot 100, \text{ где}$$

m – масса сухого образца при взвешивании на воздухе,

m_1 и m_2 – масса образца, насыщенного водой при взвешивании соответственно на воздухе и в воде,

Маслопитываемость (G , %) определяли по величине относительного приращения массы образцов после их пропитки маслом в условиях разряжения.

Относительную линейную усадку ($\Delta l/l_0$, %) рассчитывали по результатам измерения штангенциркулем линейных размеров призматических образцов до и после спекания. Для расчета использовали формулу:

$$\Delta l/l_0 = (l_0 - l_1) / l_0 \cdot 100, \text{ где}$$

l_0 - линейный размер образца до спекания,

l_1 - линейный размер спеченного образца.

Относительное изменение массы ($\Delta m/m_0$, %) и **относительную объемную усадку** ($\Delta V/V_0$, %) образцов после РС рассчитывали как $\Delta m = m - m_0$ (m – масса спеченного образца, m_0 – масса сырого образца), $\Delta V = V_0 - V$ (V – объем спеченного образца, V_0 – объем сырого образца).

Прессуемость шихты изучали по методу М.Ю. Бальшина [102]. Для этого использовали зависимость:

$$\lg P = -m \lg \beta + \lg P_{\max},$$

где P – приложенное давление, m – показатель прессования, β – относительный объем прессовки, P_{\max} – давление прессования, обеспечивающее получение беспористой прессовки.

По результатам эксперимента строили кривые в координатах $\lg P - \lg \beta$ и анализировали их.

Предел прочности при изгибе [103] определяли при комнатной температуре с использованием установки TIRATEST - 2000 на призматических образцах с размерами 8 x 8 x 50 мм по трехточечной схеме нагружения. Скорость перемещения траверсы нагружающего устройства – 1 мм / мин. Величину разрушающего напряжения (предел прочности) - σ (МПа) рассчитывали по формуле:

$$\sigma = 3 \cdot P \cdot L / 2 \cdot b \cdot h^2, \text{ где}$$

P – разрушающая нагрузка,

L – расстояние между опорами,

b, h – ширина и высота образца соответственно.

В качестве оценки измеряемой величины принимали среднеарифметическую величину предела прочности десяти образцов.

Предел прочности при осевом сжатии [103] - $\sigma_{o.c}$ (МПа) определяли на цилиндрических образцах диаметром 8 мм и высотой 12 мм. Скорость нагружения на установке TIRATEST - 2000 составляла 1 мм/мин.

Величину разрушающего напряжения рассчитывали по формуле: $\sigma_{o.c} = P/S$, где P – разрушающая нагрузка, S – площадь поперечного сечения образца.

В качестве оценки измеряемой величины принимали среднеарифметическую величину предела прочности десяти образцов.

В рамках этой методики регистрировали кривые смятия образцов, содержащих каолиновые волокна. Для этого испытывали на осевое сжатие цилиндрические образцы диаметром 20 мм и высотой 50 мм (скорость деформирования – 0,1 мм/мин).

Предел прочности при растяжении по методике диаметрального сжатия [104] - $\sigma_{д.с}$ (МПа) определяли на цилиндрических образцах диаметром 8 мм, равным высоте. Скорость нагружения на установке TIRATEST - 2000 составляла 1 мм/мин.

Величину разрушающего напряжения рассчитывали по формуле: $\sigma_{д.с} = 2P/\pi dh$, где P – разрушающая нагрузка, d и h – диаметр и высота образца соответственно.

В качестве оценки измеряемой величины принимали среднеарифметическую величину предела прочности десяти образцов.

Твердость по Роквеллу (ГОСТ 9013 - 59) [103]. Для определения числа твердости по Роквеллу (на приборе ТК-2) производили вдавливание стального индентора - шарика диаметром 1,5875 мм (1/16 дюйма) в поверхность грани призматического образца (8x8x50 мм) под действием двух последовательно прилагаемых нагрузок: предварительной P_0 и общей P . При этом $P = P_0 + P_1$, где P_1 – основная нагрузка, равная 9 Н ($P_0 = 1$ Н)

Фиксировали глубину вдавливания индентора (h_0), соответствующую нагрузке P_0 , а также глубину вдавливания (h) после снятия основной нагрузки P_1 , когда на индентор вновь действует только предварительная нагрузка P_0 . Число твердости по Роквеллу – безразмерная величина, ее рассчитывали по формуле:

$HRV = 130 - e$, где $e = h - h_0 / 0,002$ (0,002 мм – цена деления шкалы индикатора твердомера Роквелла).

Перед испытанием грани образцов шлифовали на станке Metkon Gripo 2V с плавной регулировкой скорости вращения рабочего диска.

Среднее значение HRB образца рассчитывали по результатам 8 – 10 вдавливаний индентора (расстояние между центрами двух соседних отпечатков и от центра отпечатка до края образца - не менее 3 мм).

Микротвердость по Виккерсу (ГОСТ 9450-76) [103]. Для определения числа микротвердости по Виккерсу (на приборе ПМТ-3) производили вдавливание индентора – правильной четырехгранной алмазной пирамидки (с углом при вершине 136°), в отшлифованную поверхность грани призматического образца (8x8x50 мм) под действием нагрузки - 1 Н.

Число микротвердости по Виккерсу (H_V , МПа) определяли по формуле:

$H_V = 1854 \cdot P / d^2$, где P – нагрузка на индентор, $d^2 / 1854$ – площадь боковой поверхности полученного пирамидального отпечатка, d – длина диагонали отпечатка.

Среднее значение H_V образца рассчитывали по результатам 8 – 10 вдавливаний индентора (расстояние между центрами двух соседних отпечатков и от центра отпечатка до края образца - не менее 3 мм).

Ударная вязкость (ГОСТ 9454-78) [105]. Данную характеристику определяли с использованием маятникового копра путем испытания образцов (10 x 10 x 55, мм) с U – образным надрезом, выполненным посередине длины образца на глубину 2 мм. Радиус кривизны вершины надреза составлял 1,0 мм, расстояние между опорами – 40 мм. Величину ударной вязкости КСУ (Дж/м²) рассчитывали по формуле:

$$КСУ = A_{\pi} / F, \text{ где}$$

A_{π} – полная работа деформации и разрушения в результате удара,

F – площадь поперечного сечения образца, участвующего в разрушении.

Скорость ножа маятника в момент удара по образцу составляла $\sim 4 - 5$ м/с. В качестве оценки измеряемой величины принимали среднеарифметическую величину КСУ десяти образцов.

Ударный изгиб (ГОСТ 26528-98). Эта характеристика, в отличие от вышеприведенной, рассчитывается по результатам испытаний на маятниковом

копре «гладких» призматических образцов (10 x 10 x 55, мм), не содержащих никаких концентраторов напряжений: $K_C = A_p/F$ (Дж/м²).

Критический коэффициент интенсивности напряжений – K_{Ic} (коэффициент трещиностойкости). Параметр K_{Ic} , характеризующий сопротивление инициированию разрушения, определяли при комнатной температуре в условиях трехточечного изгиба призматических образцов (8 x 8 x 50 мм) с боковым надрезом длиной 0,5 от высоты. Радиус кривизны вершины надреза (ρ) составлял 50 мкм. Такой надрез создавали путем прорезания спеченных образцов алмазным кругом толщиной 0,1 мм. Испытание проводили на установке TIRATEST - 2000 при скорости перемещения траверсы нагружающего устройства – 0,15 мм/мин.

Расчет K_{Ic} (МПа·м^{1/2}) производили по максимальной нагрузке (P_c), соответствующей началу трещины из вершины надреза. Для расчета использовали формулу [106]:

$$K_{Ic} = 3 \cdot P_c \cdot L/2 \cdot b \cdot h^2 \cdot \sqrt{l} \cdot Y(l/h)$$

Значение коэффициента $Y(l/h)$ при соотношении $L/h = 4$ принималось равным:

$$Y(l/h) = 1,93 - 3,07(l/h) + 14,53(l/h)^2 - 25,11(l/h)^3 + 25,8(l/h)^4.$$

За экспериментальные данные принимали среднеарифметическую величину K_{Ic} десяти образцов.

Удельная эффективная работа разрушения – γ_F (Дж/м²) [98, 104]. Это интегральная характеристика разрушения, описывающая стадию зарождения и развития трещины. Для ее расчета регистрировали диаграммы деформирования (в координатах «нагрузка P – прогиб δ ») при изгибе сосредоточенной нагрузкой призматических образцов (8x8x50,мм), надрезанных на половину высоты (радиус кривизны вершины надреза – 50 мкм). Скорость деформирования – 1,0 мм/мин. Расчет этой характеристики проводили по формуле: $\gamma_F = U/2S$, где U – работа разрушения, оцениваемая по площади графика $P - \delta$, S – площадь поверхности разрушения.

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

Нормальная нагрузка прижима контртела к поверхности образца – 1Н. Площадь сечения и глубину бороздки износа определяли на оптическом профилемере WYKO NT 1100, Veeco.

Термостойкость оценивали путем построения и анализа диаграммы сопротивляемости материала термическим повреждениям (СТП – диаграммы) [107] в координатах $\sigma_{изг}^T - \Delta t$ ($\sigma_{изг}^T$ – предел прочности при изгибе призматического образца с размерами 8x8x50 мм после термоциклирования; $\Delta t = T - t_{oc}$, где T – температура нагрева образца на воздухе, t_{oc} – температура охлаждающей среды). В качестве охлаждающей среды использовали сжатый атмосферный воздух (20°C), подаваемый в виде струи через щелевидную насадку на поверхность испытуемого образца.

Кроме того, оценивали относительную потерю прочности [$X = (1 - \sigma_{изг}^T / \sigma_{изг, ср}) \cdot 100, \%$] [107] указанных образцов после однократного термоцикла и десяти термоциклов в режиме: 1200°C – 20°C (воздушная среда), здесь $\sigma_{изг, ср}$ – среднее арифметическое значение предела прочности при изгибе, рассчитанное после испытания серии из 10 образцов, не подвергавшихся термоциклированию

Теплопроводность (ISO 8894 – 1 : 1987(E) в интервале 20 – 1000°C методом стационарного потока определяли на установке (созданной в РХТУ им. Д.И. Менделеева) с применением измерительного креста [108].

Этот подход для измерения теплопроводности называют методом «горячей проволоки», а также он известен из литературы как метод линейного источника и цилиндрического зонда постоянной мощности.

Данный метод «горячей проволоки» основан на закономерностях прогресса неограниченной среды, внутри которой помещен линейный источник тепла,

выделяющий постоянный тепловой поток. Источником тепла служит тонкая нить, разогреваемая электрическим током постоянной мощности.

Сущность метода заключается в следующем: образец нагревают в печи до температуры испытания и выдерживают при этой температуре до установления стационарного теплового состояния, после чего через тонкую проволоку диаметром не более 0,5 мм, помещенную в исследуемый образец, пропускают в течение 10 – 15 минут ток постоянной мощности и измеряют повышение температуры проволоки. После включения тока температура проволоки начинает изменяться по экспоненциальному закону (в полулогарифмическом масштабе – по линейному). Теплопроводность (λ , Вт/м · К) образца вычисляется по формуле:

$$\lambda = 1/4\pi \cdot UI/L \cdot 1/(t_2 - t_1) \cdot \ln\tau_2/\tau_1;$$

где U – падение напряжения на рабочем участке горячей проволоки (В), I – сила тока, проходящего по проволоке (А), L – длина рабочего участка (м), t_1 и t_2 – температура проволоки (К) в моменты времени τ_1 и τ_2 (с) с начала включения тока.

Электронномикроскопический анализ проводили на растровом электронном микроскопе Hitachi – F405A по стандартной методике [109]. Анализировали геометрическую форму и размеры частиц порошков, а также структуру материала с поверхности изломов образцов после механических испытаний. Для обеспечения электропроводности на образцы напыляли слой золота толщиной 0,02 мкм. Исследование проводили в смеси вторичных и обратно-рассеянных электронов при ускоряющем напряжении 15-20 кВ.

Рентгенофазовый анализ образцов проводили на установке ДРОН – 3 [109]. Съемку дифрактограмм вели на CuK_α отфильтрованном излучении (фильтр – никелевый) при напряжении на трубке 30 кВ и силе тока 20 мА. Для идентификации фаз использовали данные картотеки ASTM.

Съемку дифракционных спектров (ДС) проводили с поверхности образцов спеченного материала, а также анализировали ДС порошковых проб.

Для расчета параметра (a) кубической решетки алюминия использовали соотношение [110]:

$a = d \cdot (h^2 + k^2 + l^2)^{1/2}$; где d – межплоскостное расстояние, h, k, l – индексы Миллера плоскостей.

Для оценки размера формирующихся (в результате РС) нанокристаллических включений в алюминиевой матрице получаемого композита, использовали подход [111], основанный на изменении формы профиля дифракционного отражения при уменьшении размера зерна. При этом в дифракционных экспериментах определяли уширение дифракционных отражений от поликристаллов с поверхности спеченных образцов.

В целом последовательность действий в данном эксперименте была следующей:

1. Измерение ДС эталонного вещества, численный анализ профиля дифракционных отражений, определение их ширины, построение экспериментальной зависимости ширины отражений от угла дифракции и расчет для нее аппроксимирующей функции разрешения дифрактометра;

2. Измерение ДС исследуемого вещества, численный анализ профиля дифракционных отражений и определение ширины отражений;

3. Определение уширения отражений исследуемого вещества как функции угла дифракции;

4. Выделение вкладов в уширение, обусловленных малым размером частиц, неомогенностью структуры изучаемого вещества и деформационными искажениями решетки.

Величина уширения дифракционного отражения равна:

$$\beta_{hkl}(2\theta) = 2(\Delta\lambda/\lambda)\text{tg}\theta_{hkl},$$

где θ – угол дифракции, λ – длина волны излучения, $\Delta\lambda/\lambda = \Delta d_{hkl}/d_{hkl}$, Δd_{hkl} – среднее по величине изменение расстояния между плоскостями hkl в объеме кристалла.

С использованием полученного выражения оценивали максимальный размер кристаллов $\langle D \rangle$ [111], которые могут вызывать измеримое уширение

линии. При этом следует полагать, что минимальная ширина линии равна спектральной ширине: $\Delta\lambda/\lambda \approx 10^{-3}$. Тогда:

$$\beta_{hkl} = 2 \cdot 10^{-3} \operatorname{tg}\theta_{hkl}, \text{ тогда } \langle D \rangle = \lambda / (\beta_{hkl} \cos \theta_{hkl}) = 10^3 \lambda / (2 \operatorname{tg} \theta_{hkl} \cos \theta_{hkl}) = 10^3 \lambda / (2 \sin \theta_{hkl}) = 10^3 d_{hkl} \approx 200 - 300 \text{ нм.}$$

Таким образом, можно полагать, что с помощью дифракционного метода достоверно определяется размер кристаллов менее 300 нм.

Глава 3. Разработка способов гранулирования алюминиевого порошка марки ПАП-2

Использование промышленно производимого алюминиевого порошка марки ПАП-2 в технологии порошковых композиционных материалов требует разработки технологических подходов, позволяющих производить его гранулирование с целью повышения насыпной плотности получаемой шихты.

Это связано с тем, что исходный порошок ПАП-2 (как продукт промышленной поставки) характеризуется весьма малой насыпной плотностью $\sim 0,26$ г/см³ (рис. 3.1), а его частицы покрыты тонким слоем стеарина.

При этом реализация попытки получить сырую заготовку прессованием такого порошка в стальной пресс-форме была чрезвычайно трудоемкой и неудобной (требовалась пресс-форма с большим объемом бункера засыпки, наблюдалась значительная летучесть пылевидной фракции порошка) и, в итоге, это не приводило к желаемому результату (в образцах наблюдались расслойные трещины вне зависимости от величины приложенного давления).

В данном случае отрицательный результат объясняется тем, что стеариновые прослойки, разделяющие алюминиевые частицы, проявляют упругое расширение после снятия давления прессования. Кроме того, они препятствуют образованию металлических контактов (мостиков «Al–Al») между сопрягаемыми по плоскостям чешуйчатыми частицами.

В выполненной ранее (на кафедре МиТОМ МАТИ-РГТУ им. К.Э. Циолковского) работе Ситникова А.И. [107] применялся метод гранулирования ПАП-2, заключающийся в растирании в агатовой ступке влажного (3-10%) брикета, полученного путем обжаривания (200-500 МПа) смеси (ПАП-2 с раствором ПВС) в пресс-форме.

Насыпная плотность полученных влажных гранул составляла 0,7-0,9 г/см³, при этом полностью подавлялась летучесть пылевидной фракции порошка. Однако такой технологический подход является чрезвычайно трудоемким и непроизводительным.

В рамках данной работы разрабатывались способы гранулирования порошка ПАП-2 с использованием известных технологических операций, применяемых к исходному порошку, содержащему жировую добавку – стеарин, а также к данному порошку, лишенному жировой добавки в результате его термообработки на воздухе.

3.1. Гранулирование порошка ПАП-2 путем его термообработки на воздухе

Разрабатывая этот способ гранулирования, полагали, что можно добиться увеличения насыпной плотности (γ_c) порошка и подавления летучести пылевидной фракции за счет процесса агломерирования частиц, с поверхности которых удален стеарин в результате его сгорания на воздухе. Такое агломерирование является причиной комкования порошка.

А также предполагали, что увеличение температуры термообработки будет приводить к повышению степени окисления частиц, их припеканию по контактирующим плоскостям и уплотнению агломератов, которые можно рассматривать как микрогранулы.

Эксперимент проводили с навеской порошка ПАП-2 массой 500 грамм, которую помещали в корундовый тигель и термообработывали на воздухе.

Нагрев проводили по ступенчатому режиму вплоть до 1200°C для оценки потенциальной возможности повышения γ_c порошка за счет высокой степени окисления его частиц.

Экспериментально подбирали такие температурно-временные параметры термообработки, которые исключали возгорание порошка при нагреве и обеспечивали выжиг жировой добавки. При этом поверхность алюминиевых частиц пассивировалась алюмооксидной пленкой.

Использовали следующий режим (R^*) нагрева порошка на воздухе: при температуре 100, 200, 250, 350 и 400°C осуществляли изотермические выдержки продолжительностью (τ) 2 ч, при 450°C $\tau=8$ ч, в интервале 500-1200°C (с ша-

гом 100°C) $\tau=2$ ч. Суммарная продолжительность изотермических выдержек при нагреве от 20 до 1200°C составила 46 ч.

Специфика этого режима определяется тем, что под тонким субмикронным стеариновым покрытием, имеющимся на чешуйчатых частицах, их обломках и частицах пылевидной фракции, содержится весьма реакционно-активный по отношению к кислороду воздуха дисперсный алюминий.

Поэтому при игнорировании экспериментально подобранного режима R^* (например, в случае высокоскоростного нагрева в интервале 200-350°C) происходил быстрый отвод газообразных продуктов сгорания стеарина (CO/CO_2 , $H_2O_{пар}$) и резкое обнажение поверхности алюминиевых частиц с последующим зажиганием порошка (максимальная яркостная температура составляла $\sim 2000^\circ C$).

В случае реализации R^* в указанном температурном интервале обеспечивался постепенный отвод газообразных продуктов сгорания стеарина (которые могут рассматриваться как защитная окислительно-восстановительная среда) и медленное окислирование поверхности алюминиевых частиц в режиме тления.

В данном температурном интервале наблюдается резкое понижение γ_c порошка (рис.3.1) из-за значительного удаления стеарина. При этом коэффициент трения между его частицами существенно возрастает, так как стеарин перестает выполнять функцию смазки. Это определяет возможность повышения пустотности порошковой засыпки вследствие образования «арок» при укладке чешуйчатых частиц.

Условно можно полагать, что минимальное значение γ_c ($0,17 \text{ г/см}^3$), соответствующее температуре термообработки, равной 350°C, фиксирует момент полного удаления стеарина и его замену плотной алюмооксидной пленкой.

При дальнейшем возрастании температуры термообработки порошка ПАП-2 (выше 350°C) наблюдается постепенное повышение γ_c вследствие увеличения степени окислирования его частиц.

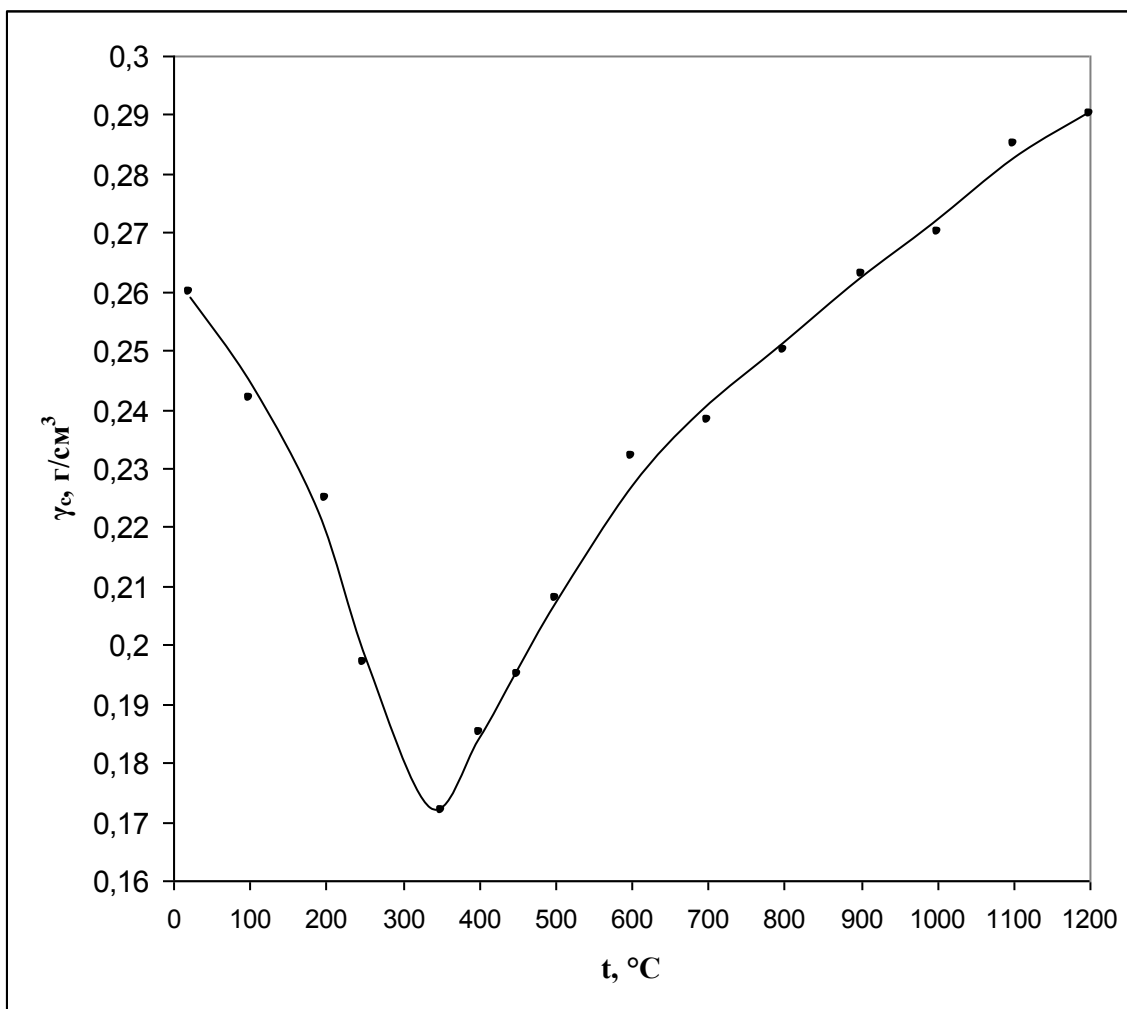


Рис. 3.1. Зависимость насыпной плотности (γ_c) свободной засыпки порошка ПАП-2 от температуры термообработки на воздухе (t°) после заданной изотермической выдержки. (Режим нагрева R^* порошка ПАП-2 см. по тексту).

Фазовый состав порошка ПАП-2 после термообработки на воздухе

Таблица 3.1

Режим термообработки	Кристаллические фазы				Аморфная фаза, % _{об.}
	Количество, % _{об.} / размер ОКР*, нм				
	Al	γ -Al ₂ O ₃	θ -Al ₂ O ₃	α -Al ₂ O ₃	
450°C, 8 часов	83	15/10*	-	-	2
800°C, 2 часа	49	41/12*	6/14*	-	4
1200°C, 2 часа	3	-	-	97/ \geq 100*	-

ОКР – область когерентного рассеяния

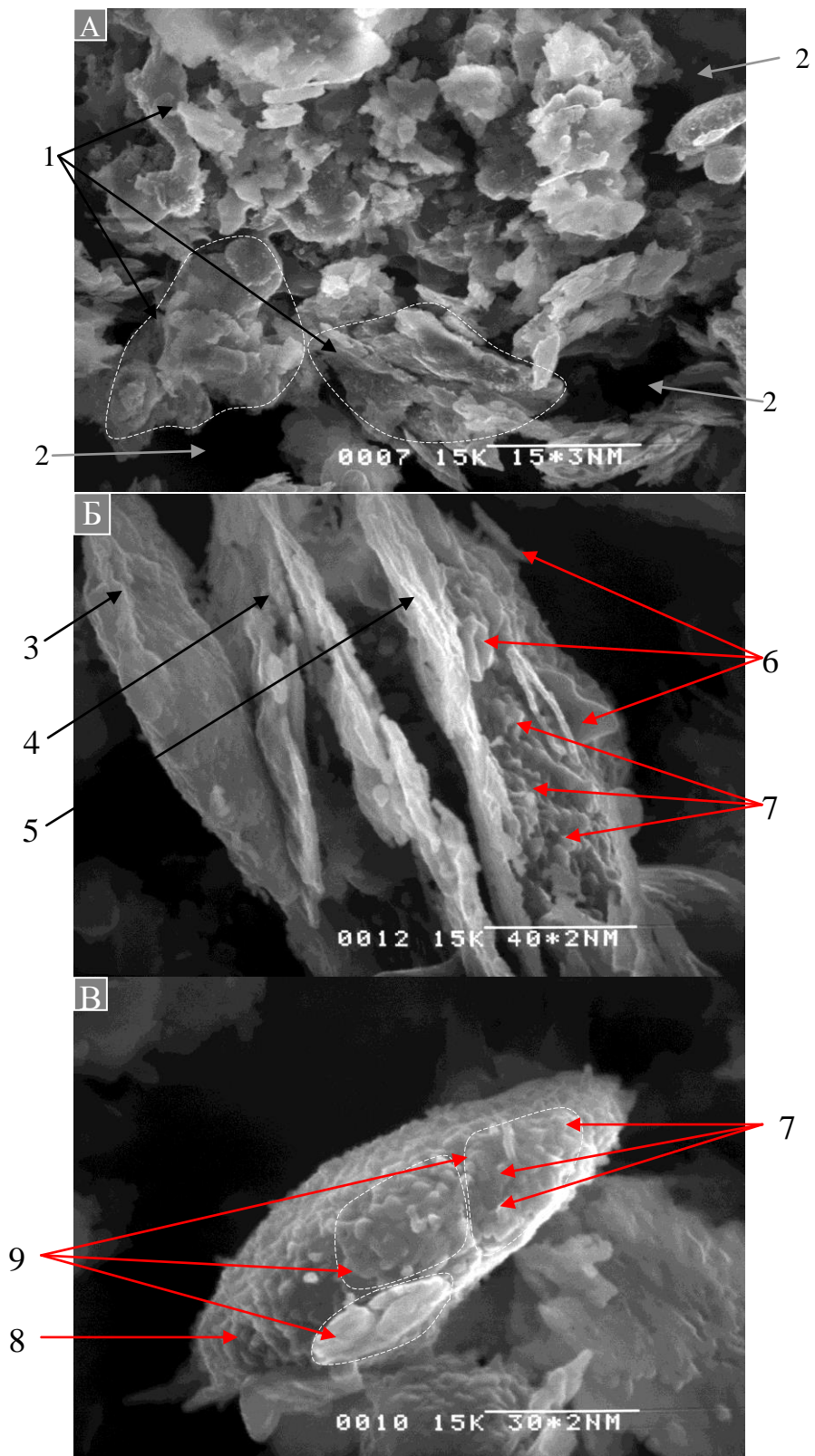


Рис. 3.2 Вид частиц порошка ПАП-2 после термообработки на воздухе при 1200°C, 2 часа.
 а) 1 – вид агломератов из чешуйчатых частиц и их обломков; 2 – пустоты между агломератами. Длина линии-метки 15 мкм.
 б) 3-5 – чешуйчатые частицы в составе агломерата; 6 – припекшиеся обломки чешуйчатых частиц и частиц пылевидной фракции (7). Длина линии-метки 4 мкм.
 в) 8 – индивидуальная чешуйчатая частица; 9 – плоские зерна с припекшимися частицами пылевидной фракции (7). Длина линии-метки 3 мкм.

В температурном интервале 400-450°C требовалась значительная суммарная изотермическая выдержка ($\tau=10$ ч) для медленного приращения толщины оксидной пленки на поверхности частиц и исключения возникновения в ней микротрещин вследствие различия коэффициентов термического расширения металлической и оксидной фаз. В противном случае также инициируется загорание порошка.

При последующем подъеме температуры (от 500 до 1200°C) происходит дальнейшее нарастание толщины оксидной пленки на алюминиевых частицах вплоть до значительного превалирования оксидной фазы над металлической (табл.3.1).

Следует отметить, что оксидирование поверхности алюминиевых частиц при температуре – ниже $T_{пл}^{\circ} Al$, происходило по механизму диффузии атомов кислорода (O) через оксидную пленку к алюминию (экзотермическая реакция в системе «газ-твердое»), а при температуре – выше $T_{пл}^{\circ} Al$, по механизму диффузии O через оксидную пленку к расплаву алюминия (экзотермическая реакция в системе «газ-жидкость»).

При температуре термообработки чешуйчатых частиц порошка ПАП-2 ниже $T_{пл}^{\circ} Al$ необходимо учитывать проявление процессов возврата и первичной рекристаллизации [105], повышающих пластичность этих частиц. Это может обеспечить улучшение прессуемости порошка.

Важно также, что приращение параметра γ_c в интервале 350-1200°C является незначительным (рис.3.1) вследствие малой плотности формирующихся агломератов (1), укладка которых в объеме засыпки отличается высокой пустотностью (2) даже после максимальной температуры термообработки (рис. 3.2а).

Такая «рыхлая» укладка агломератов обусловлена особенностью их структуры, представленной припекшимися по плоскостям оксидированными чешуйчатыми частицами (3-5), к поверхности которых припечены обломки этих частиц (6) и оксидные частицы пылевидной фракции (7) (рис. 3.2б). Дан-

ное условие определяет повышенную шероховатость агломератов, исключающую возможность взаимного скольжения, способного обеспечить их наиболее плотную упаковку.

При этом индивидуальная оксидированная чешуйчатая частица (8) в составе агломерата имеет выпуклую форму (рис. 3.2в). Это достигается вследствие стремления расплава алюминия, находящегося под алюмооксидной пленкой, к сфероидизации под действием сил поверхностного натяжения.

Припекшиеся к поверхности чешуйчатых частиц более мелкие оксидированные обломки таких частиц могут рассматриваться как плоские зерна (9). На их поверхности фиксируются также оксидные пылевидные частицы (7).

Таким образом, экспериментально установлено, что повышение температуры термообработки ПАП-2 вплоть до 1200°C (рис.3.1) не позволило существенно повысить γ_c . Данный параметр составил 0,29 г/см³. При этом фиксируется крайне малое остаточное содержание неокисленного алюминия в составе порошка (3%, об) (табл. 3.1). Поэтому рассматриваемый способ гранулирования нельзя признать перспективным.

Однако, целесообразно разрабатывать способы гранулирования, используя порошок ПАП-2, полностью лишенный стеарина в результате термообработки на воздухе при температуре 350°C и сохраняющий в своем составе значительное количество неокисленного алюминия (более 83%, об).

3.2. Гранулирования порошка ПАП-2 введением добавок воды и разбавленного водного раствора гидросиликата натрия

Для отработки этого способа гранулирования использовали порошок ПАП-2, лишенный жировой добавки - стеарина в результате его термообработки на воздухе при температуре 350°C. Насыпная плотность - γ_c этого порошка составляла 0,17 г/см³ (рис. 3.1).

Гранулирование ПАП-2 с использованием добавки воды является наиболее простым и экономичным. Для этого в заданную навеску порошка (60 г) приливали определенный объем (90 см^3) холодной воды.

Затем полученный влажный порошок протирали через сито с размерами ячеек 0,5 мм для равномерного распределения жидкого компонента – воды по поверхности чешуйчатых частиц.

При этом в объеме влажного (до 60%) порошкового продукта каждая чешуйчатая алюминиевая частица покрыта тонким слоем реагента – H_2O , который вступает в химическое взаимодействие с поверхностными алюмооксидными пленками, представленными фазой - $\gamma \text{ Al}_2\text{O}_3$.

Продуктом химической реакции является кристаллогидрат $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n \text{ H}_2\text{O}$ ($n= 1 - 3$) переменного состава, равномерно распределенный по поверхности чешуйчатых частиц в виде тонких слоев. Благодаря определенной вязкости кристаллогидрата происходит слипание чешуйчатых частиц и пылевидной фракции с образованием более плотных агломератов – гранул.

После завершения естественной сушки полученного порошкового продукта его насыпная плотность при свободной засыпке (γ_c) составляла – $0,28 \text{ г/см}^3$, а после утряски (γ_y) – $0,35 \text{ г/см}^3$. Этот порошковый продукт можно рассматривать как шихту для прессования сырых заготовок.

Недостатком данного способа является относительно невысокий показатель насыпной плотности полученной шихты, а также невозможность полного подавления летучести пылевидной фракции в ней.

Гранулирование ПАП-2 с использованием добавки разбавленного водного раствора гидросиликата натрия (жидкого стекла - ЖС) в количестве $S=3 - 28\%$ (масс) в пересчете на сухой остаток вещества (СОЖС – сухой остаток жидкого стекла).

ЖС - это весьма вязкая жидкость, поэтому для более быстрого и эффективного распределения в объеме порошка производили ее разбавление дистиллированной водой.

Тогда за счет ее хорошей текучести и смачивающей способности становилось возможным быстрое и равномерное распределение в порошке малых добавок данного связующего компонента. Отметим, что его введение в порошок приводило к склеиванию чешуйчатых частиц и образованию из них агломератов после протирки массы через сито (размер ячеек – 1,5 мм) и ее последующей сушки до нулевой влажности.

Высушенный продукт – шихта, представлял собой агломерированный (гранулированный) порошок, в составе которого чешуйчатые частицы ПАП-2 склеены микронными прослойками фазы - $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

При этом летучесть пылевидной фракции шихты в значительной степени уменьшалась при $C=3\%$ и полностью подавлялась при $C=6-28\%$.

Использование СОЖС как связующего компонента в шихте, используемой для прессования и спекания сырых заготовок, потребовало изучить его поведение при нагреве на воздухе.

Предварительные эксперименты показали, что СОЖС, полученный в результате сушки на воздухе некоторого объема исходного жидкого стекла при комнатной температуре, представляет собой стекловидное вещество и является рентгеноаморфной фазой (проба 1, табл. 3.2). После его нагрева в воздушной атмосфере до 350°C получается также аморфный продукт, не содержащий кристаллических фаз (проба 2).

Образование этого продукта сопровождается вспениванием при большом возрастании его объема по сравнению с пробой 1 (рис. 3.3). Этот процесс связан, по-видимому, с дегидратацией и последующим взаимодействием оксидов, входящих в состав СОЖС. Результатом этого взаимодействия является синтез рыхлой, аморфной фазы.

Наличие кристаллических фаз в СОЖС было обнаружено после его термообработки на воздухе при 600°C (проба 3).

Приращение объема СОЖС (ΔV) при нагреве следует учитывать, выбирая допустимое значение давления прессования (P) шихты.

Экспериментально нами установлено, что необходимым условием получения бездефектных изделий после РС является соответствие величины ΔV объему порового пространства прессовок.

В связи с этим требованием, при незначительном C , варьируемым в пределах от 3 до 6 %, допустимым значением P было 500 МПа. При увеличении C (от 13 до 28%) требовалось снижать P до 300 МПа с целью увеличения пористости прессуемой заготовки.

Таким образом, описанный способ гранулирования позволил повысить насыпную плотность шихты до ($\gamma_c = 0,29 - 0,37$ г/см³; $\gamma_y = 0,4 - 0,5$ г/см³) при варьировании C от 3 до 28% (рис. 3.4). При этом параметры γ_c и γ_y монотонно возрастают с повышением количества СОЖС, что не является противоречивым.

Следует также отметить, что функция СОЖС не ограничивается только возможностью склеивания частиц в составе шихты, он также является активатором РС. Этот аспект будет рассмотрен в гл. 5.

Результаты РФА СОЖС

Таблица 3.2

№ пробы	Вид пробы СОЖС	Условия получения пробы СОЖС	Фазовый состав СОЖС		
			Кристаллическая часть		Аморфная часть*
			фазы	% об	
1	Стекловидная поверхность	Сушка ЖС на воздухе при 20 °С, 3 суток	—	—	max1 – 0,885 нм max2 – 0,330 нм
2	Порошок	Термообработка пробы 1: воздух 350 °С, 1 час	—	—	max1 – 0,983 нм max2 – 0,346 нм
3	Порошок	Термообработка пробы 1: воздух, 600 °С, 1 час	$\beta - Na_2Si_2O_5$ Na_2SiO_3 $\gamma - Na_2Si_2O_5$ $Na_2CO_3 \cdot H_2O^{**}$	37 29 20 14	max1 – 1,105 нм max2 – 0,346 нм

* – указаны межплоскостные расстояния, соответствующие максимумам интенсивности (max1 и max2) диффузных гало аморфных фаз.

** – $Na_2CO_3 \cdot H_2O$ образуется из-за химического взаимодействия СОЖС с газообразными углеродсодержащими компонентами в рабочем пространстве печи вследствие ее технического загрязнения зольным остатком в результате длительной эксплуатации.

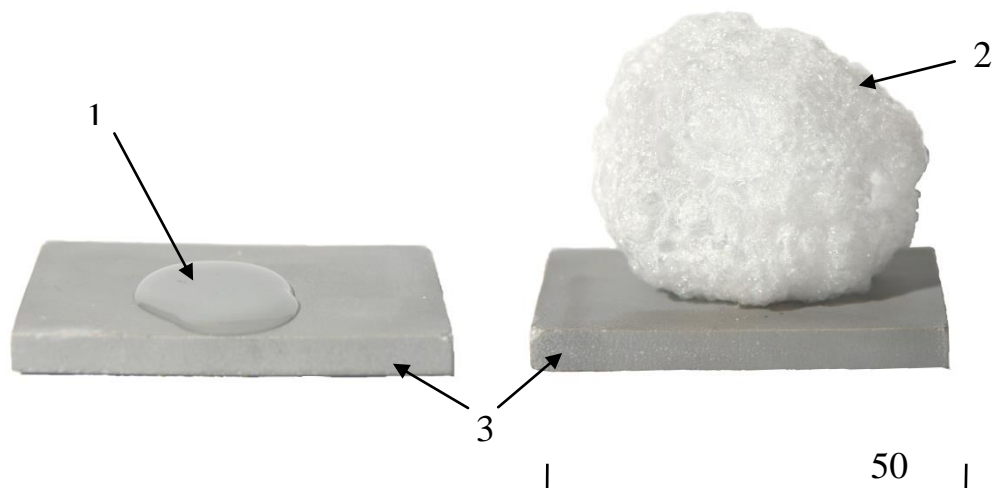


Рис. 3.3. Вид СОЖС после сушки жидкого стекла на воздухе - (1) и после нагрева до 350°C - (2) на керамической подложке – (3).

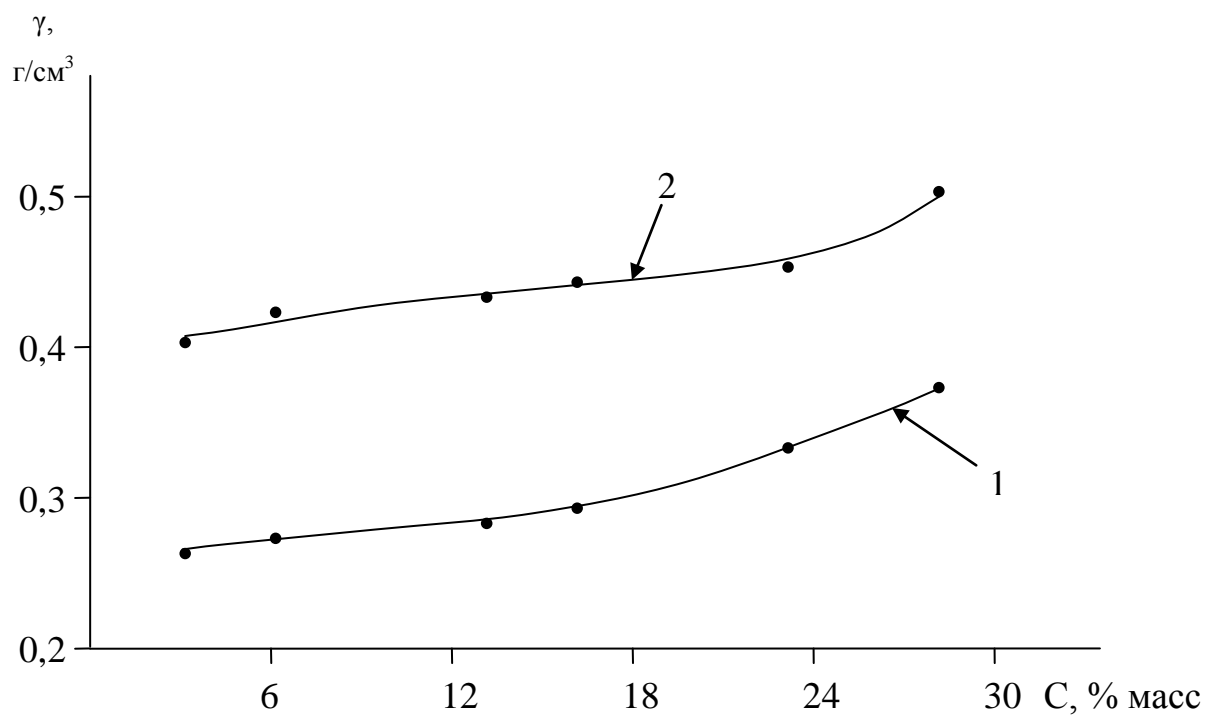


Рис. 3.4. Зависимость насыпной плотности гранулированного алюминиевого порошка от содержания в нем СОЖС при свободной засыпке (1) и после утряски (2).

Свойства полученного гранулированного порошка

Полученный гранулированный порошок представляет собой шихту, в составе которой чешуйчатые алюминиевые частицы соединены гидроксидной фазой $Al_2O_3 \cdot n H_2O$ (*шихта 1* - при гранулировании с использованием воды) и натрий-силикатным соединением - $Na_2O \cdot SiO_2 \cdot H_2O$ (*шихта 2* - при гранулировании с использованием ЖС).

Шихта 1 не демонстрировала истечения из стальной воронки даже через отверстие большого диаметра – 7 мм. Это связано со значительной величиной силы трения высокодисперсной шихты по поверхности воронки, к тому же адгезионное взаимодействие пылевидных частиц соизмеримо с силой тяжести, действующей на них.

Эта шихта (рис.3.5), свободно насыпанная на плоскую поверхность не образовывала конусной формы, а распределялась в виде слоя определенной толщины. Последнее обусловлено незначительным вкладом силы трения между контактирующими частицами в данной засыпке.

Текучесть *шихты 2* определяли по времени истечения (τ) порошковой пробы объемом 50 см^3 из стальной воронки через отверстие диаметром 7 мм.

Следует отметить, что отсутствует явно выраженная зависимость τ от величины C (табл. 3.3). При малом содержании СОЖС ($C=3\%$) истечения материала не происходило. Это объясняется теми же причинами, описанными выше для *шихты 1*.

При больших значениях C (6 – 28%) вклад силы тяжести, действующей на гранулы, становится определяющим. Поэтому наблюдается истечение гранулированного продукта (рис. 3.6).

Колебание значений τ связано, по-видимому, с варьированием доли образующейся пылевидной фракции (v), прилегающей к поверхности воронки, в результате соударения гранул друг с другом и с поверхностью скольжения. Если v хотя бы незначительно возрастает, то это приводит к увеличению τ . Отметим, что даже при тщательном воспроизведении условий засыпки в



Рис. 3.5. Вид шихты, полученной гранулированием ПАП-2 с использованием воды.

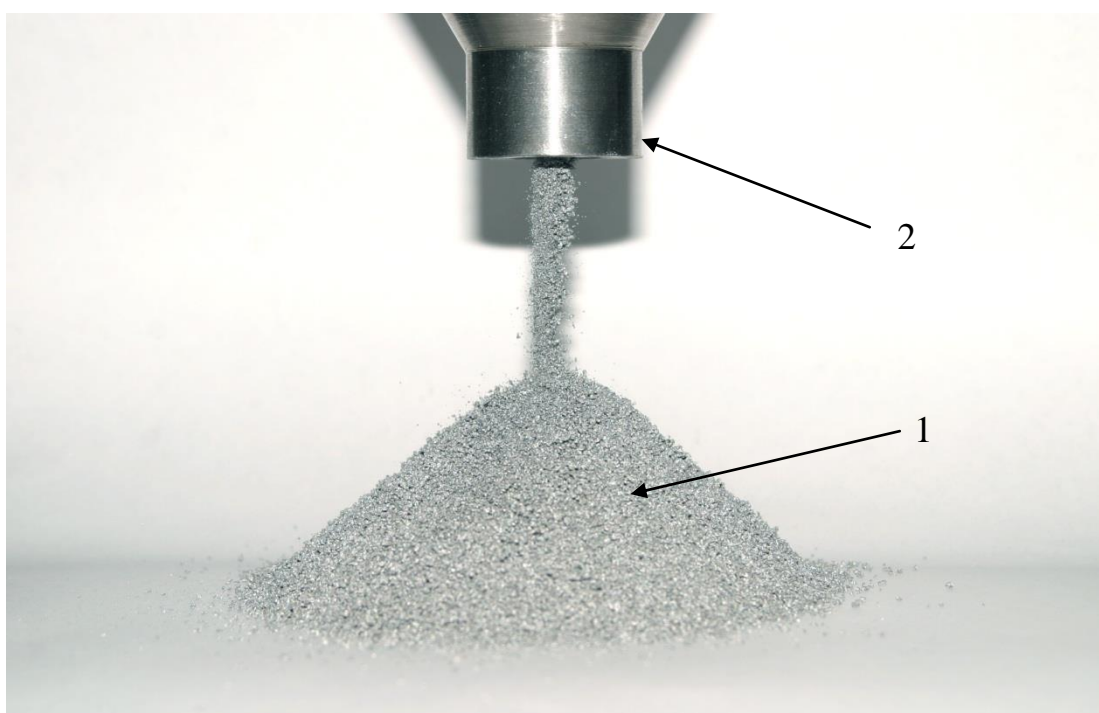


Рис.3.6. Процесс истечения шихты (1), полученной гранулированием ПАП-2 с использованием ЖС, через воронку (2).

Текущность шихты, гранулированной с использованием ЖС

Таблица 3.3

С, масс.%	3	6	13	16	23	28
τ , с	Нет истечения	17	22	17	10	15

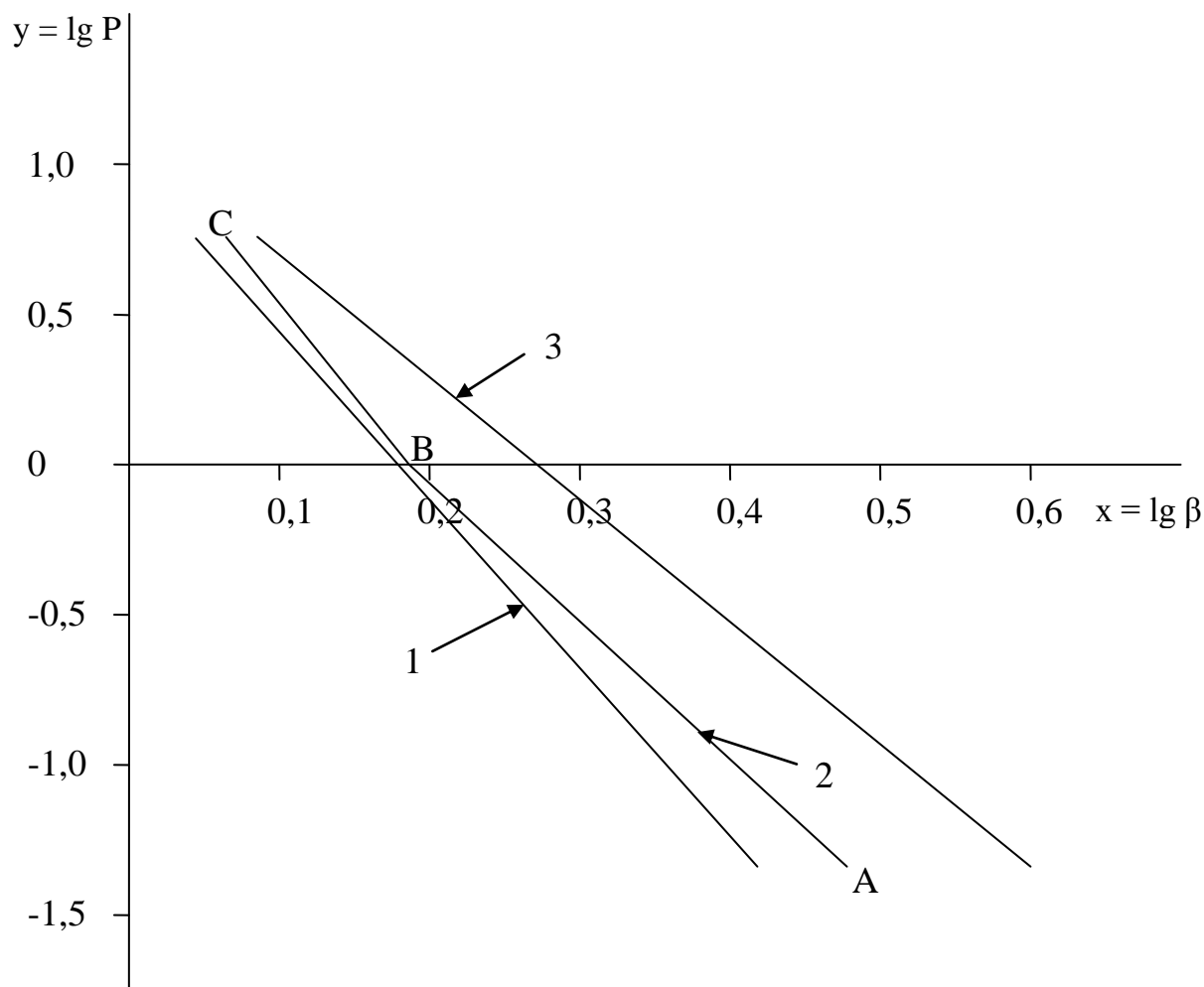


Рис. 3.7. Логарифмические диаграммы прессования гранулированной шихты. 1 – шихта, гранулированная с использованием воды ($y = -5,2252x + 0,9904$); 2 – шихта, гранулированная с использованием ЖС ($C = 3\%$, для участка АВ $y = -4,6157x + 0,8555$; для участка ВС $y = -6,0367x + 1,1245$); 3 – шихта, гранулированная с использованием ЖС ($C = 28\%$ $y = -4,2131x + 1,1325$).

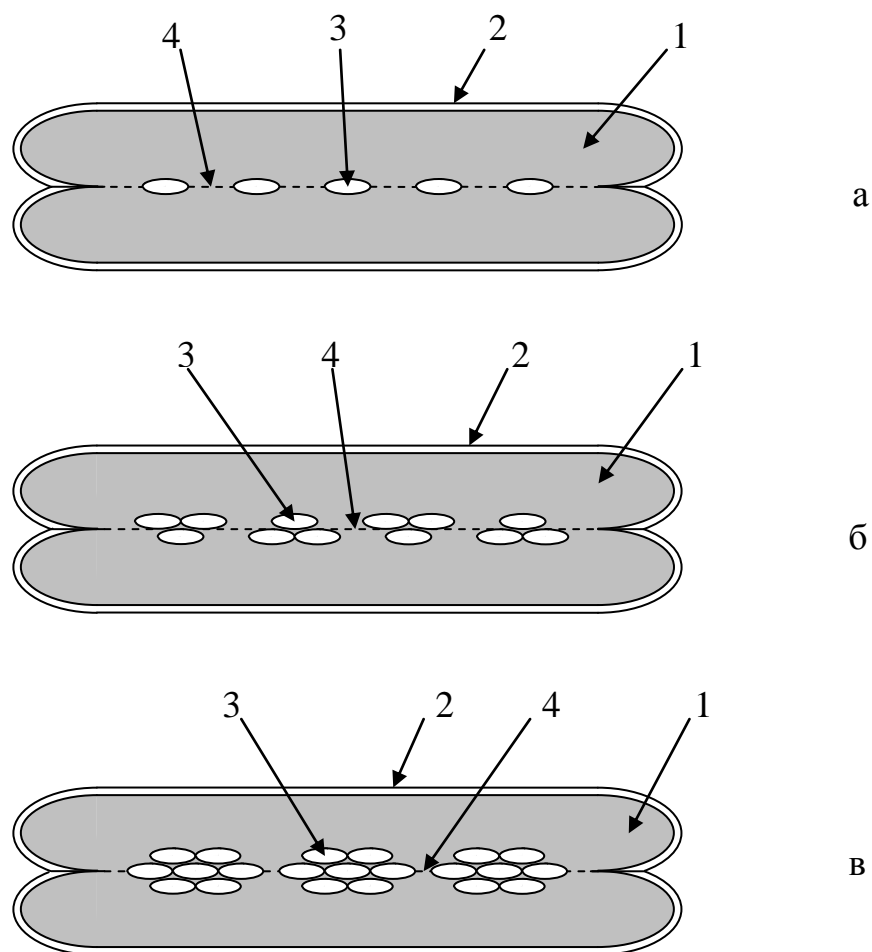


Рис.3.8. Схематическое изображение контакта двух чешуйчатых частиц ПАП-2 при малом (а), среднем (б) и большом (в) содержании СОЖС. 1 – чешуйчатые алюминиевые частицы, 2 – алюмооксидные пленки, 3 – частицы СОЖС, 4 – контактные мостики «Al-Al»

воронку серии проб с одинаковым содержанием СОЖС, не удавалось избежать варьирования ν .

Угол естественного откоса свободно насыпанной шихты на плоскую поверхность (при изменении С от 3 до 28%) составлял от 45 до 60°.

Прессуемость шихты изучали по методу М.Ю. Бальшина.

Как видно (рис.3.7, кривые 2 и 3) введение добавки жидкого стекла в алюминиевый порошок приводит к снижению плотности прессовок во всем интервале приложенного давления прессования (5 – 500 МПа) в сравнении с плотностью образцов, полученных из шихты, гранулированной с использованием воды (кривая 1).

Это можно объяснить наличием СОЖС (3), распределенного по поверхности чешуйчатых частиц порошка (1) и препятствующего образованию прочной связи по их плоскостям при малом, среднем и большом его содержании (рис. 3.8 а-в).

Увеличение содержания СОЖС, очевидно, вызывает сокращение суммарной площади контактных мостиков (4) по металлической фазе (Al – Al), образующихся в результате разрыва оксидных пленок (2) и последующей холодной сварки в области контакта.

В этом случае отсутствие плотного сращивания чешуйчатых частиц по плоскостям будет приводить к возникновению в прессовке системы щелевидных пор и понижению плотности прессуемой заготовки.

Установлено, что при содержании СОЖС в количестве 3% (кривая 2) наблюдается изменение жесткости нагружаемой порошковой системы и, соответственно, показателя прессования, оцениваемого тангенсом угла наклона прямой к оси абсцисс.

Вероятно, на начальной стадии приложения давления прессования (участок кривой АВ) СОЖС способствует снижению трения между чешуйчатыми частицами, выполняя функцию сухой смазки.

Здесь показатель прессования m меньше, чем для шихты, не содержащей СОЖС (кривая 1). Далее, с возрастанием приложенного давления мелкодис-

персные оксидные частицы, входящие в состав СОЖС, начинают контактировать. При этом, показатель m возрастает (участок кривой ВС) из-за повышения контактных напряжений (жесткость нагружаемой системы увеличивается).

Подобный ход кривых наблюдали при прессовании шихты с содержанием СОЖС до 13%. Значительно большее количество СОЖС в шихте (кривая 3) или его отсутствие (кривая 1) приводит к неизменности показателя прессования в процессе приложения нагрузки, что указывает на постоянство контактных напряжений в выбранном диапазоне давления прессования.

Таким образом, увеличение содержания СОЖС в составе шихты приводит к понижению плотности прессуемых сырых заготовок. Поэтому для получения высоких показателей механических свойств спеченного материала целесообразно использовать шихту с минимальным содержанием СОЖС.

3.3. Гранулирование порошка ПАП-2 в высокоэнергетической планетарной мельнице

В технологии порошковой металлургии МО порошков и их смесей реализуют в высокоэнергетических мельницах путем интенсивного ударно-истирающего воздействия на них мелющих тел в объеме герметичных емкостей.

Для проведения гранулирования порошка ПАП-2 с использованием МО необходимо было полностью удалить стеарин с поверхности его частиц, который препятствовал их соединению путем холодной сварки.

С этой целью его термообрабатывали на воздухе (350°C, 2 ч) для выжигания стеарина и сохранения, при этом, значительной доли алюминия под алюмооксидной пленкой (рис. 3.1).

Такой порошок подвергали МО в емкостях из горячепрессованного корунда с использованием планетарной мельницы САНД-4 при отношении массы твердосплавных мелющих тел к массе порошка – 20:1 в течение (τ_0) 15,30, 60, 120 и 180 минут, газовая среда – атмосферный воздух.

В процессе ударно-истирающего воздействия мелющих тел на чешуйчатые окисированные частицы порошка ПАП-2 происходило их разрушение путем излома, сдирание оксидных пленок с поверхности этих частиц, а также их соединение по контактирующим плоскостям вследствие адгезии и холодной сварки. А также, имеет место комкование пылевидной фракции. Летучесть пылевидной фракции не наблюдалась.

Насыпная плотность порошка обычно зависит от формы, размера частиц и их распределения по размерам, определяющего преимущественный фракционный состав. В данном исследовании эти факторы определялись временем (τ_0) МО исходных частиц порошка.

При малом значении τ_0 (15 мин, рис. 3.9 а) чешуйчатая форма свариваемых частиц еще сохраняется, их размер укладывается в интервал 7-15 мкм. Частицы удерживаются в составе агломератов за счет действия адгезионных сил.

С увеличением τ_0 (60 мин, 3.9 б) наблюдается образование округлых гранул из сваренных чешуйчатых частиц при преобладании мелких (5-10 мкм) над крупными (50-120 мкм).

Дальнейшее возрастание τ_0 (180 мин, рис. 3.9 в) приводило к усреднению размера образующихся гранул (100 мкм) при наличии одиночных крупных гранул размером 300-450 мкм.

Увеличение параметра τ_0 обеспечивало возрастание насыпной плотности получаемого гранулированного порошка (рис. 3.10), что связано с повышением плотности укладки более окатанных гранул и отличающихся более однородным фракционным составом.

Следует отметить, что способ гранулирования порошка ПАП-2 с использованием МО позволяет достигать наиболее высоких значений его насыпной плотности ($\gamma_c = 0,4 - 1,0 \text{ г/см}^3$; $\gamma_y = 0,75 - 1,25 \text{ г/см}^3$) и является наиболее технологичным и производительным

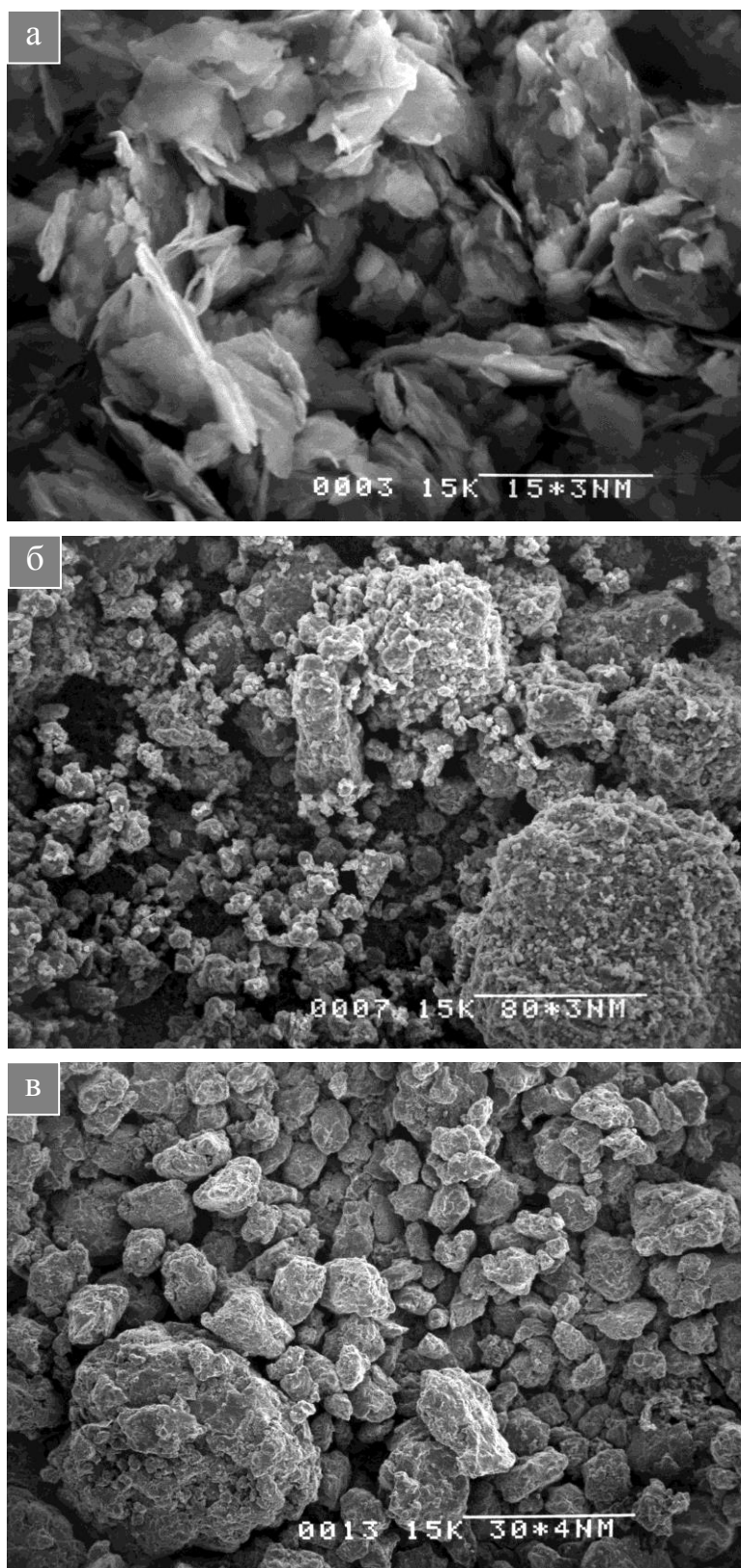


Рис 3.9. Вид порошка ПАП-2 в зависимости от времени (τ_0) МО.

а – $\tau_0 = 15$ минут (длина линии метки 15 мкм); б – $\tau_0 = 60$ минут (длина линии-метки 80 мкм); в – $\tau_0 = 180$ минут (длина линии-метки 300 мкм).

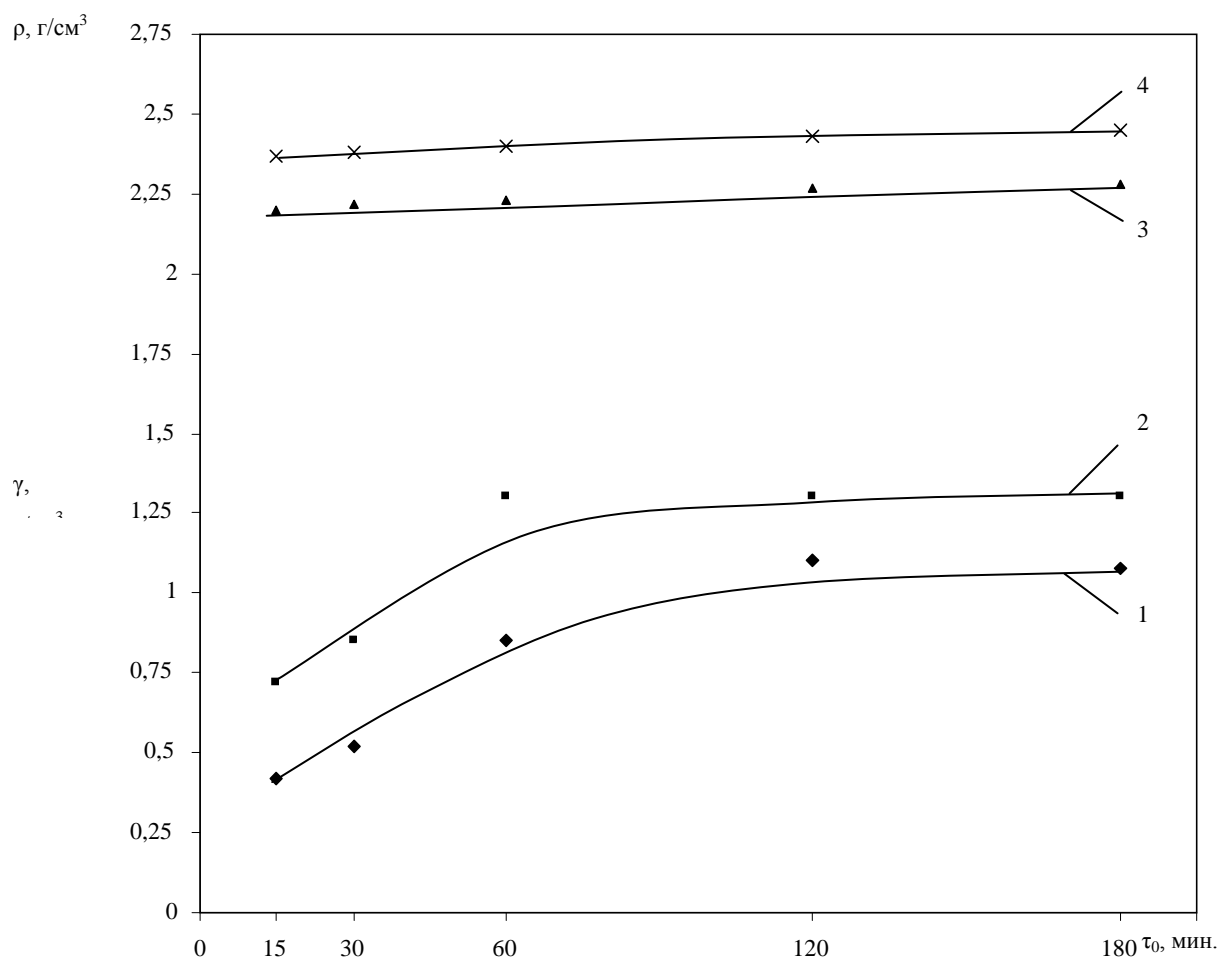


Рис. 3.10. Зависимость насыпной плотности порошка (γ) и плотности (ρ) призматических образцов ($5 \times 5 \times 50$ мм) от времени МО (τ_0).

1 – $\gamma = f(\tau_0)$ для свободной засыпки порошка; 2 – $\gamma = f(\tau_0)$ для засыпки порошка после утряски; 3 – $\rho = f(\tau_0)$ для сырца; 4 – $\rho = f(\tau_0)$ для спеченного материала.

Свойства полученного гранулированного порошка

Зафиксировано возрастание параметра текучести (T) и снижение степени утряски (S_y) гранулированного порошка при увеличении τ_0 (рис.3.11), что не является противоречивым: увеличение T и снижение S_y в данном случае определяется созданием наиболее плотной укладки свободно насыпанной массы гранул под действием их силы тяжести, которая возрастает с увеличением размера гранул.

Здесь также следует учитывать фактор формы и распределение гранул по размерам: с увеличением τ_0 их форма становится более округлой, а распределение по размерам – более однородным. Это условие также способствует наиболее плотной упаковке гранул при их свободной засыпке (без утряски) в заданном объеме.

Методом РФА установлено, что с увеличением τ_0 от 15 до 180 минут в кристаллической структуре материала (пробы 2-5) фиксируются сразу несколько компонент алюминия, отличающихся параметром кристаллической решетки – a_0 (таблица 3.4). Это свидетельствует о ее искажении вследствие ударного воздействия твердосплавных мелющих тел. Можно полагать, что увеличение параметра a_0 (по сравнению со значением a_0 для исходного порошка, не подвергнутого МО – проба 1) достигается в результате преимущественного действия растягивающих напряжений, а его уменьшение – благодаря преобладанию напряжений сжатия.

Снижение размера ОКР с 75 нм (для проб 1-4) до 38 нм (для пробы 5) связано, по-видимому, с большим увеличением степени дефектности кристаллической структуры алюминия при значительном возрастании времени МО.

В процессе МО образуется θ – модификация Al_2O_3 (пробы 3,4), появление которой в условиях обычного печного синтеза наблюдается при температуре 850-900°C [112].

В условиях эксперимента синтез θ - Al_2O_3 обеспечивается вследствие протекания экзотермической реакции окисления алюминия при локальном и импульсном ударно-истирающем воздействии твердосплавных тел. Такая ме-

ханоактивация создает достаточную активность диффузии для образования θ - Al_2O_3 .

Отметим, что за счет истирания возможен переход части кристаллических фаз в состав аморфных, а при весьма длительной МО кристаллическая фаза может полностью перейти в состав аморфной. Указанный эффект наблюдается для θ - Al_2O_3 (пробы 3-5).

Таким образом, на основании вышеизложенного, следует принимать во внимание, что МО позволяет получать гранулированную шихту из ПАП-2 с достаточно высокой насыпной плотностью (до $1,25 \text{ г/см}^3$), однако кристаллическая структура таких гранул является дефектной.

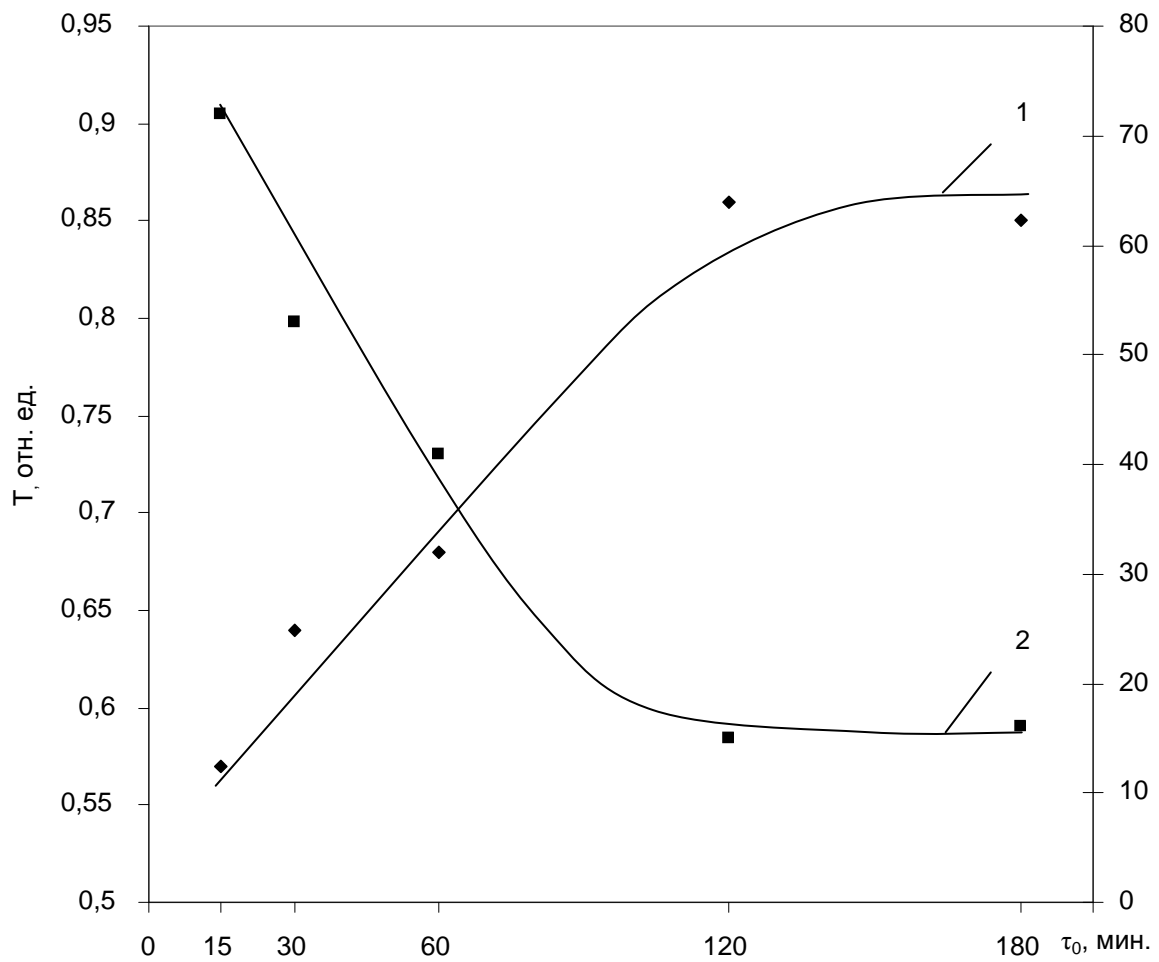


Рис. 3.11. Зависимость параметра текучести (T) и степени утряски (S_y) порошка от времени МО (τ_0).

$$1 - T = f(\tau_0); 2 - S_y = f(\tau_0).$$

№	Вид анализируемой пробы	Кристаллические фазы						Аморфная фаза *
		Оксидная составляющая		Металлическая составляющая				
		Вид оксида	V, % _{об}	Компоненты Al	a ₀ , нм	V, % _{об}	X _{окр} , нм	
1	ПАП-2 исходный, τ ₀ = 0 мин.	-	-	Al – 1	0,40476	100	75	-
2	ПАП-2 после МО, τ ₀ = 15 мин.	-	-	Al – 1 Al – 2	0,40483 0,40531	60 40	75 75	+
3	ПАП-2 после МО, τ ₀ = 30 мин.	θ – Al ₂ O ₃	2	Al – 1 Al – 2	0,40484 0,40618	68 32	75 75	+
4	ПАП-2 после МО, τ ₀ = 120 мин.	θ – Al ₂ O ₃	следы	Al – 1 Al – 2 Al – 3	0,40474 0,40542 0,40636	58 28 14	75 75 75	+
5	ПАП-2 после МО, τ ₀ = 180 мин.	-	-	Al – 1 Al – 2	0,40479 0,40568	60 40	38 38	+
6	Поверхность излома кермета полученного из ПАП-2 №1	-	-	Al – 1	0,40492	100	55	+
7	Поверхность излома кермета полученного из ПАП-2 №3	-	-	Al – 1	0,40475	100	37	+
8	Поверхность излома кермета полученного из ПАП-2 №5	-	-	Al – 1	0,40483	100	31	+

* – диффузное гало идентифицируемых аморфных фаз находится в области брегговских углов $2\theta = 10-21^\circ$;

+/- – наличие фазы / отсутствие фазы;

a₀ – параметр кристаллической решетки;

V – содержание фазы;

X_{окр} – размер области когерентного рассеяния

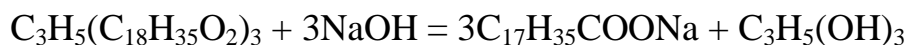
3.4. Гранулирование порошка ПАП-2 с использованием реакции «омыления» стеарина

Данный способ предполагает гранулирование исходного порошка ПАП-2, частицы которого содержат стеариновое покрытие.

В отличие от описанных выше способов гранулирования, предложенный подход не требует выжигания стеарина путем нагрева порошка на воздухе с использованием специального длительного режима термообработки. Этот аспект делает указанный способ наиболее привлекательным.

В соответствии с этим способом исходный порошок ПАП-2 смешивали с разбавленным водой гидросиликатом натрия – ЖС (количество СОЖС составляло 2,5 - 3 масс%). Смешивание проводили с использованием высокоскоростного пропеллерного смесителя в течение 1-2 минут.

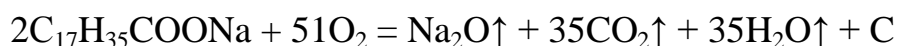
При этом происходит гидролиз ЖС с образованием щелочи – едкого натра. Между щелочью и стеарином инициируется химическая реакция с образованием стеарата натрия и глицерина на поверхности частиц ПАП-2:

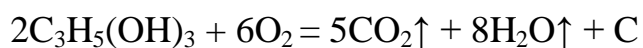


Эта реакция известна [113, 114] и используется при производстве мыла (ее называют реакцией «омыления стеарина»).

По завершении реакции «омыления стеарина» образуется вязкая глиноподобная масса с влажностью 54%, которую протирали через сито с размером ячейки 1,5 мм (рис. 3.12) Полученную совокупность гранул, представляющую собой влажную шихту, высушивали при комнатной температуре до полного испарения влаги. Сухая гранулированная шихта показана на рис. 3.13. Ее насыпная плотность - $\gamma_c \approx \gamma_y = 0,4 \text{ г/см}^3$, летучести пылевидной фракции не наблюдалось.

Затем сухую гранулированную шихту термообрабатывали на воздухе (150-400°C) для разложения органических компонентов, входящих в ее состав, в соответствии с химическими реакциями:





Согласно выбранному режиму термообработки можно полностью удалять углеродный остаток, а также существует возможность его сохранения в виде тонких молекулярных слоев, распределенных по поверхности чешуйчатых частиц, составляющих гранулы. По данным РФА количество углеродного остатка составляло не более 1,5% масс.

Таким образом, данный способ может рассматриваться как уникальный подход, позволяющий добиваться чрезвычайно равномерного распределения в шихте весьма малой добавки углерода. Этот аспект важен в технологии триботехнических изделий, в составе которых углерод выполняет функцию твердой смазки.

Кроме того, в рамках данного подхода, возможно прессование полученной шихты для получения сырых заготовок с последующей термообработкой для удаления из них органических компонентов – стеарата натрия и глицерина. При этом возможно также сохранение равномерно распределенного углеродного остатка (1,5 % масс) в объеме сырой заготовки и Р-С материала.



Рис. 3.12. Процесс образования гранул путем протирки влажной массы через сито



Рис. 3.13. Вид гранул в составе сухой шихты

Выводы по главе

Полученные результаты позволяют сделать следующие выводы:

1. Разработаны способы гранулирования промышленного порошка марки ПАП-2 путем его термообработки на воздухе в интервале 100 - 1200°C, за счет введения в порошок добавок воды и разбавленного водного раствора гидросиликата натрия, а также его механической обработкой в высокоэнергетической планетарной мельнице и благодаря инициированию химической реакции «омыления стеарина» на поверхности частиц порошка.

2. Экспериментально установлено, что гранулирование ПАП-2, путем его термообработки на воздухе в интервале 100 - 1200°C, достигается вследствие выжигания стеарина с поверхности чешуйчатых алюминиевых частиц, их оксидирования и образования слоистых агломератов за счет припекания по плоскостям контактирующих частиц. При этом полное сгорание стеарина и его замена на плотную алюмооксидную пленку на поверхности частиц происходит при температуре 350°C (насыпная плотность свободной засыпки порошка $\gamma_c - 0,17$ г/см³, после утряски $\gamma_y - 0,19$ г/см³, содержание неокисленного алюминия – не менее 83% об). Увеличение температуры термообработки до 1200°C не приводило к значительному повышению насыпной плотности ($\gamma_c - 0,29$ г/см³, $\gamma_y - 0,31$ г/см³) из-за повышенной степени шероховатости поверхности образующихся «рыхлых» агломератов в результате припекания к ней осколков оксидированных чешуйчатых частиц и оксидированных частиц пылевидной фракции (содержание неокисленного алюминия уменьшалось до 3% об).

3. Установлено, что гранулирование ПАП-2, лишенного стеарина, за счет введения в него воды (при влажности полученной массы – 60%), достигается вследствие образования на поверхности чешуйчатых частиц тонкого слоя кристаллогидрата переменного состава $Al_2O_3 \cdot nH_2O$ (n=1-3). Вязкий кристаллогидрат обеспечивает слипание чешуйчатых частиц и частиц пылевидной фракции с образованием агломератов. Для данного порошка: $\gamma_c - 0,28$ г/см³, $\gamma_y - 0,35$ г/см³.

4. Установлено, что гранулирование ПАП-2, лишённого стеарина, за счёт введения в него разбавленного водного раствора гидросиликата натрия (жидкого стекла – ЖС) в количестве $C = 3 - 28\%$ масс, в пересчете на сухой остаток ЖС (СОЖС), достигается вследствие склеивания чешуйчатых частиц микронными прослойками фазы – $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ с образованием агломератов ($\gamma_c - 0,29 - 0,37 \text{ г/см}^3$, $\gamma_y - 0,4 - 0,5 \text{ г/см}^3$).

5. Зафиксировано, что нагрев СОЖС на воздухе в интервале $100-300^\circ\text{C}$ сопровождается вспениванием и возрастанием его объема (ΔV). Это приращение объема СОЖС следует учитывать при прессовании сырой заготовки, объем порового пространства которой должен соответствовать параметру ΔV во избежание ее разрушения при спекании.

6. По методу М.Ю. Бальшина установлено, что введение в состав шихты СОЖС приводит к снижению плотности прессовок во всем интервале приложенного давления прессования ($5 - 500 \text{ МПа}$). Это связано с покрытием СОЖС поверхности чешуйчатых частиц, препятствующим их плотному сращиванию по плоскостям с образованием контактных мостиков «Al-Al». Поэтому для получения высоких показателей механических свойств спеченного материала следует использовать минимальное количество СОЖС в шихте.

7. Установлено, что гранулирование ПАП-2, лишённого стеарина, путем его механической обработки (МО) в высокоэнергетической планетарной мельнице, достигается благодаря адгезионному взаимодействию обломков чешуйчатых частиц (при малом времени МО – 15 минут) и их холодной сварке (при значительном времени МО – 60-180 минут) вследствие ударно-истирающего воздействия твердосплавных мелющих тел ($\gamma_c - 0,40 - 1,0 \text{ г/см}^3$, $\gamma_y - 0,75 - 1,25 \text{ г/см}^3$).

8. Методом РФА показано, что МО частиц порошка ПАП-2 в высокоэнергетической планетарной мельнице приводит к искажению кристаллической решетки алюминия, зафиксированному по изменению ее параметра, вследствие действия знакопеременных напряжений (растяжение – сжатие) при воздействии твердосплавных мелющих тел.

9. Экспериментальным путем установлено, что гранулирование ПАП-2, частицы которого содержат стеариновое покрытие, может достигаться путем инициирования химической реакции «омыления стеарина» в результате добавления к порошку разбавленного водного раствора гидросиликата натрия – ЖС ($C = 2,5 - 3,0$ % масс). При этом щелочь (NaOH) – продукт гидролиза ЖС, взаимодействует со стеарином на поверхности чешуйчатых частиц с образованием стеарата натрия и глицерина. Полученную глиноподобную массу протирали через сито, а образовавшийся гранулят высушивали на воздухе до нулевой влажности ($\gamma_c \approx \gamma_y = 0,4$ г/см³).

10. Экспериментально установлено, что подбором режима термообработки на воздухе гранулята, содержащего органический компонент (смесь стеарата натрия с глицерином), можно добиваться его полного удаления за счет выжигания. Также установлено, что в результате такой термообработки можно добиваться сохранения углеродного остатка (не более 1,5% масс) в виде тонких молекулярных слоев, равномерно распределенных по поверхности чешуйчатых частиц, составляющих гранулы. Последний аспект является важным для получения изделий триботехнического назначения, в которых углерод выполняет функцию твердой смазки.

Глава 4. Влияние способа гранулирования на структуру и свойства реакционно-спеченного (Р-С) на воздухе КМ Al-Al₂O₃

4.1. Фазовый состав, структура и физико-механические свойства материалов, полученных гранулированием водой и раствором гидросиликата натрия

В рамках данного исследования КМ получали путем прессования шихты из порошка ПАП-2, лишенного жировой добавки – стеарина и гранулированного в результате добавления к нему воды (см. раздел 3.2) с последующим РС на воздухе полученных сырых заготовок.

В рассматриваемой технологии весьма важным является процесс формирования структуры материала при прессовании.

Уплотнение прессовки достигается за счет пластической деформации чешуйчатых алюминиевых частиц. В процессе нагружения в поверхностных алюмооксидных пленках (1) чешуйчатых частиц (2) происходят разрывы (3) за счет действия сдвиговых напряжений (рис.4.1а).

Перекрытие локальных областей разрывов у соприкасающихся частиц обеспечивает возникновение между ними контактных мостиков по металлической фазе (4) (алюминий – алюминий). По этим контактам, вследствие трения, имеет место холодная сварка частиц. Таким образом, структура отпрессованной заготовки представлена уложенными по плоскостям чешуйчатыми алюминиевыми частицами с поверхностной алюмооксидной пленкой, между которыми имеются контактные мостики «Al-Al».

Кроме того, за счет неплотного прилегания пластинчатых частиц в местах их стыков в прессовке имеются воздушнонаполненные поры микронного сечения (5), совокупность которых можно рассматривать как систему щелевидных сообщающихся открытых пор. Отметим, что с увеличением давления прессования (Р) снижается доля воздушнонаполненных пор (рис. 4.2, кривая 1), при этом воз-

растает количество и площадь контактных мостиков «Al-Al», обеспечивающих повышение плотности прессовок (рис. 4.3, кривая 1).

Важно заметить, что при повышении P более 600 МПа происходит подавление системы сообщающихся открытых пор, они рассматриваются как изолированные щелевидные воздушнонаполненные поры микронного сечения (4.1. б).

Физико-химические аспекты РС сырых заготовок на воздухе.

Спекание образцов, отпрессованных в интервале значений приложенного давления от 100 до 500 МПа, происходило в режиме фильтрационного горения (ФГ) [115] и может классифицироваться как РС.

В результате нагрева на воздухе до 600°C происходит зажигание их поверхности и распространение фронта горения внутрь объема. При данной температуре инициируется экзотермическая реакция горения алюминия. Яркостная температура поверхности образцов ($T_{\text{я}}$), отпрессованных при 100 МПа составляла $1400 - 1500^{\circ}\text{C}$, а при 500 МПа – $700 - 800^{\circ}\text{C}$ (рис. 4.4, кривые 1 и 2).

При этом, значение $T_{\text{я}}$, полученное в результате измерения пирометром, выше температуры (600°C), заданной в печном пространстве и контролируемой термопарой. Указанная разница температур (ΔT) обеспечивается значительным тепловыделением протекающей экзотермической реакции. Понижение $T_{\text{я}}$ при повышении давления прессования связано с уменьшением доли воздушнонаполненных пор (и соответственно воздуха – газообразного компонента реакции горения).

ФГ начинается вследствие расходования кислорода воздуха из порового пространства, в результате чего возникает некоторый перепад парциального давления кислорода между объемом воздуха, омывающим 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.

В данном случае поверхности сопряжения плоских частиц по алюмооксидным пленкам рассматриваются как тонкие щелевидные поры, через которые происходит всасывание воздуха в объем образца.

Когда его газопроницаемость прекращается, то наблюдается затухание реакции горения алюминия и понижение $T_{я}$, которая выравнивается с температурой в печном пространстве (точка К).

Отметим, что прочность алюмооксидных пленок на поверхности алюминиевых частиц оказывается достаточной для того, чтобы выдержать напряжения, возникающие вследствие образования перегретого (выше температуры плавления) расплава алюминия и предупредить его выброс из объема образца. При этом возможно образование в них локальных разрывов, через которые расплав частично проникает в поры. Однако этот процесс быстро тормозится за счет интенсивного окисления поверхности расплава.

Синтез оксида алюминия в порах и по поверхности образца происходит путем диффузии кислорода через поверхностные оксидные пленки к алюминиевому расплаву. Геометрическая форма образца сохраняется благодаря формирующемуся жесткому алюмооксидному каркасу, удерживающему расплав.

Отметим также, что связи между пластинчатыми частицами в объеме образца возникают за счет образования расплава в локальных областях по контактному мостику «Al – Al» (происходит, так называемое, жидкофазное сращивание частиц), а также вследствие припекания алюминиевых частиц по поверхностным алюмооксидным пленкам.

В образцах, отпрессованных в интервале высоких значений приложенного давления (600 – 1000 МПа), реализуется твердофазовое спекание (ТС). Их зажигания с последующим ФГ не наблюдалось, поэтому интенсивность диффузии в теле образцов определялась температурно-временными параметрами режима термообработки, заданного внутри печного пространства (рис. 4.4, кривая 3). В этом случае отсутствие ФГ объясняется подавлением системы сообщающихся открытых пор при выбранных значениях давления прессования.

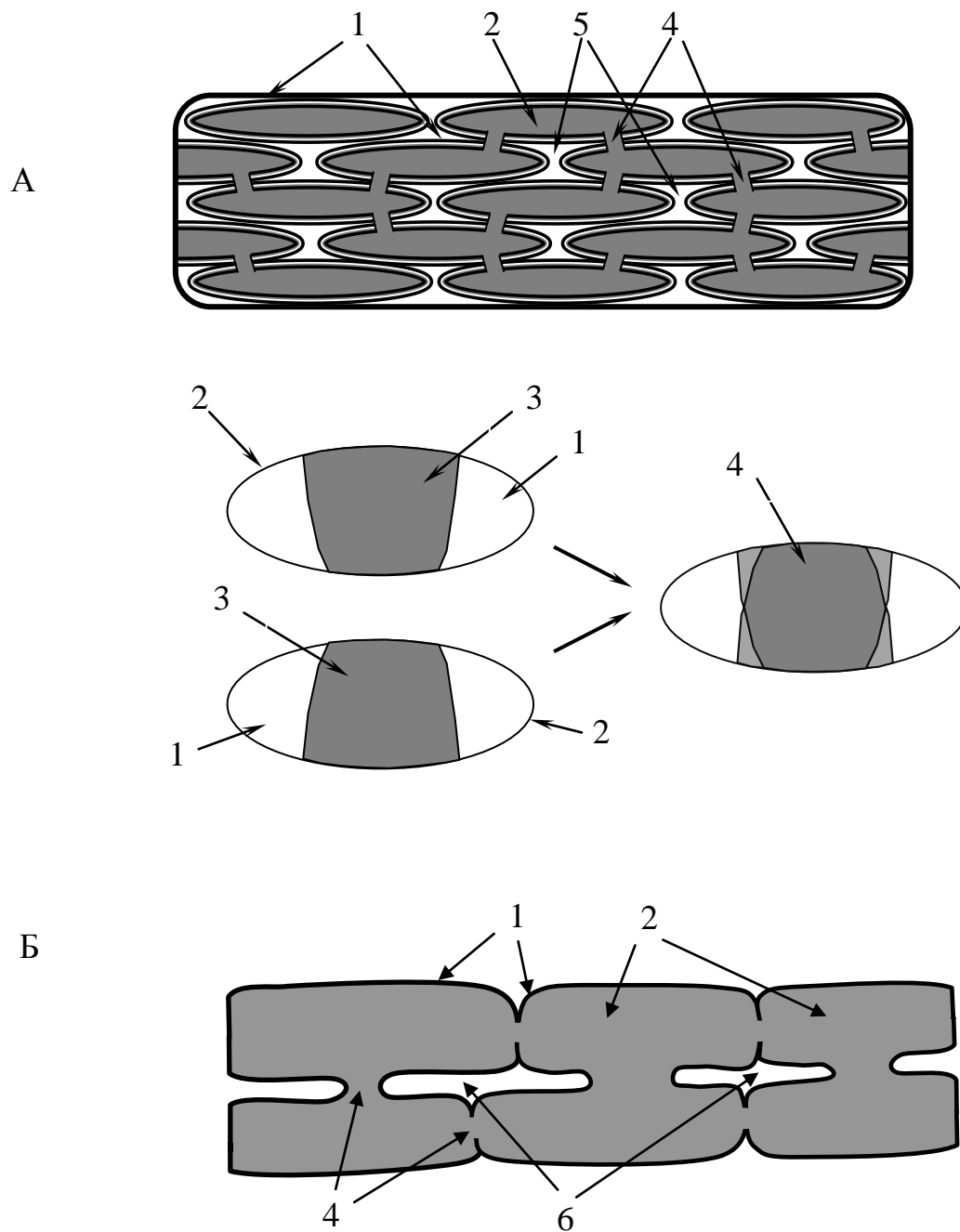


Рис. 4.1. Схематическое изображение структуры прессовки. А — $P=100 - 500$ МПа; Б — $P=600 - 1000$ МПа.

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

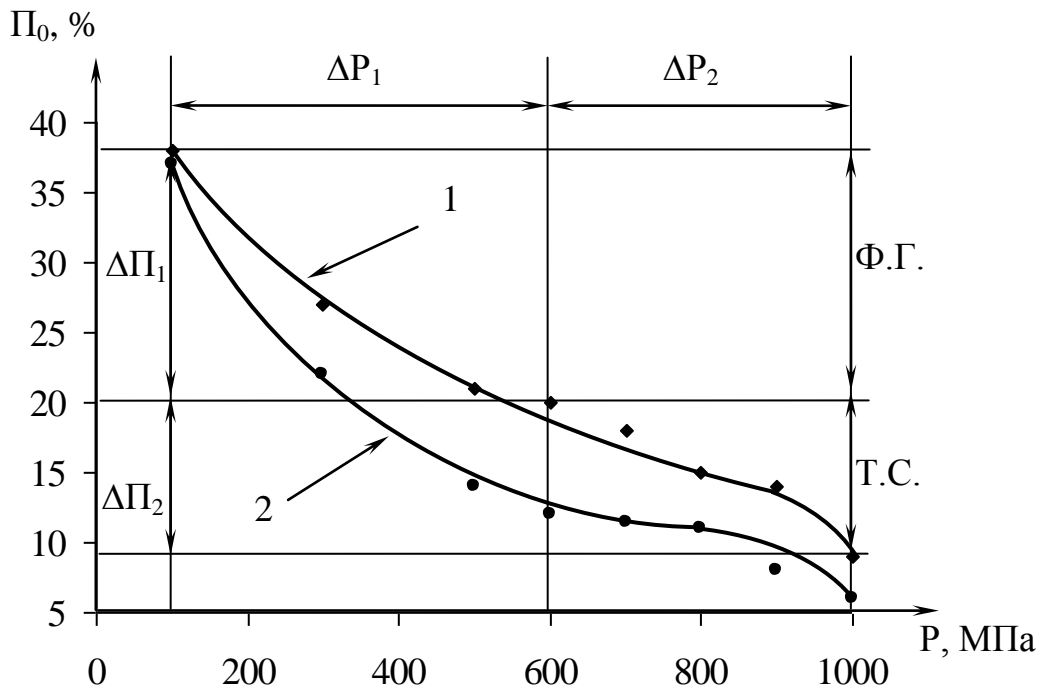


Рис. 4.2. Зависимость открытой пористости (Π_0) от давления прессования (P). 1 – для сырца, 2 – для спеченного материала, $\Delta\Pi_1$ – интервал значений открытой пористости сырца, при которой происходит РС в режиме ФГ ($\Delta\Pi_1$ соответствует интервалу давления прессования ΔP_1), $\Delta\Pi_2$ – интервал значений открытой пористости сырца, при которой реализуется ТС ($\Delta\Pi_2$ соответствует интервалу давления прессования ΔP_2).

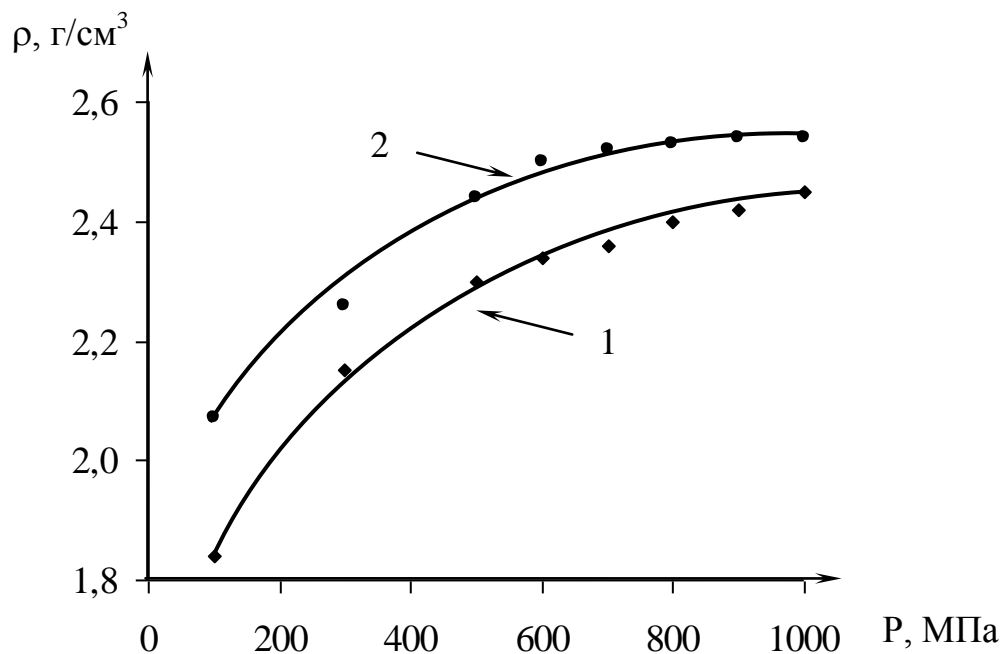


Рис. 4.3. Зависимость плотности (ρ) от давления прессования (P). 1 – для сырца, 2 – для спеченного материала.

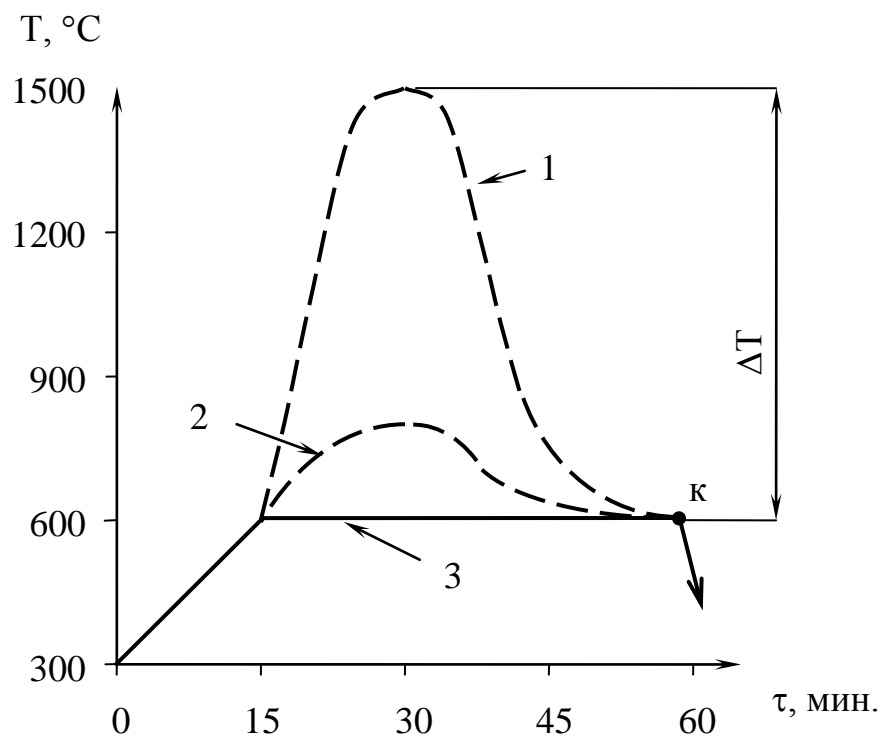


Рис. 4.4. Режимы спекания образцов. кривые 1 и 2 – РС в режиме ФГ, кривая 3 – ТС. (T^0 – температура, τ - время, ΔT – приращение температуры в объеме спекаемого образца за счет экзотермической реакции горения алюминия, точка К – окончание ФГ).

Физико-механические свойства полученного материала

Изменение относительной массы образцов при спекании. Прирост массы образцов (8x8x50 мм), спеченных в режиме ФГ, превышает таковой показатель для образцов, спекание которых реализовалось по твердофазовому механизму (рис.4.5).

Это связано с тем, что при возрастании давления прессования от 100 до 500 МПа постепенно понижается объемная доля сообщающихся открытых воздухом наполненных пор. Это приводит к уменьшению выхода алюмооксидной фазы, накапливающейся в порах в результате горения алюминия.

Окончание ФГ (при $P \geq 600$ МПа) и переход к ТС сопровождается малым приростом массы (его значение колеблется незначительно) вследствие исключительно поверхностного окисления. Интенсивность этого процесса лимитируется скоростью диффузии атомов кислорода через алюмооксидную пленку на поверхности образца к металлической фазе. Так как при неизменной температуре в печном пространстве (600°C) коэффициент диффузии атомов кислорода является постоянным, поэтому толщина образующейся алюмооксидной пленки на образцах (при варьировании P от 600 до 1000 МПа) будет иметь практически одинаковое значение.

Особенность усадки образцов при спекании. В результате РС, сопровождающегося ФГ, наблюдается резко выраженная анизотропия линейной усадки (рис.4.6). Она была изучена на цилиндрических образцах диаметром 12 мм и высотой 15 мм, отпрессованных при давлении 500 МПа.

Характерно, что в этом случае имеет место уменьшение диаметра образцов (положительная относительная линейная усадка) при увеличении их высоты (отрицательная относительная линейная усадка). Такая анизотропия усадки объясняется, по-видимому, стремлением к сфероидизации чешуйчатых частиц (1) (рис. 4.7) под воздействием сил поверхностного натяжения алюминиевого расплава (4), находящегося под алюмооксидной пленкой (2). В этом случае происходит стягивание частиц в продольном направлении и их расширение в поперечном.

Следует также учесть, что объем алюминия в момент плавления возрастает на 6,6%, при этом плотность его расплава (d_t) снижается до $2,38 \text{ г/см}^3$ (относительно твердого состояния – $2,7 \text{ г/см}^3$) [116]. При температуре (t) 800°C d_t еще больше снижается. Ее величина, рассчитанная с использованием зависимости $d_t = 2,385 - 0,28 \cdot 10^{-3} (t - 660)$ [116], составляет $2,34 \text{ г/см}^3$. Это будет определять дополнительное приращение объема расплава алюминия (сверх 6,6 %) при этой температуре.

Таким образом, по мере разогрева образца в процессе ФГ высота увеличивается, а диаметр уменьшается. По завершении ФГ исходные линейные размеры образца не восстанавливаются, поскольку в его порах (3) накапливается мелкодисперсный «рыхлый» алюмооксидный продукт реакции (его синтез сопровождается увеличением объема) окисления расплава алюминия (5), проникшего в поровое пространство через разрывы в поверхностных оксидных пленках чешуйчатых частиц.

Наиболее интенсивно образование указанного Al_2O_3 – продукта происходит в первые 5 -10 минут, далее происходит его некоторое уплотнение в результате спекания. В итоге наблюдается дополнительное сжатие образца по диаметру, которое завершается после 30-ти минутной изотермической выдержки. Аналогичное сжатие имеет место и по высоте, однако, усадка ($\Delta h/h_0$) остается отрицательной в течение всей выбранной 60 – минутной изотермической выдержки (рис. 4.6).

При ТС ($P \geq 600 \text{ МПа}$) анизотропии относительной линейной усадки не наблюдалось. Имело место ее монотонное снижение с возрастанием давления прессования (рис. 4.8). Это, очевидно, связано с увеличением плотности прессовок при приращении давления за счет образования значительно протяженных контактных мостиков «алюминий – алюминий».

Зависимость прочности образцов от давления прессования и режима спекания. Увеличение давления прессования закономерно приводит к повышению плотности (ρ) и прочности при изгибе ($\sigma_{\text{изг}}$) (рис. 4.3 и 4.9; 1 – кривые 2)

спеченного материала, а также к уменьшению его открытой пористости (P_0) (рис. 4.2 – кривая 2).

Показатели свойств (ρ , $\sigma_{\text{изг}}$) для спеченных образцов превышают таковые для сырых, а P_0 спеченного материала меньше сырого. Это объясняется дополнительным возрастанием локальной плотности и прочности границ между пластинчатыми частицами за счет «жидкофазного сращивания» по контактными мостикам «Al-Al», образованным путем холодной сварки на этапе прессования порошковой заготовки. Также имеет место диффузионное сращивание по сопрягаемым алюмооксидным пленкам.

Прочность кермета ($\sigma_{\text{изг}}$), спеченного в режиме ФГ, уступает значениям $\sigma_{\text{изг}}$ данного материала, полученного при ТС. Видно, что снижение P в интервале от 600 МПа до 100 МПа приводит к уменьшению прочности от 250 МПа до 100 МПа.

Этот эффект объясняется образованием в открытых порах «рыхлого» алюмооксидного продукта реакции горения алюминия, количество которого растет с увеличением P_0 . К тому же, при снижении P , в указанном интервале значений, резко сокращается суммарная площадь контактных мостиков «Al-Al», определяющая прочность спеченного композита.

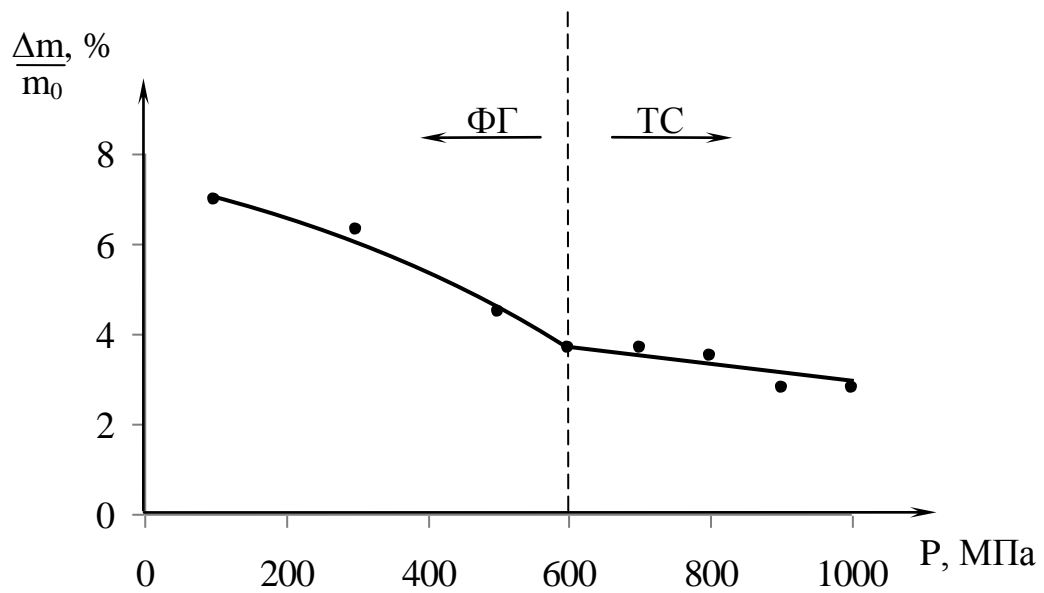


Рис. 4.5. Изменение относительной массы ($\Delta m/m_0$) образцов в результате ФГ и ТС. (при давлении прессования - $P < 600$ МПа реализуется ФГ, при $P > 600$ МПа происходит ТС).

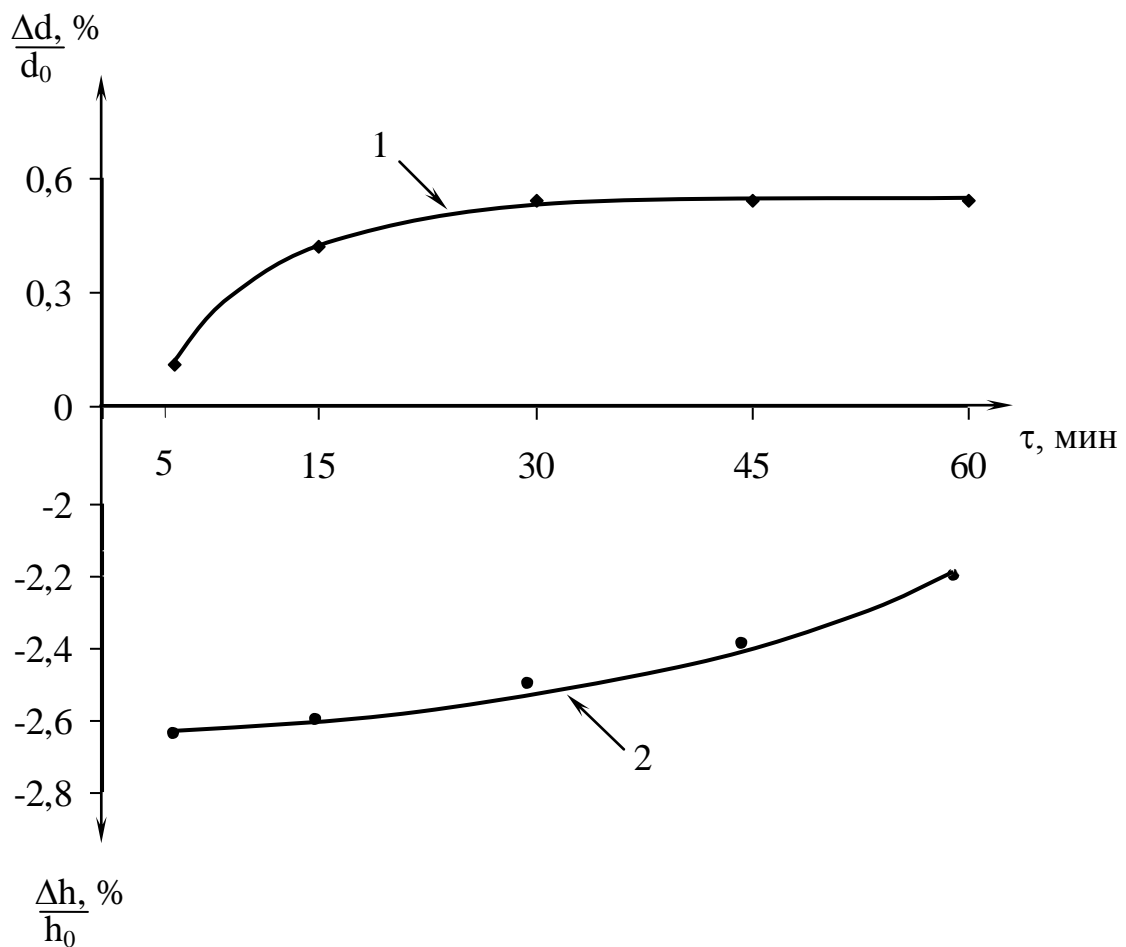


Рис. 4.6. Зависимость относительной линейной усадки цилиндрических образцов по диаметру ($\Delta d/d_0$) и высоте ($\Delta h/h_0$) от времени выдержки в печи после их зажигания (режим спекания – рис. 4.4, кривая 2).

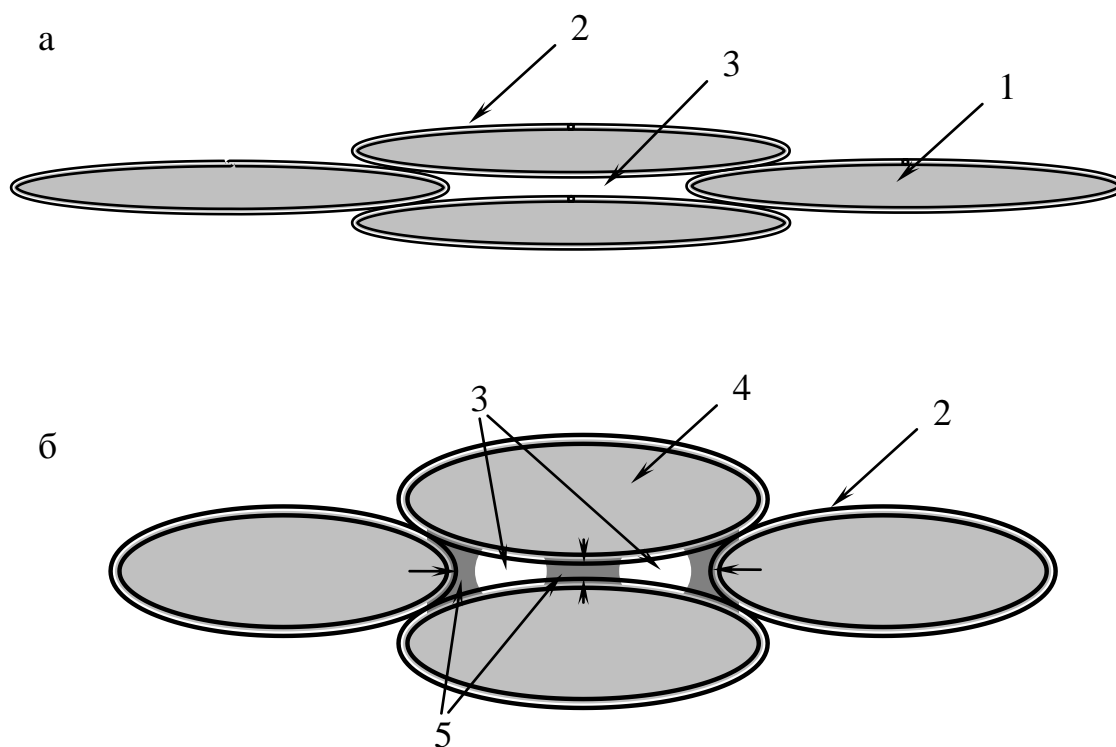


Рис. 4.7. Схематическое изображение сфероидизации чешуйчатых частиц в процессе ФГ, а – укладка чешуйчатых частиц (1) в образце до ФГ, 2 – поверхностные алюмооксидные пленки, 3 – щелевидная пора; б – сфероидизация частиц при ФГ, 4 – расплав алюминия, 5 – Al_2O_3 – продукт реакции окисления расплава алюминия.

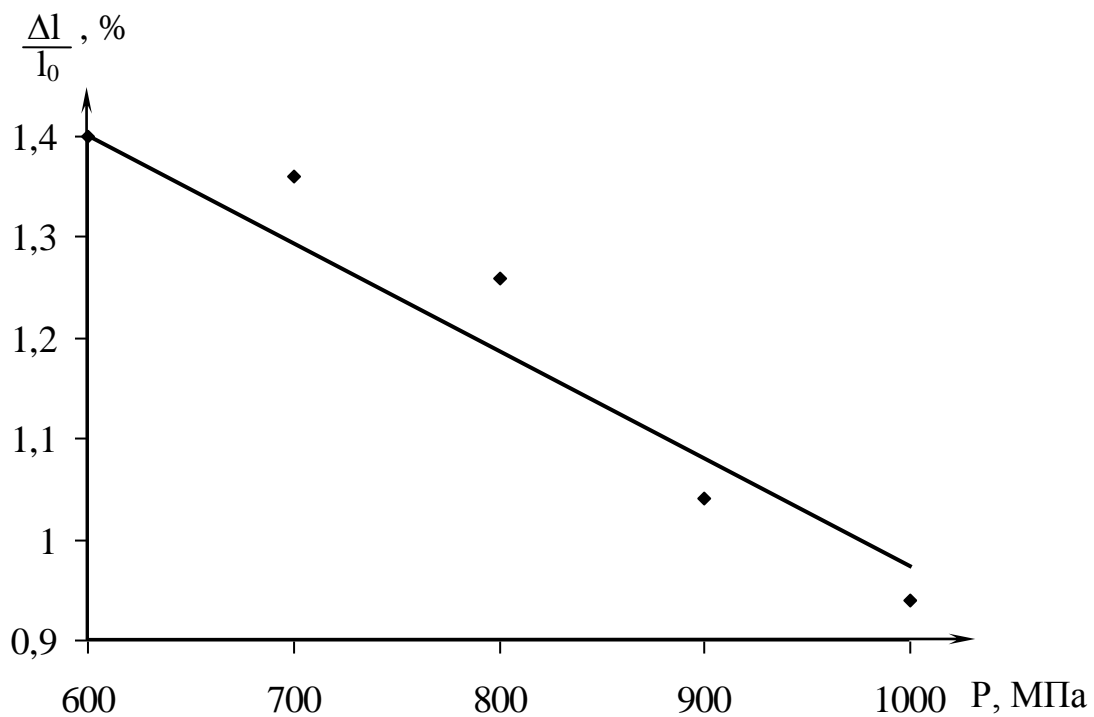


Рис. 4.8. Зависимость относительной линейной усадки ($\Delta l/l_0$) от давления прессования (P), (ТС – режим на рис.4.4, кривая 3).

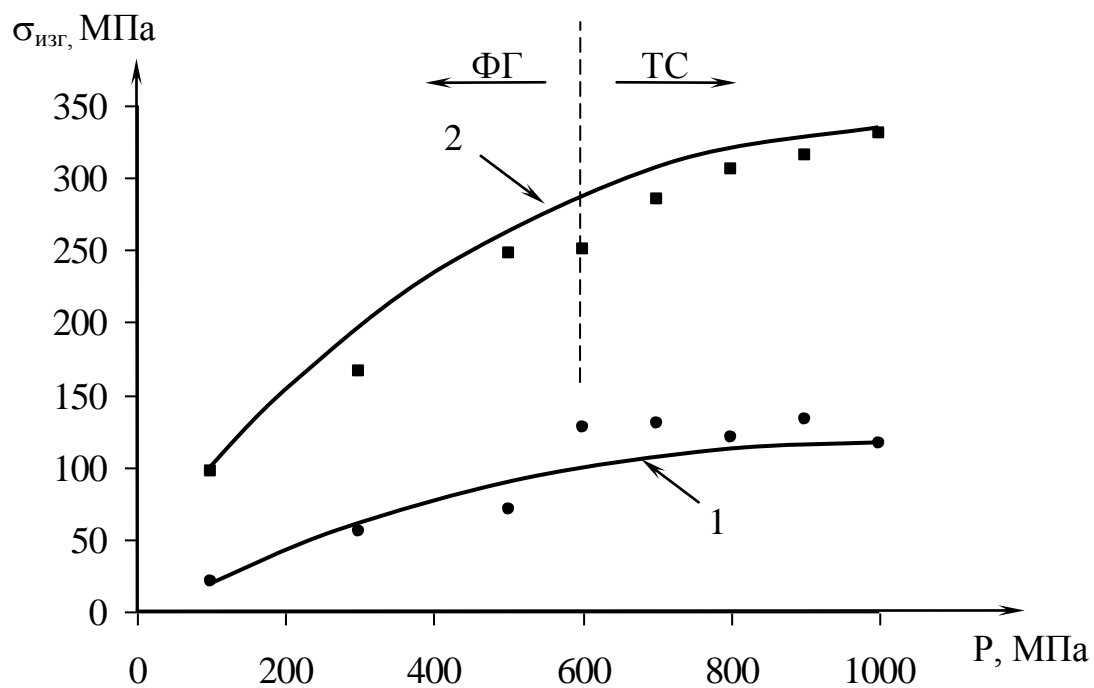


Рис. 4.9. Зависимость предела прочности при изгибе ($\sigma_{изг}$) от давления прессования (P). 1 – для сырца, 2 – для спеченного материала.

Особенности фазового состава и структуры полученного материала.

Фазовый состав спеченного материала. Методом РФА установлено, что усредненный фазовый состав кермета, спеченного в режиме ФГ ($P=100$ МПа), был представлен следующими кристаллическими фазами (% об): Al (61), α - Al_2O_3 (10), γ - Al_2O_3 (20), θ - Al_2O_3 (8), $Al_2O_3 \cdot 3 H_2O$ (1). При повышении P до 500 МПа он был следующим (% об): Al (70), γ - Al_2O_3 (27), $Al_2O_3 \cdot 3 H_2O$ (3). Кермет, спекание которого происходило по твердофазовому механизму ($P=600$ МПа) имел нижеуказанный усредненный фазовый состав (% об): Al (95), $Al_2O_3 \cdot 3 H_2O$ (5).

Из приведенных данных видно, что ФГ обеспечивает высокое общее содержание алюмооксидных фаз, при этом количество алюминия варьируется в пределах 61 – 70 % об.

ТС позволяет сохранить значительный объем неокисленного металла, а алюмооксидная фаза представлена кристаллогидратом (5 % об).

Структура спеченного материала. Представлял интерес вопрос, сохранится ли исходная слоистая структура разработанного кермета после длительной изотермической выдержки на воздухе при температуре, близкой к температуре плавления алюминия ($600^\circ C$).

Поэтому был проведен эксперимент по термическому старению образцов в виде балочек ($8 \times 8 \times 50$ мм), отпрессованных под давлением 500 МПа и спеченных в режиме ФГ.

Балочки выдерживали при указанной температуре в течение 6,5, 10, 400 и 1000 часов, а затем проводили их испытание на трехточечный изгиб.

Методом растровой электронной микроскопии (РЭМ) исследованы фактограммы поверхностей изломов, полученных после механического испытания (рис. 4.10 а - г).

Видно, что слоистая структура в композите сохраняется. При этом наблюдается диффузионное сращивание исходных плоских чешуйчатых частиц в пластинчатые агрегаты (1). Термодинамически этот процесс обусловлен понижением поверхностной энергии системы. По мере увеличения времени изо-

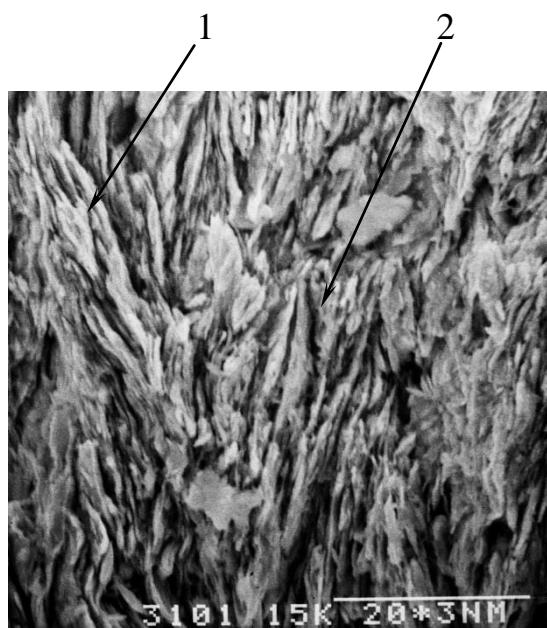
термической выдержки (τ) растет среднее значение толщины агрегатов: 2 мкм (6,5 ч), 4 мкм (10 ч), 5 мкм (400 ч), 7 мкм (1000 ч). Образование щелевидных полостей (2) является следствием вырыва в процессе разрушения пластинчатых агрегатов, оставшихся в контр-поверхности.

В целом, рельеф поверхности излома резко выражен, что указывает на повышенную энергоемкость разрушения в результате вовлечения в него значительного объема материала.

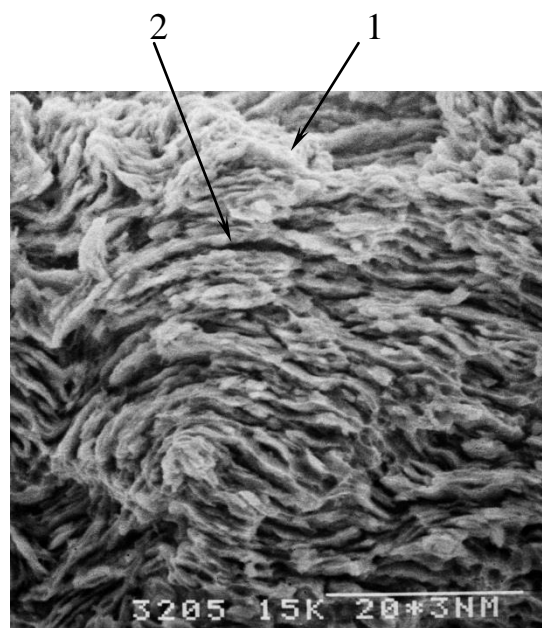
Разрушение лимитируется действием касательных напряжений по плоскостям сопрягающихся слоистых агрегатов, приводящих к их сдвигу относительно друг друга, а также изгибающих напряжений, вызывающих их поперечный излом. С возрастанием τ первый механизм превалирует над вторым. Это, по-видимому, объясняется снижением прочности связи по плоскостям контакта агрегатов при увеличении τ вследствие «зональной» усадки в пределах объема каждого агрегата, приводящей к их отрыву друг от друга. В результате количество щелевидных полостей и их ширина растет с увеличением τ .

После 1000 часов термического старения происходило снижение предела прочности при изгибе образцов с 240 – 250 МПа до 150 – 170 МПа. Такое разупрочнение связано с приростом массы образца на 20% вследствие его дополнительного окисления, сопровождающегося возрастанием объема на 14% (отрицательная объемная усадка).

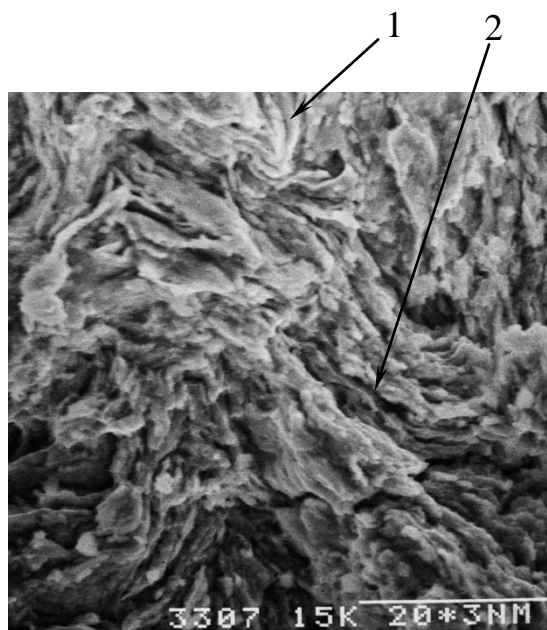
В данном случае окисление реализуется путем диффузии атомов кислорода воздуха к алюминию (реакция: «газ – твердое») через алюмооксидную фазу в течение изотермической выдержки. При этом, поскольку приращение массы превышает увеличение объема, то наблюдается возрастание плотности с 2,44 г/см³ (исходное значение) до 2,54 г/см³.



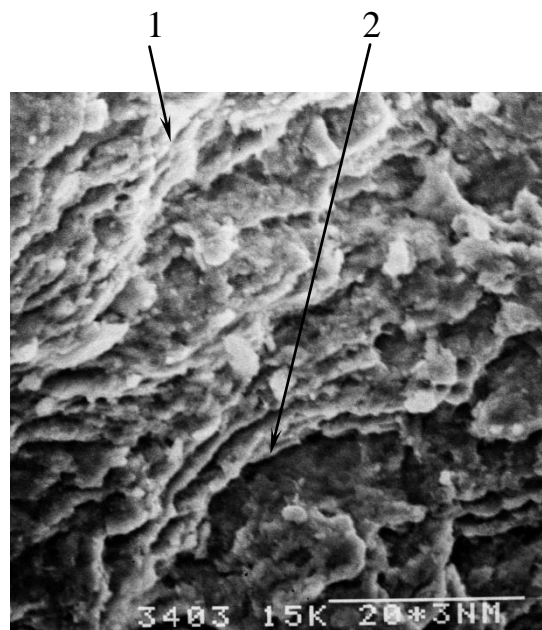
а



б



в



г

Рис. 4.10 а - г. (длина линии-метки – 20 мкм). Вид поверхностей изломов образцов, разрушенных после изотермической выдержки (при 600⁰С) в течение 6,5 ч (а), 10 ч (б), 400 ч (в) и 1000 ч (г). 1 – пластинчатые агрегаты, 2 – щелевидные полости.

Гранулирование с использованием добавки-активатора РС

В рамках данного исследования КМ получали путем прессования шихты из порошка ПАП-2, лишенного жировой добавки – стеарина и гранулированного в результате добавления к нему разбавленного водного раствора гидросиликата натрия (жидкого стекла – ЖС) (см. раздел 3.2) с последующим РС на воздухе полученных сырых заготовок.

Спецификой данной технологии является тот факт, что сухой остаток ЖС (СОЖС) в составе сырых заготовок выполняет функцию активатора РС.

А также, с учетом результатов предварительного эксперимента показано, что особенностью данного технологического подхода является необходимость учета прироста объема СОЖС при нагреве на воздухе.

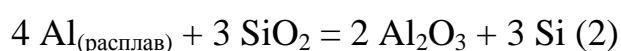
В связи с этим, экспериментально было установлено оптимальное давление прессования, обеспечивающее определенное значение пористости сырой заготовки, позволяющей поглотить приращение объема СОЖС в результате термообработки (раздел 3.2).

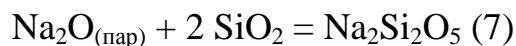
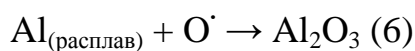
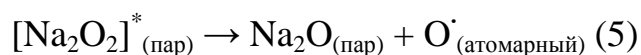
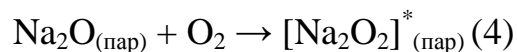
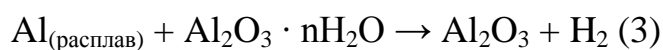
РС сырых заготовок производили на воздухе при температуре в муфельной печи ($T_{\text{п}}$) – 600 °С, варьируя время выдержки (t) при заданной $T_{\text{п}}$ от 10 до 120 минут. При этом яркостная температура поверхности образцов достигала 700° – 900 °С. Она увеличивалась с возрастанием количества СОЖС (С) в составе образцов от 3 до 28% масс.

Химизм РС на воздухе сырых заготовок, содержащих СОЖС – активатор РС.

В результате нагрева сырых заготовок на воздухе до 600°С инициировался процесс ФГ. На этой стадии РС определяющей является экзотермическая реакция горения алюминия ($4\text{Al} + 3\text{O}_2 = 2\text{Al}_2\text{O}_3$) (1), механизм которой рассмотрен в главе 4.

На следующей стадии, в соответствии с фазовым составом спеченного материала (таблица 4.1), можно предположить протекание следующих главных химических реакций, формирующих его фазовый состав и структуру:





Отметим, что разделение процесса РС на данные стадии является условным: можно полагать, что после зажигания порошковой заготовки, в соответствии с реакцией (1), сразу инициируются реакции (2-7).

Реакция (2) – экзотермическая, термитного типа. В соответствии с ней, взаимодействие реагентов происходит через нарушения сплошности в поверхностных алюмооксидных пленках на частицах алюминия. По данным РФА, такие пленки существуют в виде кристаллогидрата. Поэтому возможно его разложение расплавом алюминия по реакции (3) с образованием дополнительного количества алюмооксидной фазы.

Оксид натрия, введенный в шихту через жидкое стекло, по нашему мнению, играет роль катализатора окисления алюминия. Его каталитическое действие может быть описано следующим образом.

В процессе ФГ, вследствие разогрева, происходит испарение Na_2O и насыщение порового пространства заготовки его парами. В силу повышенного сродства натрия к кислороду образуется неустойчивый пероксидный комплекс (реакция 4).

Он, разлагаясь по реакции 5, служит источником атомарного кислорода, отличающегося повышенной реакционной активностью. Атомарный кислород диффундирует через поверхностные алюмооксидные пленки к расплаву алюминия и взаимодействует с ним (реакция 6) с образованием наноразмерных кристаллов Al_2O_3 .

Это способствует повышению однородности распределения синтезируемой алюмооксидной фазы. Реакции (4) и (5) можно рассматривать как газотранспортные. Кроме того, идет синтез натрий-силикатного соединения

вследствие взаимодействия оксидных компонентов, входящих в состав жидкого стекла – реакция (7).

Особая роль Na_2O в каталитическом окислении алюминия была подтверждена нами экспериментально. Так, замена СОЖС (как активатора РС) на чистый ультрадисперсный SiO_2 приводила к формированию крупных алюмооксидных кристаллов в структуре материала и снижению его прочности.

Отметим, что с увеличением содержания СОЖС ($C=13 - 28\%$) тепловыделение, обеспечиваемое протеканием реакций (1), (2) и (6), значительно повышается. Это фиксируется повышением яркостной температуры поверхности спекаемых образцов.

Возрастание тепловыделения, определяемого реакцией (1), связано со значительным содержанием воздухонаполненных пор в сырых заготовках, отпрессованных под давлением 300 МПа (по сравнению с сырцом, полученном при $C=3-6\%$ и $P=500$ МПа).

В случае реакций (2) и (6) выделение тепла увеличивается за счет вовлечения в них большего количества реагирующих веществ. Возможно также увеличение интенсивности и продолжительности реакции (1) вследствие активизации ФГ из-за повышения газопроницаемости образца в результате его расширения при формировании в нем оксидных фаз, синтез которых сопровождается возрастанием объема.

После завершения РС в объеме спеченного образца содержатся продукты реакций (1-7) и металлическая фаза - непрореагировавший алюминий (таблица 4.1).

Физико-механические свойства полученного материала

Изменение плотности, относительной потери массы и усадки образцов при РС. Описанный химизм РС кермета определяет характер зависимостей плотности спеченного материала (ρ), относительной потери его массы ($\Delta m/m_0$) и относительной линейной усадки ($\Delta d/d_0$, $\Delta h/h_0$) от времени выдержки (t) при заданной температуре в печи (T_n) (рис. 4.11 – 4.13).

Наблюдается возрастание ρ с увеличением t в пределах от 10 до 120 мин (рис. 4.11, кривые 1 – 6). Это, очевидно, связано с постепенным повышением выхода продуктов химических реакций (1-7) и заполнения ими пор. Кроме того, с ростом t происходит большее уплотнение этих продуктов в результате спекания.

Видно также, что увеличение C от 3 до 28% приводит к снижению плотности образцов. Эта закономерность определяется снижением прочности связи по плоскостям частиц (и соответственно локальной плотности по границам между ними) (рис.3.8 а - в). Следует учесть также, что с увеличением C возрастает количество натрий - силикатной фазы, образующейся с увеличением объема.

Максимальные значения $\Delta m/m_0$ (рис. 4.12, кривые 2-6) зафиксированы через 10 минут выдержки в печи, что связано с активной дегидратацией СОЖС. Кроме того, возможно частичное испарение алюминия вследствие возрастания упругости его пара в объеме спекаемых образцов при температуре, определяемой максимальным тепловыделением за счет протекающих экзотермических реакций.

По мере увеличения t величина $\Delta m/m_0$ снижается вследствие накопления в порах заготовок алюмооксидной фазы в соответствии с реакциями (1) и (6).

С уменьшением содержания СОЖС имеет место значительное понижение параметра $\Delta m/m_0$, а для образцов ($C=3\%$) наблюдали неизменность массы (при $\tau = 10-90$ мин) и ее приращение (при $\tau = 120$ мин) до 0,5%. В данном случае процесс синтеза оксида алюминия в теле материала превалирует над таковыми, обеспечивающими потерю его массы.

Относительная линейная усадка (ОЛУ) образцов кермета при РС.

При малом содержании СОЖС ($C=3-6\%$) образцам присуща анизотропия ОЛУ (рис. 4.13), наблюдаемая ранее для Р-С материала без добавки СОЖС.

Она проявлялась в уменьшении диаметра цилиндрических образцов и увеличении их высоты после завершения спекания. Объяснение этого эффекта дано в разделе 4.1.

В случае РС при активировании добавкой СОЖС имела место подобная тенденция. При этом для образцов ($C=6\%$ и $\tau=60-120$ мин) зафиксировано значительное сжатие образцов по высоте, что приводило к значениям $\Delta h/h_0$, равным 0. Это связано с интенсивным уплотнением продуктов реакций в щелевидных порах при выбранных температурно-временных параметрах процесса.

При больших значениях C (13 – 28%) анизотропия ОЛУ нивелируется.

В данном случае ОЛУ является положительной: наблюдается уменьшение линейных размеров образцов. С повышением параметров C и τ она возрастает, достигая – 3% при $C=23$ и 28% и $\tau=120$ минут. Это объясняется тем, что температура в объеме спекаемого образца возрастает с увеличением C и процесс усадки лимитируется уплотнением значительного количества продуктов химических реакций, накопившихся в его поровом пространстве.

Прочностные характеристики Р-С кермета. Прочность при растяжении (σ_p) монотонно возрастает с увеличением параметра τ в выбранном интервале его значений (рис. 4.14). Увеличение значения параметра C приводит к падению σ_p .

Тенденция изменения этой прочностной характеристики по мере роста τ и C полностью совпадает с изменением ρ при варьировании данных параметров (рис. 4.11). Это указывает на идентичность физико-химических процессов, определяющих изменение σ_p и ρ кермета от τ и C в условиях эксперимента.

Можно предположить, что увеличение τ (более 120 минут) будет приводить к закономерному снижению прочности в результате разрыхления структуры материала вследствие роста объема и рекристаллизации синтезируемых алюмооксидной и натрий-силикатной фаз (табл. 4.1).

Отметим, что показатели σ_p спеченных образцов без добавки СОЖС ($C=0\%$) при варьировании τ от 10 до 120 мин были статистически неразличимы с таковыми для материала, содержащего СОЖС в количестве 3%. Это указывает на незначительное снижение локальной прочности связи по границе контакта чешуйчатых частиц при малом содержании СОЖС.

Максимальное значение предела прочности при изгибе ($\sigma_{\text{изг}}$) было зафиксировано при $C=3\%$ и $\tau=60$ мин (рис. 4.15 и 4.16). Это можно объяснить формированием дисперсно-упрочненной структуры композита, состоящего из пластичной алюминиевой матрицы с включениями наноразмерных (13 -100 нм) кристаллов оксидов и Si (табл. 4.1) – продуктов реакций (1),(2) и (6),(7).

Сочетание указанных значений параметров C и τ позволяет, по-видимому, синтезировать в объеме матрицы ультрадисперсные оксидные частицы, способные эффективно тормозить движение дислокаций [117].

Плотность распределения этих частиц в матрице и их размер являются оптимальными для задержки перемещающихся скольжением дислокаций. Эти структурные факторы определяются, главным образом, температурно-временными параметрами процесса РС и величиной C .

Увеличение этих параметров приводит к значительной рекристаллизации синтезируемых оксидных частиц, а увеличение C – к образованию из них крупных агломератов. Это обуславливает падение $\sigma_{\text{изг}}$ при дальнейшем возрастании τ и C (рис. 4.15 и 4.16).

Из полученных данных видно, что $\sigma_{\text{изг}}$ более, чем в 3 раза, превышает показатели σ_p . Такая зависимость механических свойств от вида напряженного состояния обычно наблюдается для керамических материалов [118]. Очевидно, что в случае разработанного кермета Al - Al₂O₃ этот эффект также проявляется вследствие формирования в его структуре определенного количества хрупкой керамической фазы, проявляющей повышенную чувствительность к микродефектам - концентраторам напряжений.

Отметим, что максимум прочностных характеристик по показателям $\sigma_{\text{изг}}$ и σ_p достигается при одинаковом значении C , равном 3%, однако, при отличных τ (60 минут – для $\sigma_{\text{изг}}$ и 120 минут – для σ_p). Этот факт определяется реализацией различных доминирующих механизмов разрушения при испытании слоистых образцов на изгиб и растяжение.

Изгиб сосредоточенной нагрузкой вызывает скольжение дислокаций в матрице под действием касательных напряжений в области приложения

нагрузки. При взаимодействии дислокаций с включениями наноразмерных кристаллов, образующихся при $C=3\%$ и $\tau=60$ минут, проявляется эффект дисперсионного упрочнения.

При растяжении процесс разрушения лимитируется отрывом и сдвигом плоских частиц по границе раздела. Поэтому увеличение прочности образца может достигаться за счет возрастания локальной прочности по указанной границе.

Она определяется как суммарной площадью сформированных металлических мостиков «Al-Al», так и припеканием по сопрягаемым поверхностным алюмооксидным пленкам.

С увеличением τ прочность связи за счет припекания по алюмооксидной фазе возрастает, Этот аспект объясняет возрастание прочности при растяжении с увеличением времени (до 120 минут) выдержки образцов при заданной температуре в печи.

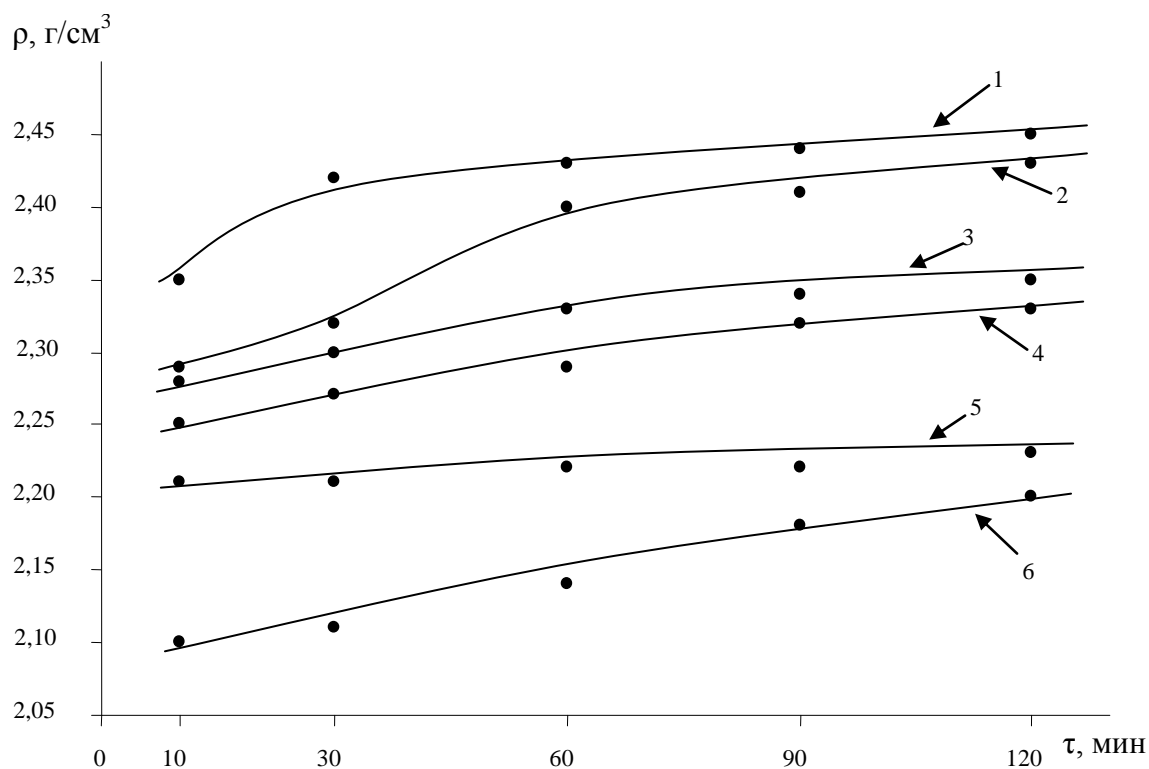


Рис. 4.11. Зависимость плотности спеченных образцов от времени выдержки в печи при температуре 600 °С. Кривая 1 (С = 3%, Р = 500 МПа), кривая 2 (С = 6%, Р = 500 МПа), кривая 3 (С = 13%, Р = 300 МПа), кривая 4 (С = 16%, Р = 300 МПа), кривая 5 (С = 23%, Р = 300 МПа), кривая 6 (С = 28%, Р = 300 МПа).

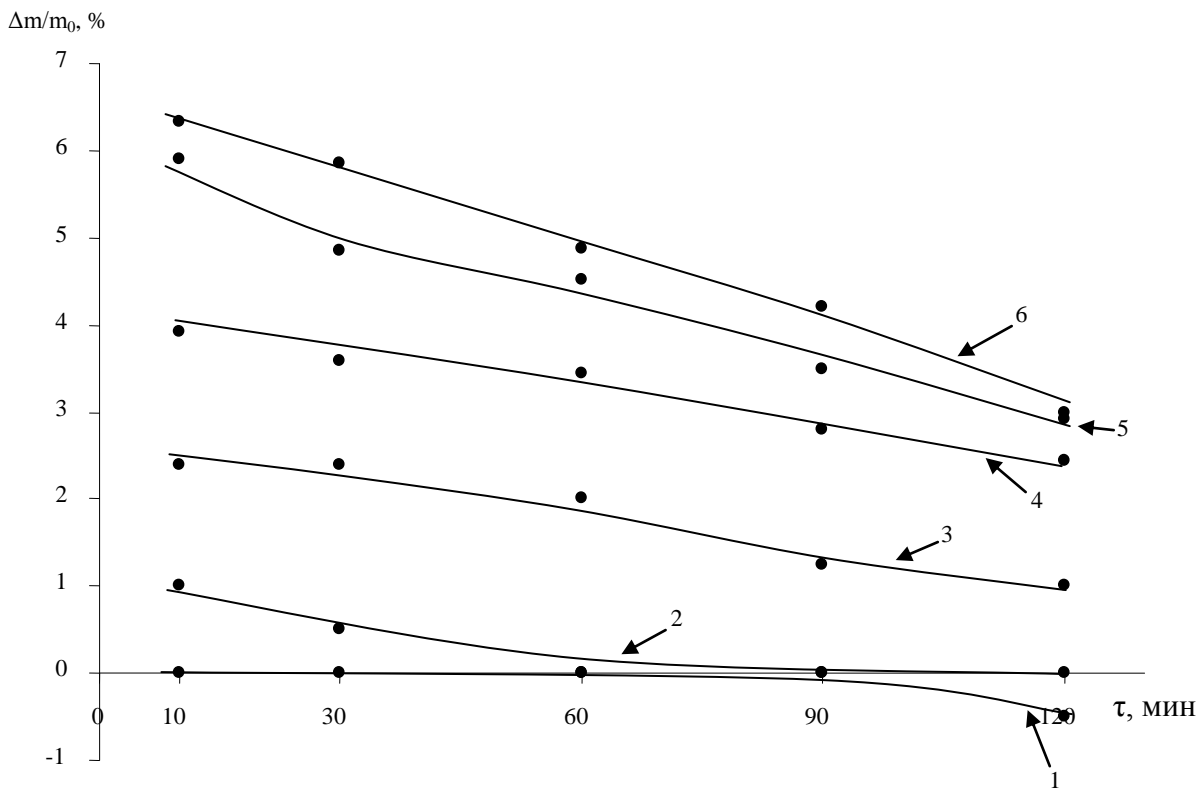


Рис. 4.12. Зависимость относительной потери массы образцов от времени выдержки в печи при 600 °С. Кривые 1 — 6 соответствуют значениям С от 3 до 28 % масс. (обозначение кривых аналогично рис. 4.11).

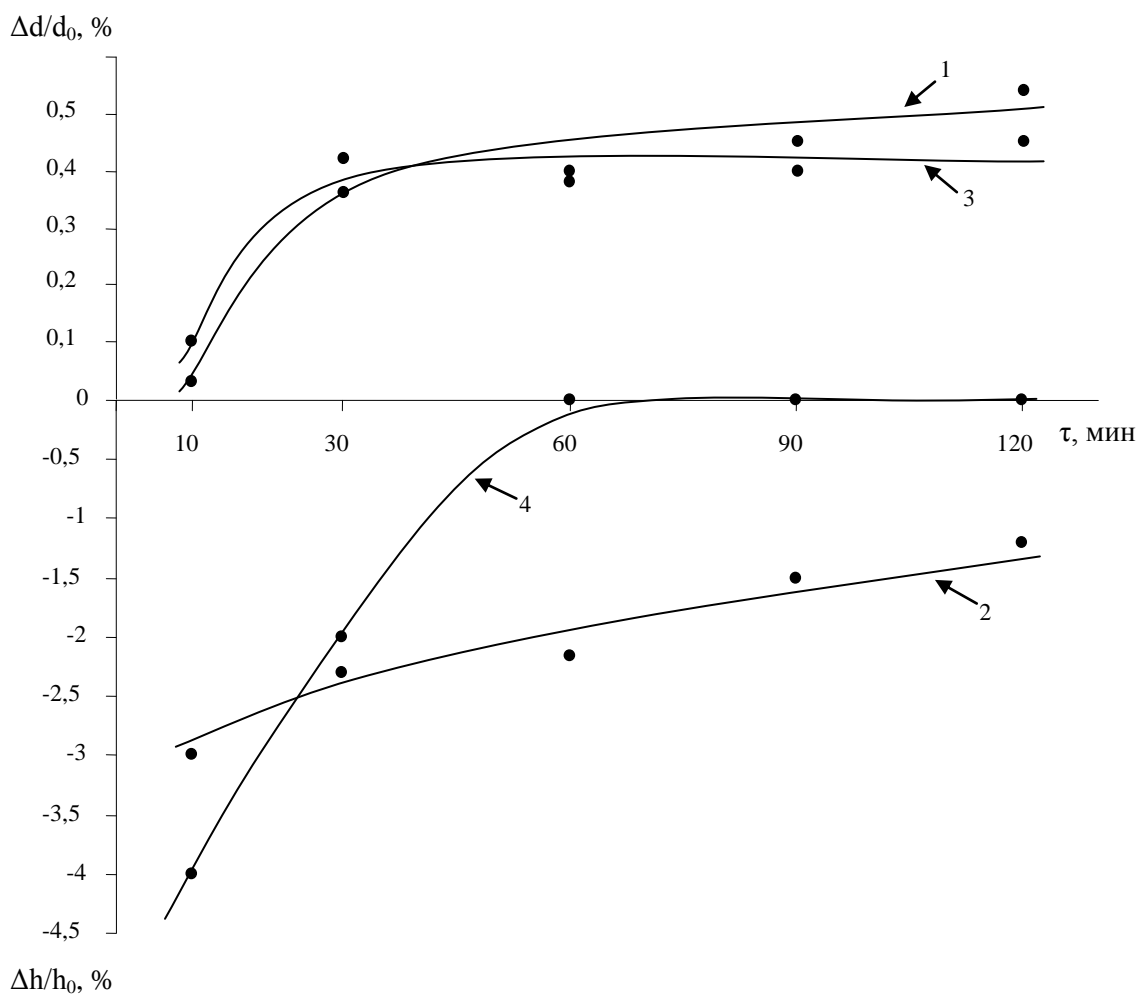


Рис. 4.13. Зависимость относительной линейной усадки цилиндрических образцов по диаметру (d) и высоте (h) от времени выдержки (τ) в печи при 600 °С. Кривые 1 и 3 - $\Delta d/d_0$ при $C = 3$ и 6 % масс соответственно. Кривые 2 и 4 - $\Delta h/h_0$ при $C = 3$ и 6 % масс соответственно.

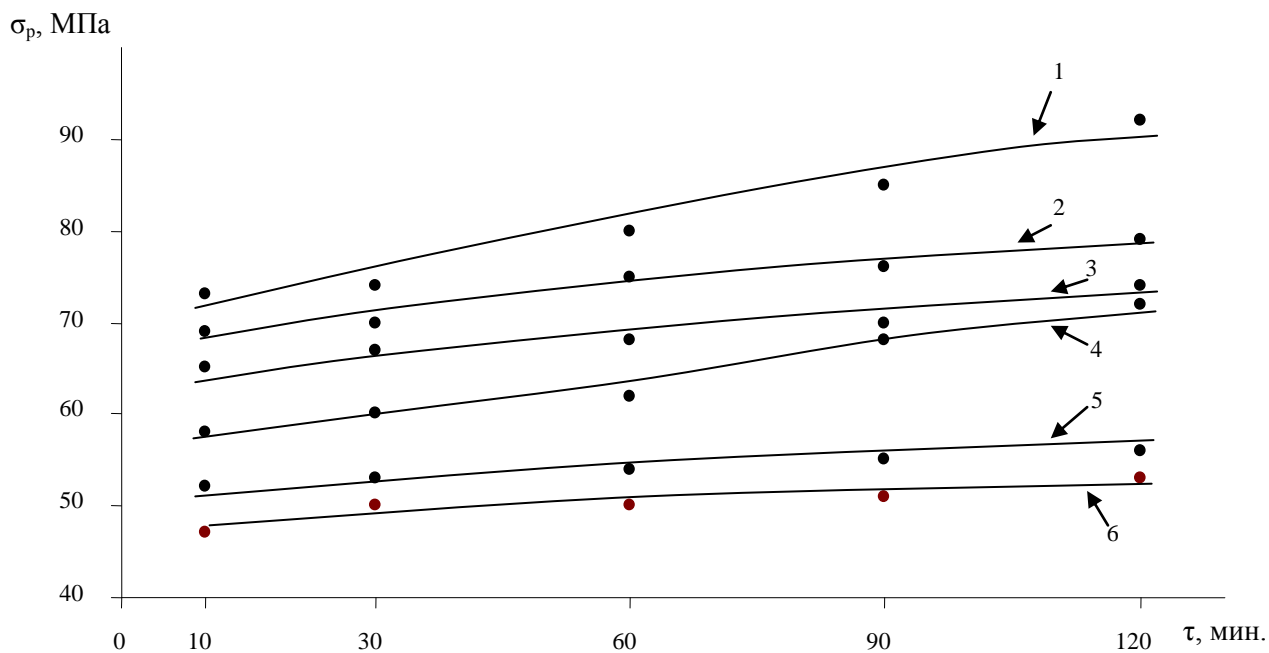


Рис. 4.14. Зависимость предела прочности при растяжении от времени выдержки в печи при 600 °С. Кривые 1 — 6 соответствуют значениям С от 3 до 28 % масс. (обозначение кривых аналогично рис. 4.11).

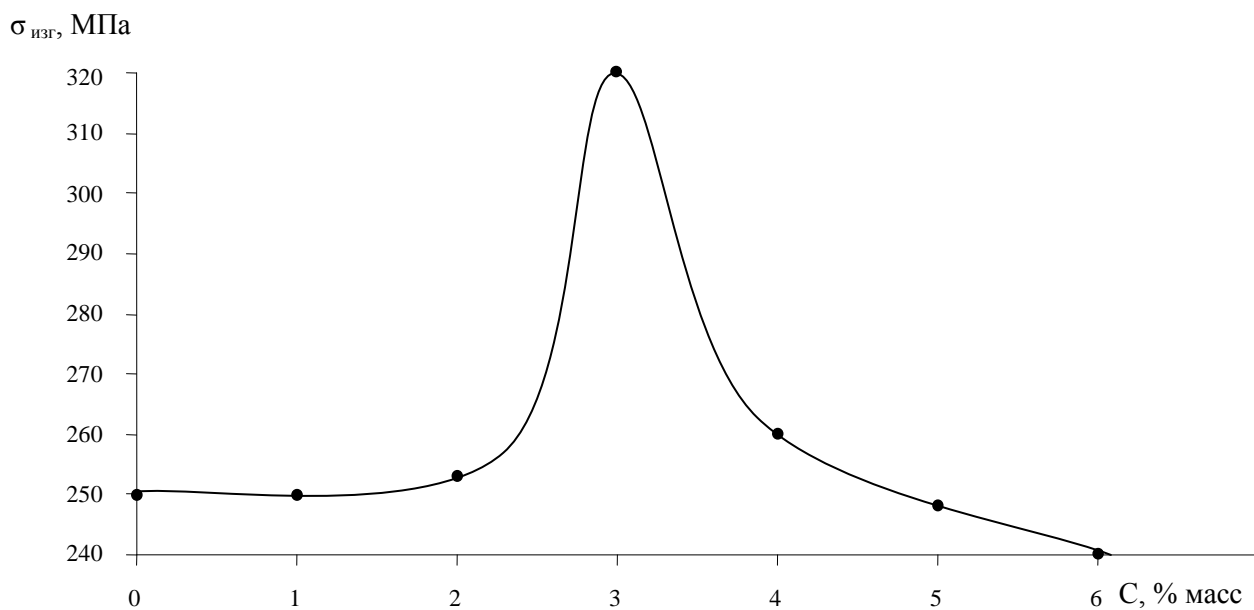


Рис. 4.15. Зависимость предела прочности при изгибе ($\sigma_{изг}$) от содержания сухого остатка жидкого стекла - С ($T_{п} = 600$ °С, $\tau = 60$ мин.).

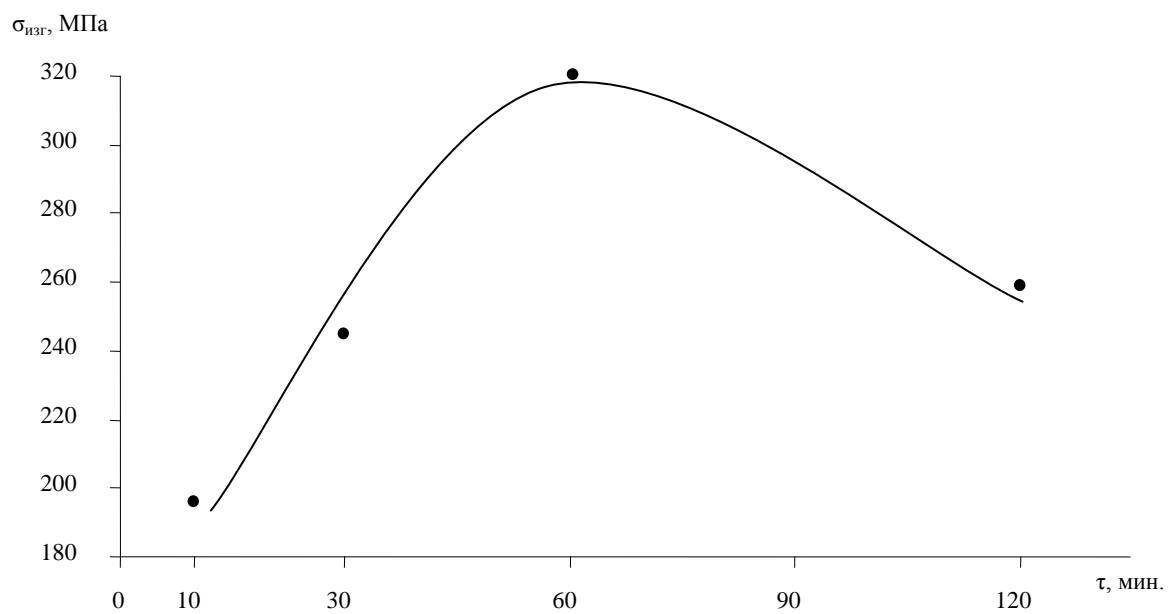


Рис. 4.16. Зависимость предела прочности при изгибе ($\sigma_{изг}$) от времени выдержки в печи (τ) при 600 °С (С = 3% масс.).

Фазовый состав и структура полученного материала

Фазовый состав материала. Методом РФА анализировали фазовый состав с поверхности граней (Γ_1 и Γ_2) спеченного призматического образца, а также с поверхности излома (И), образованного после его испытания на изгиб сосредоточенной нагрузкой (таблица 4.1).

Видно, что полученному материалу присуща неоднородность фазового состава и колебание количества фаз, зафиксированных с граней и излома образцов при заданной величине C в исходной шихте (пробы 1,2; 3-5 и 6,7).

Количество непрореагировавшего алюминия, сохранившегося в поверхностном слое, снижается по мере возрастания C (пробы 1, 3, 4 и 6). При этом, в центральной части излома его количество практически неизменно и мало зависит от C (для проб 2 и 5).

Этот факт свидетельствует о более интенсивном протекании соответствующих химических реакций в поверхностных слоях образцов вследствие их большей проницаемости для воздуха – газообразного компонента этих реакций. Только при значительном увеличении C (проба 7) содержание металлической фазы в центре излома резко снижается за счет ее вовлечения в химическое взаимодействие по реакциям (2 и 6).

Во всех случаях доминирующей алюмооксидной фазой является ее модификация $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, содержание которой изменяется от 8 до 25% об (пробы 1 – 7).

При малом значении C количество $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, образовавшейся с поверхности образца, значительно (\sim в 1,8 раз) превышает таковое в центре излома (пробы 1 и 2). При увеличении C количество данной алюмооксидной фазы мало колеблется от поверхности к центру образца (от 8 до 10 % об для проб 3 – 5). То есть достигается большая однородность распределения $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ в объеме образца.

Это, по-видимому, связано с возрастанием выхода алюмооксидного продукта реакции (6) внутри объема образца благодаря процессу каталитического

окисления алюминия, реализуемого газотранспортными реакциями (4-5). При еще большем увеличении C до 28% (пробы 6 и 7) возрастает роль реакции (6) и в поверхностном слое образца. Поэтому наблюдается количественное превалирование $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ – фазы в этом слое (проба 6) по сравнению с объемом (проба 7).

Присутствие высокотемпературной модификации $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (2 – 3% об) зафиксировано только с поверхности образца при $C=16\%$ (пробы 3 и 4).

Это указывает на значительную неравномерность температурного поля в этом образце.

В данном случае температура на его поверхности может быть много выше, чем внутри объема в результате интенсивного возобновления ФГ из-за возрастания газопроницаемости поверхностного слоя вследствие синтеза в нем фаз, образование которых происходит с увеличением объема. Можно предположить, что в некотором объеме поверхностного слоя температура кратковременно достигает 1100 – 1200°C. Это объясняет переход $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ в $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ [119].

При малом содержании СОЖС образование свободного кремния зафиксировано в небольшом количестве (1% об) только внутри объема образца (проба 2), а при его большом содержании (пробы 3 – 7), кремний содержится как в поверхностном слое, так и внутри объема (6 – 14% об).

Это свидетельствует о возрастании доли Si, выделяющегося в соответствии с реакцией термитного типа (2) при увеличении C . Снижение выхода Si в объеме образца (проба 7), по сравнению с поверхностным слоем (проба 6), можно объяснить связыванием кремния в натрий-силикатную фазу.

В целом, можно констатировать, что увеличение параметра C в составе спекаемых образцов приводит к повышению однородности распределения синтезируемых фаз вследствие тенденции к выравниванию температурного поля в их объеме и вовлечению в химическое взаимодействие с СОЖС большего количества алюминия.

С использованием дифракционного рентгенографического метода (по уширению дифракционных отражений) (см. раздел 2.2) установлено, что синте-

зируемые оксидные фазы и кремний представляют собой наноразмерные морфологические объекты.

При малом содержании СОЖС ($C=3\%$) в поверхностном слое образца средний размер кристаллов этих фаз составлял: $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (13 нм); $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ (25 нм); $\alpha\text{-Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ (25 нм). С поверхности излома этот показатель был следующим: $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (20 нм); $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ (100 нм); $\alpha\text{-Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ (25 нм); Si (100 нм).

При большом содержании СОЖС ($C=16\%$) в поверхностном слое образца: $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (20 нм); $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (25 нм); $\gamma\text{-Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ (22 нм); Na_2SiO_4 ; (13 нм); Si (100 нм). То же с поверхности излома: $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (20 нм); $\gamma\text{-Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ (22 нм); Si (15 нм).

При увеличении параметра C до 28% размеры кристаллов синтезируемых оксидных фаз были следующими: в поверхностном слое образца - $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (80 нм); Si (83 нм), а на изломе - $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (18 нм); $\alpha\text{-Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ (27 нм); Si (50 нм).

Очевидно, что размеры образующихся кристаллов определяются, главным образом, температурно-временными параметрами ФГ и количеством СОЖС.

Структура материала. Структуру кермета изучали с поверхности излома разрушенных образцов после испытаний на изгиб сосредоточенной нагрузкой (рис. 4.17 а-в).

При малом содержании СОЖС ($C=3\%$) и $\tau=60$ мин (рис.4.17 а) достигается плотное сращивание чешуйчатых частиц в пластинчатые агрегаты (1), толщина которых колеблется от 2 до 4 мкм. Разрушение лимитируется, в основном, действием изгибающих напряжений, вызывающих поперечный излом этих агрегатов. Активирование спекания малой добавкой СОЖС сохраняет слоистую структуру материала.

Изучение эволюции структуры (рис.4.17 б) вследствие весьма значительного времени спекания ($\tau=600$ мин) при $C = 3\%$ показывает, что размер пластинчатых агрегатов (1) возрастает до 5 – 10 мкм. Это обусловлено стремлением спекаемой порошковой системы к понижению свободной поверхностной энергии.

Кроме того, имеет место разрыхление структуры, по-видимому, связанное со значительной рекристаллизацией синтезируемых фаз. К основному механизму разрушения (поперечный излом агрегатов) существенно подмешивается вырыв агрегатов за счет действия сдвиговых напряжений с образованием полостей (2). Это указывает на протекающую «зональную» усадку в объеме агрегатов, снижающую прочность связи по поверхностям их сопряжения. Наблюдается тенденция к нивелированию слоистой структуры композита, являющаяся следствием укрупнения агрегатов и рекристаллизации материала.

При большом содержании СОЖС ($C=28\%$) и часовой продолжительности спекания (рис.4.17 в) ярко выраженной слоистой структуры не наблюдается.

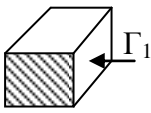
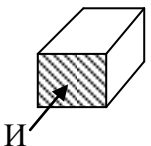
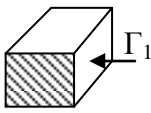
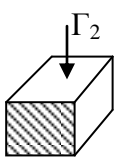
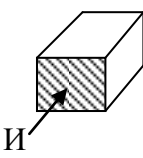
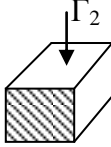
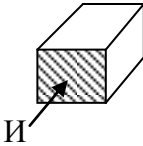
Условно можно выделить пластинчатые агрегаты (1), толщина которых составляет 15-20 мкм. По-видимому, в данном случае в процесс химического взаимодействия значительно вовлекаются пластинчатые частицы, в отличие от РС при малых C , когда продукты реакций формируются по поверхности раздела этих частиц.

Таким образом, синтез значительного количества фаз в объеме образца приводит к потере слоистой структуры композита. Наблюдается тенденция к сглаживанию рельефа поверхности излома, свойственного хрупкому разрушению оксидных материалов.

Щелевидные полости (3), по нашему мнению, являются следствием резко выраженной «зональной» усадки пластинчатых агрегатов (1) в объеме спекаемого образца, приводящей к отрыву по поверхности их контакта.

Результаты РФА спеченных образцов

Таблица 4.1

№	Вид пробы	Содержание СОЖС С, % масс.	Режим спекания, Т, τ	Фазовый состав	
				Кристаллическая часть, % об.	Аморфная часть *
1		3	600 °С, 60 мин	Al – 80 γ Al ₂ O ₃ – 16 θ Al ₂ O ₃ – 2 α Na ₂ Si ₂ O ₅ – 2	max1 – 0,585 нм max2 – 0,279 нм
2		3	600 °С, 60 мин	Al – 82 γ Al ₂ O ₃ – 9 θ Al ₂ O ₃ – 6 α Na ₂ Si ₂ O ₅ – 2 Si – 1	max1 – 0,585 нм
3		16	600 °С, 60 мин	Al – 73 γ Al ₂ O ₃ – 10 Si – 9 Na ₄ SiO ₄ – 6 α Al ₂ O ₃ – 2	max1 – 0,580 нм
4		16	600 °С, 60 мин	Al – 75 γ Al ₂ O ₃ – 8 Si – 9 γ Na ₂ Si ₂ O ₅ – 5 α Al ₂ O ₃ – 3	max1 – 0,583 нм
5		16	600 °С, 60 мин	Al – 81 γ Al ₂ O ₃ – 9 Si – 6 γ Na ₂ Si ₂ O ₅ – 4	max1 – 0,583 нм
6		28	600 °С, 60 мин	Al – 61 γ Al ₂ O ₃ – 25 Si – 14	max1 – 0,738 нм
7		28	600 °С, 60 мин	Al – 65 γ Al ₂ O ₃ – 10 Si – 10 α Na ₂ Si ₂ O ₅ – 15	max1 – 0,804 нм

Γ₁, Γ₂ – исследуемые поверхности граней, И – исследуемая поверхность излома.

* – указаны межплоскостные расстояния, соответствующие максимумам интенсивности диффузных гало аморфных фаз.

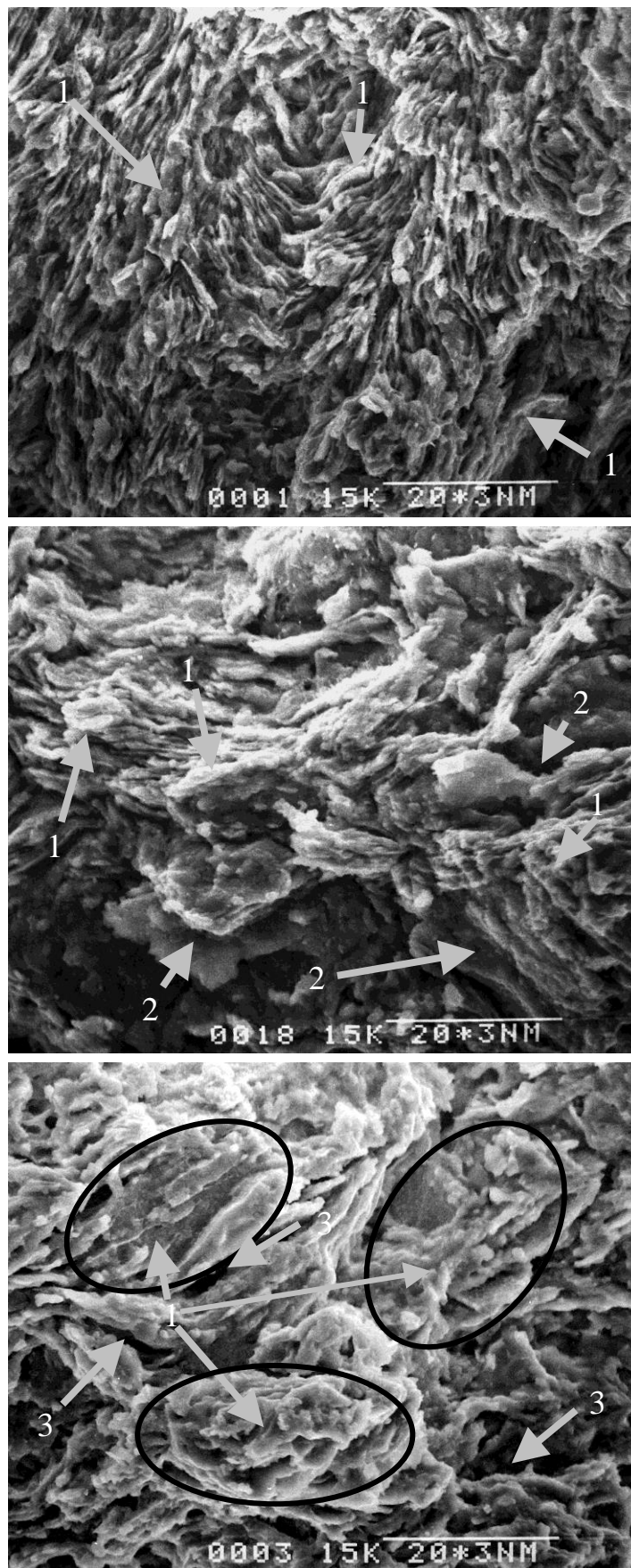


Рис. 4.17. Вид поверхностей излома образцов, разрушенных путем изгиба сосредоточенной нагрузкой, длина линии-метки – 20 мкм; а — материал получен при $C = 3\%$ масс, $T_n = 600\text{ }^\circ\text{C}$, $\tau = 60$ мин.; б — материал получен при $C = 3\%$ масс, $T_n = 600\text{ }^\circ\text{C}$, $\tau = 600$ мин.; в — материал получен при $C = 28\%$ масс, $T_n = 600\text{ }^\circ\text{C}$, $\tau = 60$ мин. 1 – пластинчатые агрегаты; 2 – полости образующиеся за счет вырыва агрегатов; 3 – шелевидные полости.

4.2. Физико-механические свойства и структура материалов, полученных гранулированием порошка ПАП-2 путем механической обработки

Сущность данного технологического подхода заключается в гранулировании ПАП-2 вследствие его МО в высокоэнергетической планетарной мельнице (см. раздел 3.3) с последующим прессованием гранулированной шихты и РС на воздухе полученных сырых порошковых заготовок. Прессование проводили в стальной пресс-форме под давлением 500 МПа.

На основании предварительных экспериментов выбирали фиксированные температурно-временные параметры РС заготовок в режиме ФГ: температура в муфельной печи ($T_{\text{п}}$) – 600°C, время выдержки при заданной $T_{\text{п}}$ составляло 60 минут. Выбранные параметры позволяли получать бездефектные образцы, избежать выброса алюминиевого расплава из их объема при протекании ФГ, а также при данных параметрах обеспечивался достаточно высокий уровень механических свойств.

В результате ФГ яркостная температура поверхности образцов достигала 700° – 1000 °С. Она снижалась с возрастанием времени МО - τ_0 (механизм РС в режиме ФГ описан в главе 4).

Физико-механические свойства и структура полученного материала

Плотность сырца и реакционно-спеченного материала (раздел 3.3, рис.3.10, кривые 3 и 4) незначительно возрастают с увеличением τ_0 . Наблюдается выравнивание показателей плотности для образцов, полученных из гранул, изготовленных при малых значениях параметра τ_0 (15-30 минут) и при больших его значениях (60-180 минут).

Это объясняется высокой пластичностью гранул в первом случае и их повышенной жесткостью вследствие наклепа - во втором случае.

Тогда, в первом случае, на стадии прессования сырца обеспечивается высокая степень его уплотнения за счет проявления значительной пластической

деформации гранул, а во втором случае, высокая жесткость гранул препятствует пластической деформации и дополнительному уплотнению прессовки.

С увеличением параметра τ_0 наблюдается резкое снижение относительного приращения массы и относительной объемной усадки образцов после РС (рис.4.18). Это связано, по-видимому, с накоплением значительной доли аморфной оксидной фазы на поверхности гранул по мере увеличения τ_0 . Эта оксидная фаза уплотняет и пассивирует поверхность гранул, препятствуя окислению расплава алюминия и сближению гранул вследствие усадки в процессе ФГ.

Механические свойства полученного КМ. Наблюдается снижение механических свойств спеченного материала с увеличением параметра τ_0 (рис. 4.19 и 4.20).

Эту закономерность можно объяснить уменьшением общего контактного сечения образца, воспринимающего нагрузку при механическом испытании (рис. 4.21 а-в).

Оно формируется между соседними гранулами (1) и определяется количеством контактных площадок (2) и величиной их поверхности.

При этом очевидно, что с увеличением τ_0 повышается жесткость округлых гранул вследствие возрастания наклепа. Это приводит к уменьшению способности гранул к деформации и, как следствие, к образованию малых контактных площадок между ними при прессовании сырца (при приложении давления прессования соединение гранул по контактным площадкам происходит по механизму холодной сварки, а в процессе РС в режиме ФГ по этим площадкам имеет место жидкофазное сращивание).

Полученные фрактограммы поверхности изломов образцов (рис. 4.22 а, б) подтверждают приведенное выше схематическое представление структуры материала.

На диаграммах деформирования цилиндрических образцов при осевом сжатии (рис. 4.23, кривые 1) зарегистрированы участки (ок) линейно-упругого и нелинейного упруго пластического (km) деформирования.

При приложении нагрузки (участок ок) испытываемые образцы оказывают упругое сопротивление деформированию благодаря наличию аморфной оксидной фазы в их структуре, образующейся в результате МО и ФГ, и отличающейся высокой степенью дисперсности. Эту оксидную фазу можно рассматривать в качестве жесткого каркаса, воспринимающего нагрузку на этой начальной стадии нагружения.

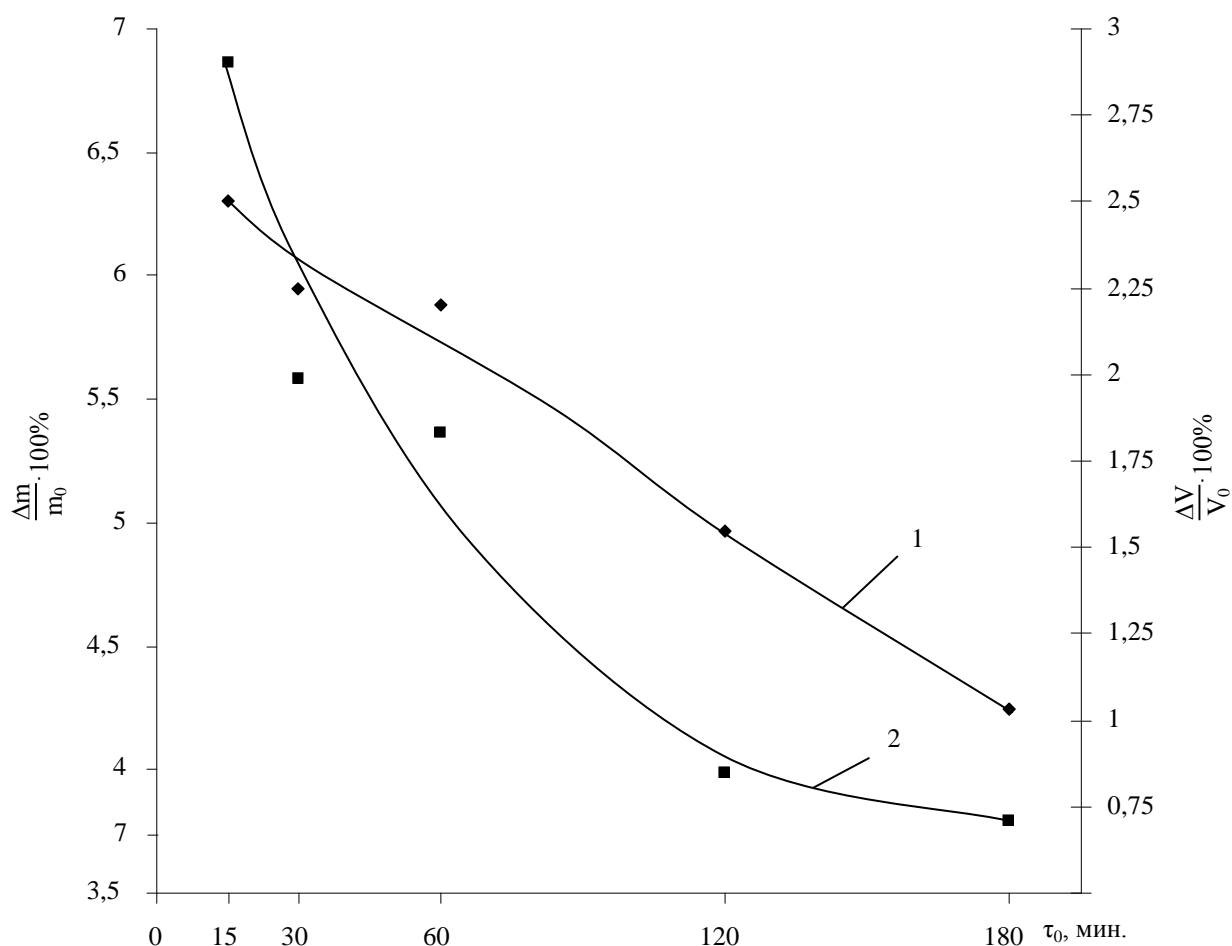


Рис. 4.18. Зависимость относительного изменения массы $\left(\frac{\Delta m}{m_0}\right)$ и относительной объемной усадки $\left(\frac{\Delta V}{V_0}\right)$ призматических образцов ($5 \times 5 \times 50$ мм) после РС от времени МО порошка (τ_0).

$$1 - \frac{\Delta m}{m_0} = f(\tau_0); 2 - \frac{\Delta V}{V_0} = f(\tau_0).$$

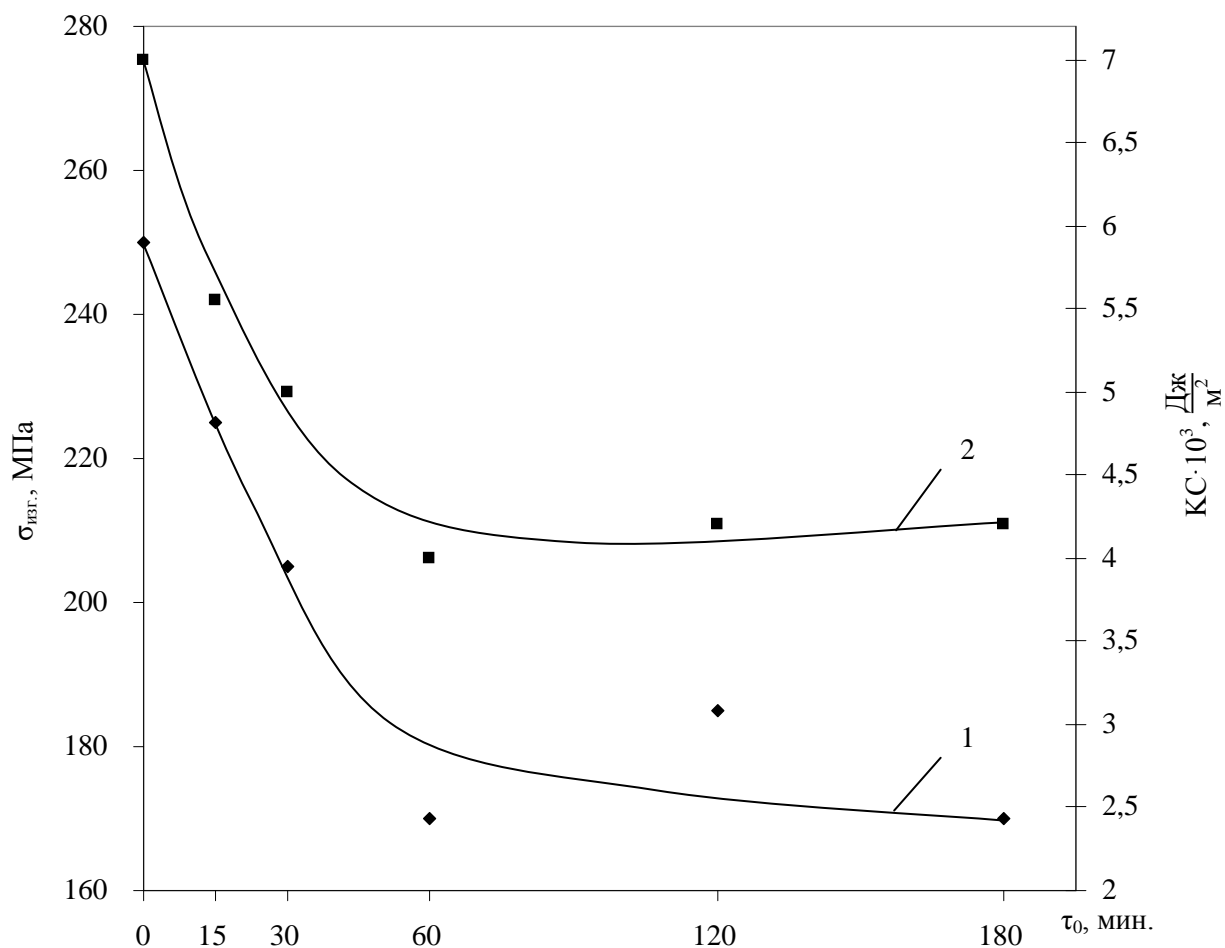


Рис. 4.19. Зависимость предела прочности при статическом ($\sigma_{изг.}$) и ударном (КС) изгибе Р-С материала от времени (τ_0) МО порошка ($\tau_0 = 0$ – порошок не подвергался МО).

1 – $\sigma_{изг.} = f(\tau_0)$; 2 – $КС = f(\tau_0)$.

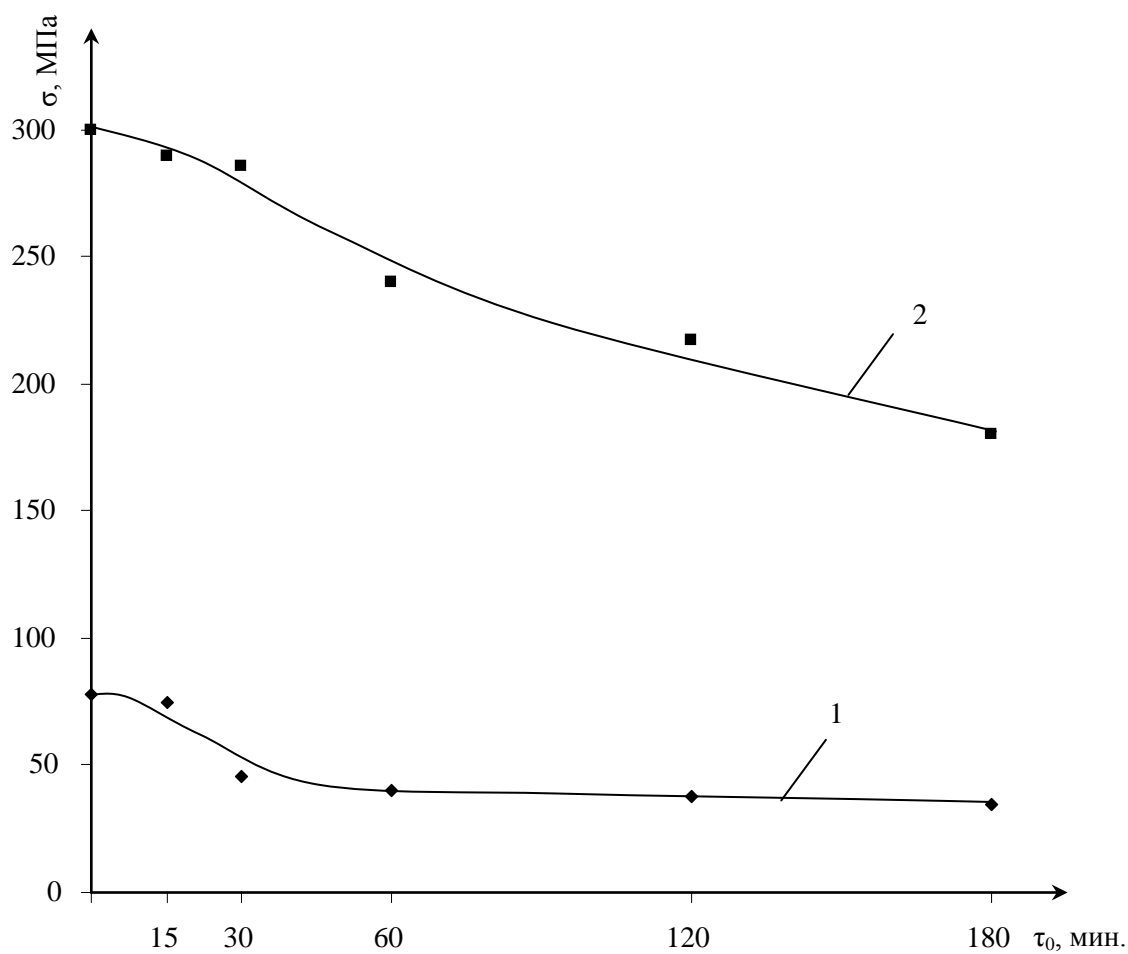


Рис. 4.20. Зависимость предела прочности (σ) при диаметральном и осевом сжатии Р-С материала от времени МО порошка ($\tau_0=0$ – порошок не подвергался МО).

1 – $\sigma_{\text{д.с.}} = f(\tau_0)$; 2 – $\sigma_{\text{о.с.}} = f(\tau_0)$.

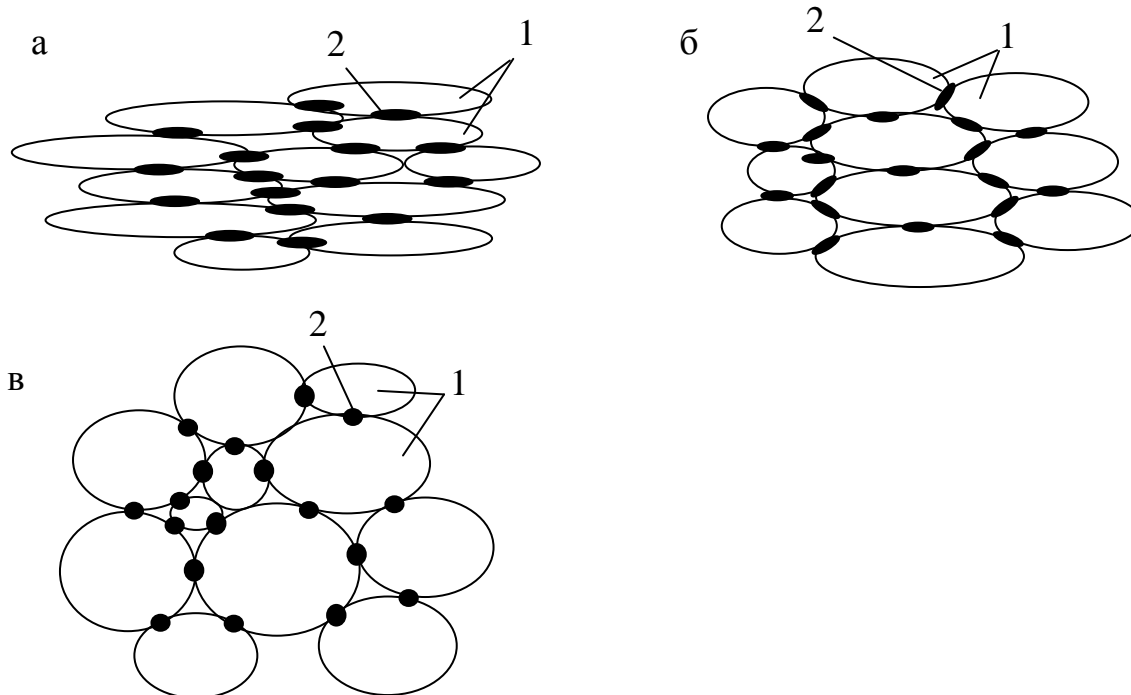


Рис. 4.21. Схематическое изображение структуры прессовки, полученной из гранул – продукта МО порошка ПАП-2. а – $\tau_0 = 15$ минут, б – $\tau_0 = 60$ минут, в – $\tau_0 = 180$ минут. 1 – гранулы, 2 – контактные площадки.

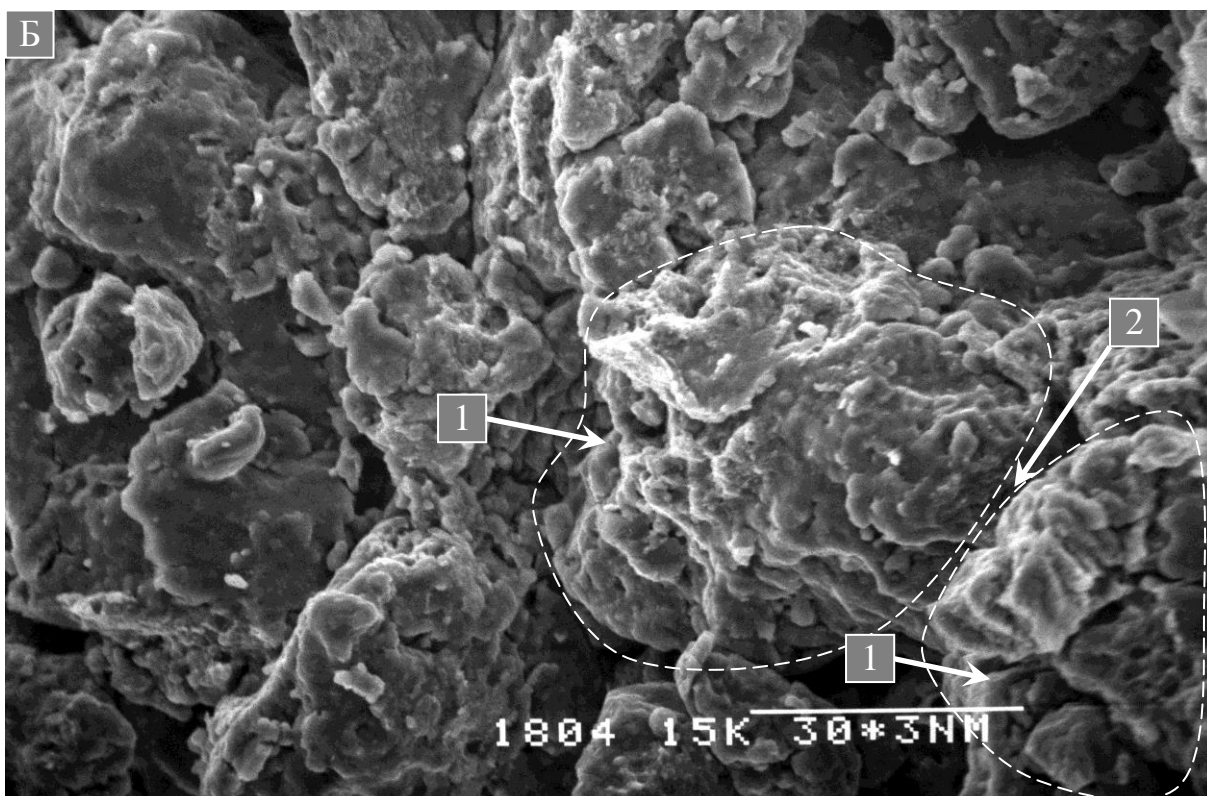
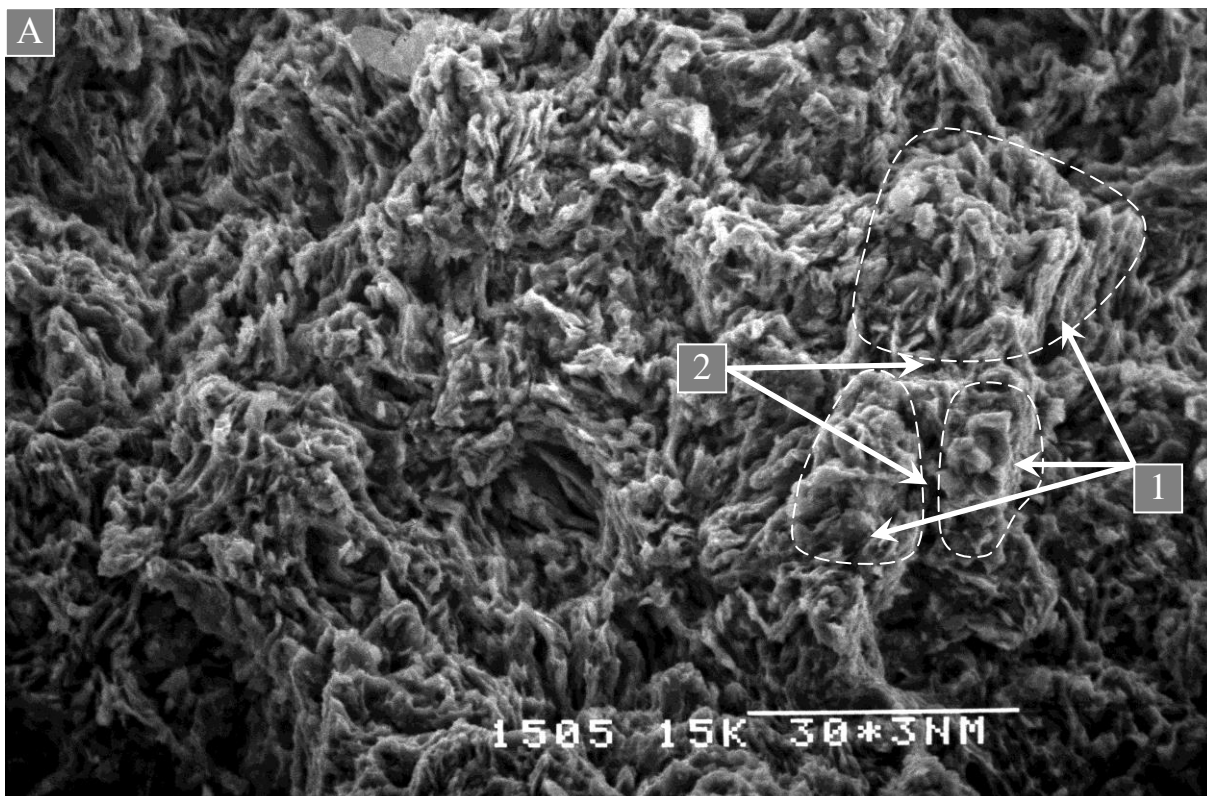


Рис. 4.22. Фрактограммы поверхностей изломов Р-С материала, полученного из гранул – продукта МО порошка ПАП-2. а – $\tau_0 = 15$ минут; б – $\tau_0 = 180$ минут. 1 – гранулы; 2 – контактные площадки между гранулами. Длина линии-метки 30 мкм.

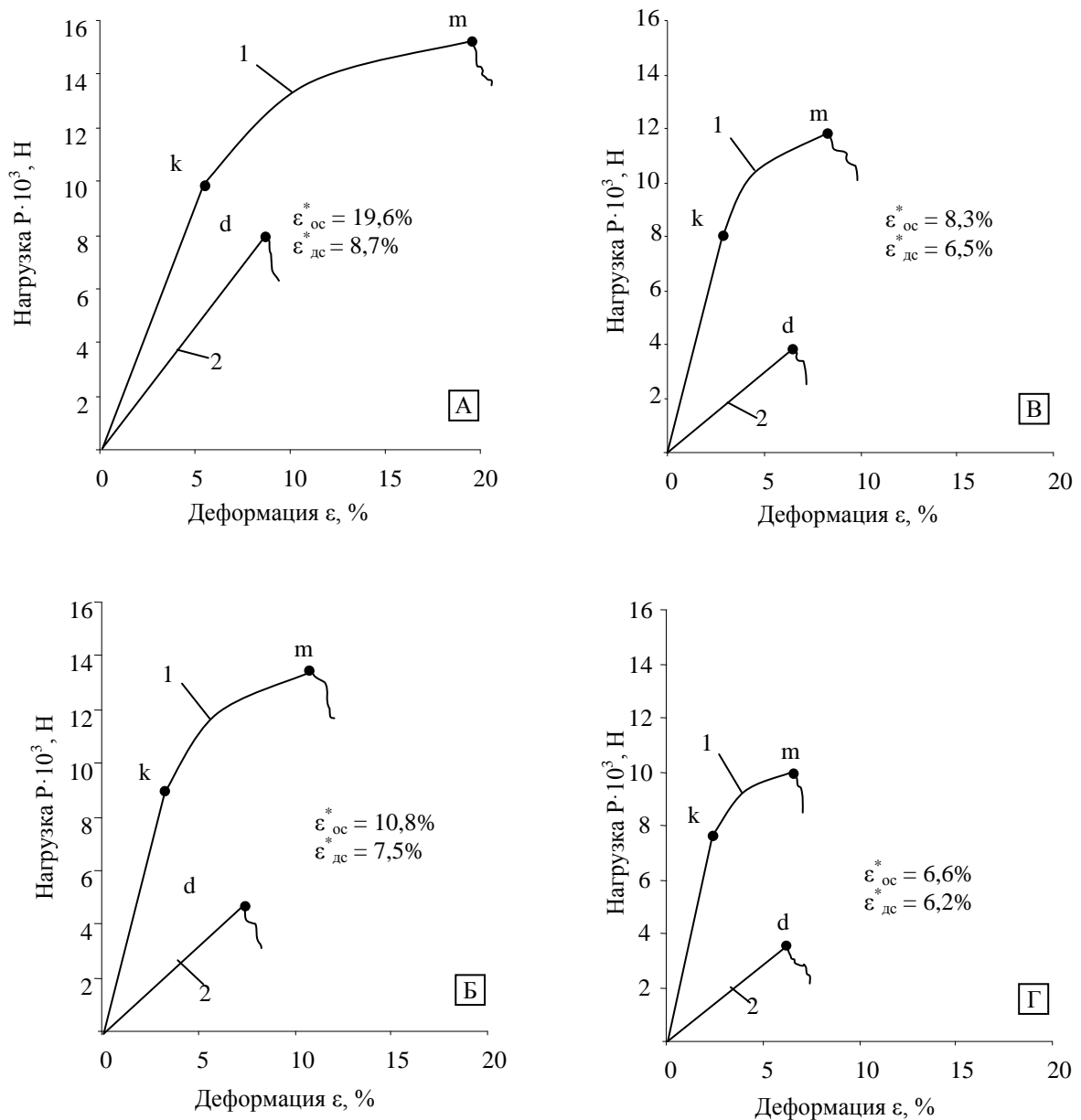


Рис. 4.23. Вид диаграмм деформирования цилиндрических образцов при осевом (кривые 1) и диаметральном (кривые 2) сжатии, в зависимости от времени (τ_0) МО порошка ПАП-2. А – $\tau_0 = 0$ (ПАП-2 не подвергался МО); Б – $\tau_0 = 30$ минут; В, Г – $\tau_0 = 120$ и 180 минут –соответственно; 0k и 0d – участки линейно-упругого деформирования на кривых 1 и 2, km – участки нелинейного упруго пластического деформирования на кривых 1; (·)m и (·)d на кривых 1 и 2 – момент скачка трещины; ϵ_{oc}^* и ϵ_{dc}^* – величины предельной деформации при осевом и диаметральном сжатии, соответствующие моменту скачка трещины.

Продолжение деформирования (участок km) приводит к разрушению жесткого оксидного каркаса, после чего наблюдается проявление пластической деформации алюминия. При этом возрастание нагрузки, вплоть до момента скачка трещины (точка m), объясняется уплотнением образца и приращением площади, воспринимающей нагрузку, вследствие расплющивания его торцевых поверхностей. Скачок трещины происходит под действием растягивающих напряжений, возникающих в образце в результате реализации разноименного плоского напряженного состояния [103].

При диаметральной сжатии цилиндрических образцов (рис. 4.23, кривые 2) зарегистрированы участки (od) линейно-упругого деформирования, проявления пластической деформации не наблюдалось. В этом случае упругое сопротивление деформированию обеспечивается жестким оксидным каркасом в объеме нагружаемого образца. После этого происходит скачок трещины (точка d) вследствие хрупкого разрушения под действием растягивающих напряжений в плоскости, перпендикулярной плоскости диаметрального сечения образца [104].

Отличие тангенса угла наклона линейных участков нагружения ok и od (на кривых 1 и 2) объясняется различной степенью жесткости испытываемых образцов. При осевом сжатии она выше, чем при диаметральной, поскольку нагрузка прикладывается к большей поверхности (две торцевые поверхности цилиндра). Тогда как при диаметральной сжатии площадь приложения нагрузки ограничивается линиями контакта образующей цилиндра с плоскостью нагружающего устройства.

На диаграммах ($P - \epsilon$) зафиксировано уменьшение протяженности участков упруго-пластического деформирования (km), а также тенденция к снижению и выравниванию значений предельных деформаций при осевом и диаметральной сжатии образцов с возрастанием τ_0 .

Это связано, по-видимому, с увеличением содержания высокодисперсной аморфной оксидной фазы – хрупкой составляющей в структуре кермета, по мере возрастания продолжительности МО.

Кристаллическая структура Р-С кермета (пробы 6-8) представлена одним компонентом алюминия (раздел 3.3.1, таблица 3.4). Данный факт объясняется тем, что РС происходит с участием жидкой фазы – расплава алюминия. При его затвердевании происходит образование кристаллов, решетки которых свободны от искажений, первоначально присущих частицам порошка после МО в течение 30 и 180 минут (пробы 3 и 5).

Уменьшение размеров ОКР кермета (пробы 6-8) по сравнению с размерами ОКР порошков, из которых они получены (пробы 1,3,5), реализуется, по-видимому, вследствие гомогенизации его структуры, протекающей с образованием мелких и однородных по размерам алюминиевых кристаллов при затвердевании расплава Al по завершении ФГ.

Формирование аморфных фаз в составе кермета может быть связано с синтезом зародышей наноразмерных оксидных частиц в соответствии с реакцией: $Al_{(расплав)} + O_{(атомарный)} \rightarrow Al_2O_{3(твердое)}$.

4.3. Свойства материалов, полученных гранулированием порошка

ПАП-2 с использованием реакции «омыления»

Особенностью данной технологии является использование шихты, гранулированной с использованием реакции «омыления» стеарина на поверхности чешуйчатых частиц порошка ПАП-2 (см. раздел 3.4).

Для получения антифрикционного материала Al-Al₂O₃-C использовали традиционные технологические операции, принятые в порошковой металлургии, в следующей последовательности: гранулирование алюминиевого порошка ПАП-2, прессование гранулированной шихты в стальной пресс-форме под давлением 100-500 МПа, предварительная термообработка сырых порошковых заготовок на воздухе (300°С, 5 часов), РС заготовок на воздухе в режиме ФГ при температуре в печи - 600°С в течение одного часа.

Предварительная термообработка заготовок проводится для разложения стеарата натрия и глицерина с образованием углеродного остатка в соответствии с химическими реакциями, описанными в разделе 3.4.

При этом обеспечивается медленный отвод газообразных продуктов из объема заготовки, предупреждающий ее разрушение на последующей стадии РС. Механизм РС подробно описан в главе 4. Яркостная температура поверхности спекаемого образца составляла 700°C.

Методом РФА установлено, что после завершения РС в объеме спеченного материала сохраняется углеродный остаток, а также синтезированы следующие кристаллические фазы (%об): Al (90); γ -Al₂O₃ (7,5), Si (1) и C (1,5) (также обнаружено до 5%, сверх 100, рентгеноаморфной фазы). Кремний является продуктом реакции термитного типа: $Al + SiO_2 \rightarrow Al_2O_3 + Si$.

Следует отметить, углеродный остаток равномерно распределен по поверхностям чешуйчатых алюминиевых частиц в виде тонких молекулярных слоев.

Физико-механические и трибологические свойства полученного материала.

Зависимость плотности материала от давления прессования. Ход кривой 1 (рис.4.24) объясняется возрастанием плотности укладки гранул, входящих в состав шихты, а также степени их пластической деформации при увеличении давления прессования (P) в интервале 100-500 МПа. В данном интервале P достигается значительное снижение порового пространства в объеме прессуемой заготовки.

Увеличение плотности спеченного материала (кривая 2), по сравнению с сырцом, обеспечивается приращением массы образцов и уменьшением их объема в процессе ФГ при РС (относительное приращение массы и относительное уменьшение объема образцов, отпрессованных при 100, 300 и 500 МПа составило: 2,6% и 7%, 2% и 5%, 1,6% и 3% - соответственно). При этом приращение массы происходит благодаря накоплению в порах высокодисперсного алюмооксидного продукта реакции окисления алюминия, а снижение объема – вследствие стремления порошковой заготовки к понижению поверхностной энергии.

Прочностные свойства материала при статическом и ударном приложении нагрузки. Показатели прочностных свойств, измеренных в условиях статического (рис. 4.25 и 4.26) и ударного нагружения (рис. 4.27), возрастают с повышением давления прессования, что связано с увеличением контактного сечения, воспринимающего приложенную нагрузку. При этом увеличивается количество и суммарная площадь мостиков связи «Al-Al» между контактирующими чешуйчатыми частицами в структуре спеченного материала.

Сравнение механических свойств (таблица 4.2) разработанного материала – Al-Al₂O₃-C (тип 1) проводили со свойствами полученных ранее материалов из шихты (см. раздел 3.2), гранулированной путем введения в порошок добавки гидросиликата натрия и воды (типы материалов - 2 и 3).

Из результатов видно, что прочность при изгибе для материала типа 1 несколько ниже, по сравнению с материалами типа 2 и 3. Это связано с локальным понижением прочности по поверхности контакта чешуйчатых частиц за счет содержания на их поверхности равномерно распределенных молекулярных слоев углеродного остатка.

Показатели прочности при диаметральной сжатии материалов типа 1-3 близки и сопоставимы вследствие проявления значительной пластической деформации алюминиевой матрицы до момента разрушения образцов посредством раскрытия трещины нормального отрыва в плоскости приложения сжимающей нагрузки.

Следует отметить превышение (в 1,5 – 2 раза) показателя прочности при ударном изгибе материала типа 1, по сравнению с материалами типа 2 и 3. Этот эффект объясняется проявлением весьма энергоемкого механизма разрушения при ударе.

Он реализуется благодаря вовлечению в разрушение значительного объема материала: молекулярные слои углеродного остатка на поверхности чешуйчатых частиц (как и в случае статического нагружения) ослабляют прочность связи по их границам раздела, поэтому при ударе наблюдаются вырывы (за счет сдвиговых напряжений) диффузионно-связанных чешуйчатых частиц («слои-

стых пакетов» - 1) (рис. 4.28а), а также отдельных чешуйчатых частиц - 2 (рис. 4.28б). Имеет место также образование ярко выраженных ступенек излома этих частиц (3) (рис. 4.28б).

При этом высокое сопротивление разрушению при ударном изгибе обеспечивается затратой работы на преодоление сил трения по сдвигу «слоистых пакетов» и индивидуальных чешуйчатых частиц в протяженной зоне разрушения, а также затратой энергии трещины на образование ступенек.

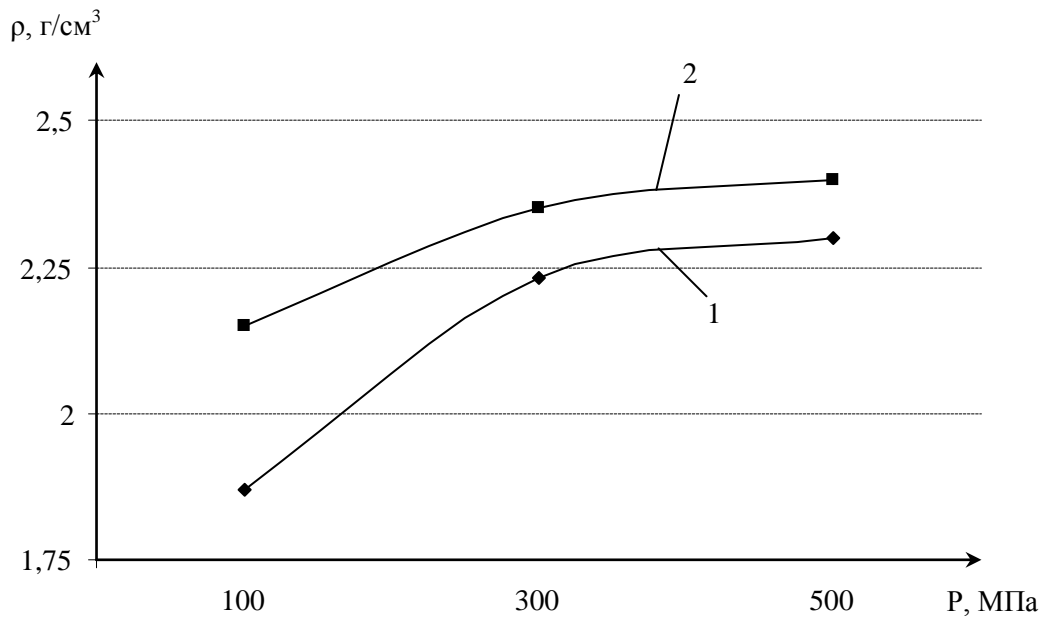


Рис. 4.24. Зависимость плотности (ρ) от давления прессования (P). 1 – сырые заготовки, 2 – P-C образцы в режиме ФГ.

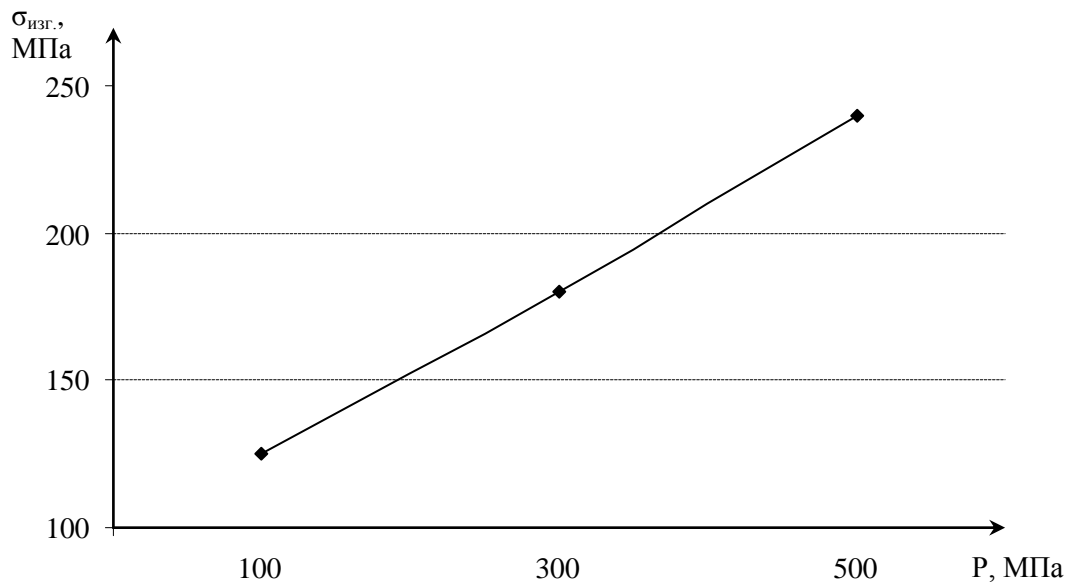


Рис. 4.25. Зависимость предела прочности при изгибе ($\sigma_{\text{изг.}}$) от давления прессования (P) P-C образцов.

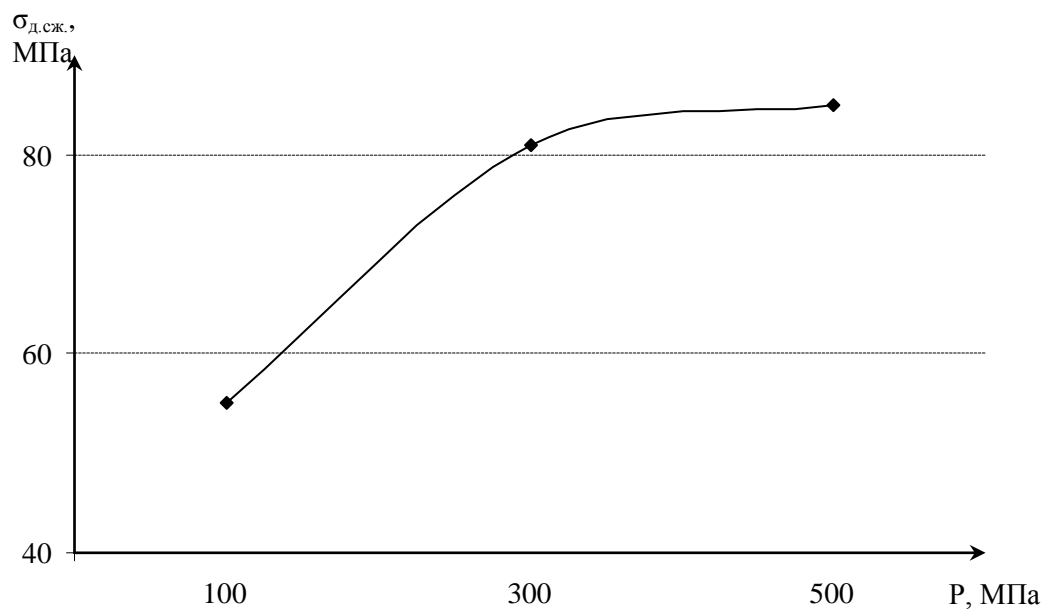


Рис. 4.26. Зависимость предела прочности при диаметральном сжатии ($\sigma_{д.сж.}$) от давления прессования (P) P-C образцов.

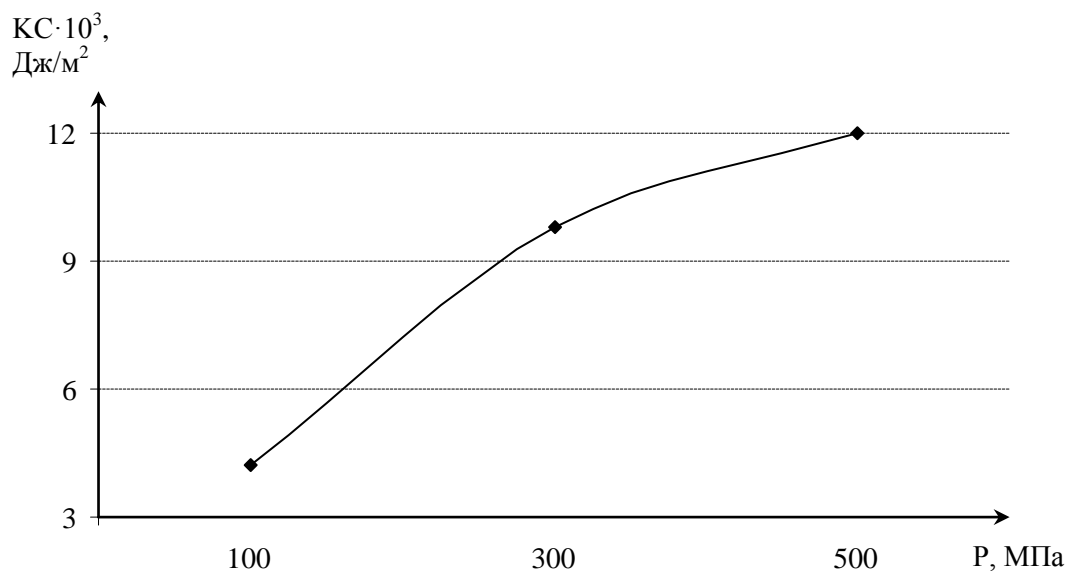
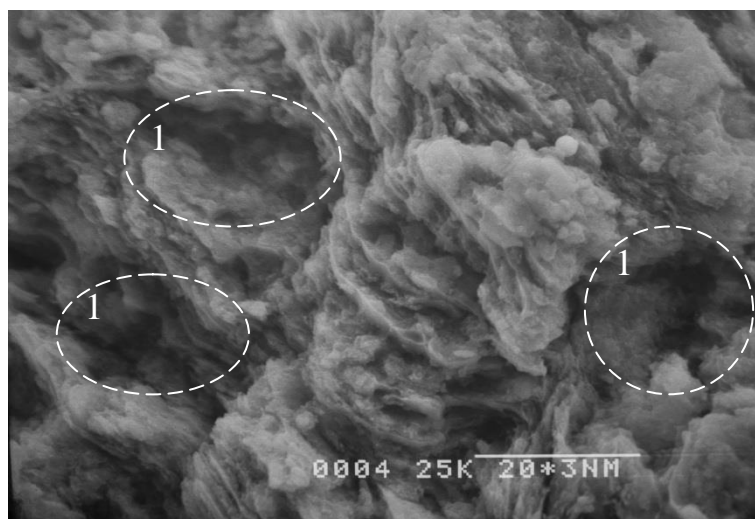
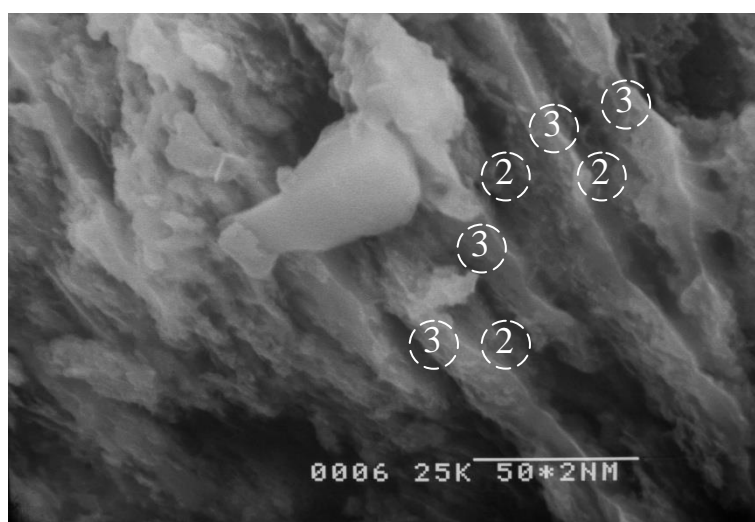


Рис. 4.27. Зависимость прочности при ударном изгибе (КС) от давления прессования (P) P-C образцов.



а



б

Рис. 4.28. Вид поверхности разрушения образца после испытаний на ударный изгиб. а – области вырыва «слоистых пакетов» (1), б – области вырыва чешуйчатых частиц (2) и ступеньки излома этих частиц (3).

Тип материала*	Состав шихты	Плотность ρ , г/см ³	Предел прочности при изгибе $\sigma_{изг.}$, МПа	Предел прочности при диаметральной сжатии $\sigma_{д.сж.}$, МПа	Прочность при ударном изгибе КС, Дж/м ²	Микротвердость по Виккерсу** НВ, МПа	Число твердости по Роквеллу***, HRB
Тип 1	Al + стеарат Na + глицерин	2,40	240	85	$12 \cdot 10^3$	6	33,4
Тип 2	Al + ЖС _{3%}	2,43	320	80	$5 \cdot 10^3$	10,5	22,7
Тип 3	Al + Al ₂ O ₃ ·nH ₂ O	2,45	250	90	$8 \cdot 10^3$	10	25,3

* - условия получения материалов типов 1 – 3 были одинаковыми: давление прессования заготовок – 500 МПа, время изотермической выдержки при реакционном спекании – 60 минут, температура в печном пространстве 600°С,

** - Н_V – среднее арифметическое значение после 10 индентирований,

*** - HRB – среднее арифметическое значение после 5 индентирований.

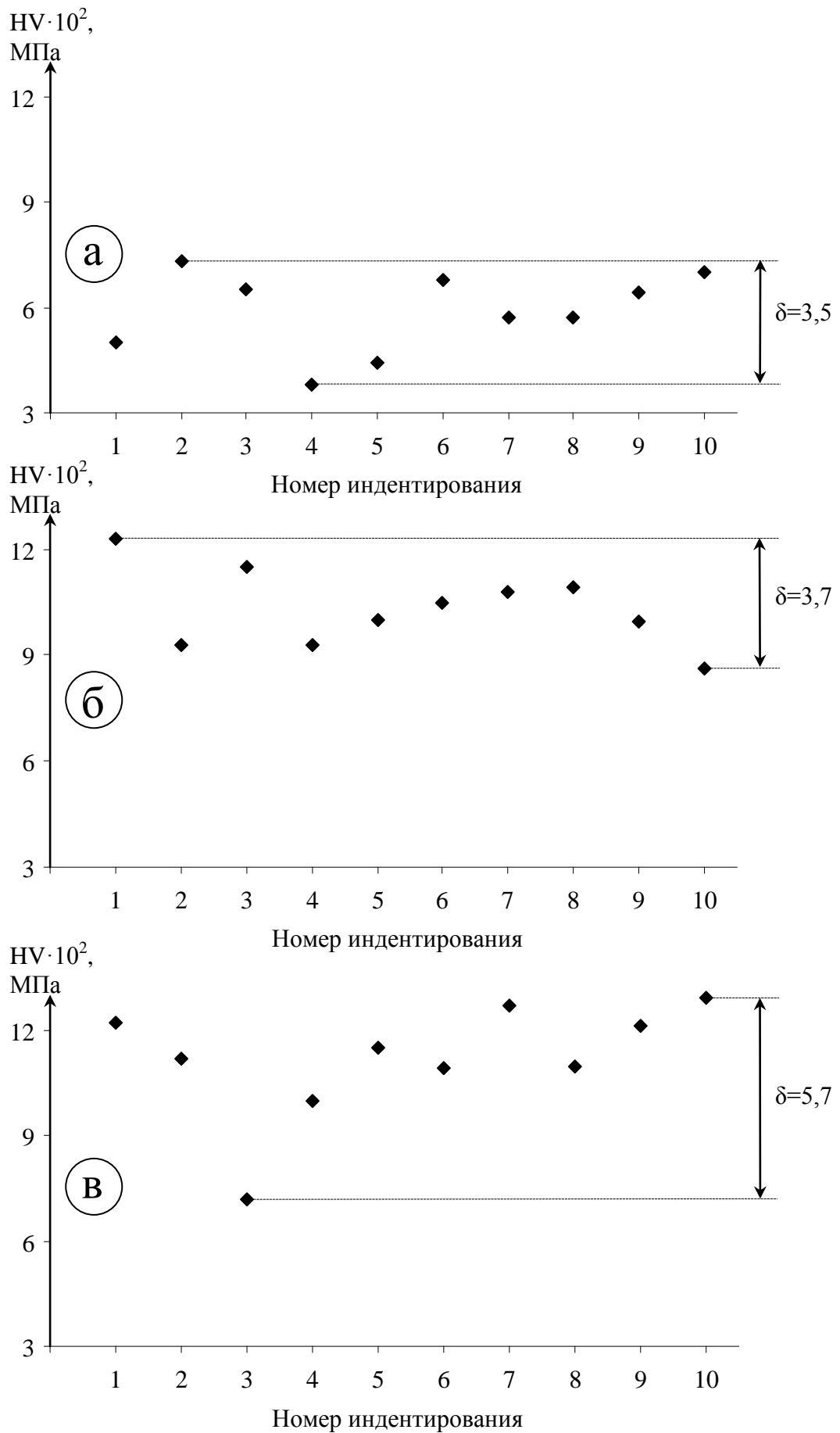


Рис. 4.29. Рассеяние значений микротвердости по Виккерсу при испытании материалов типа 1(а), типа 2 (б) и типа 3 (в) в результате 10 индентирований.

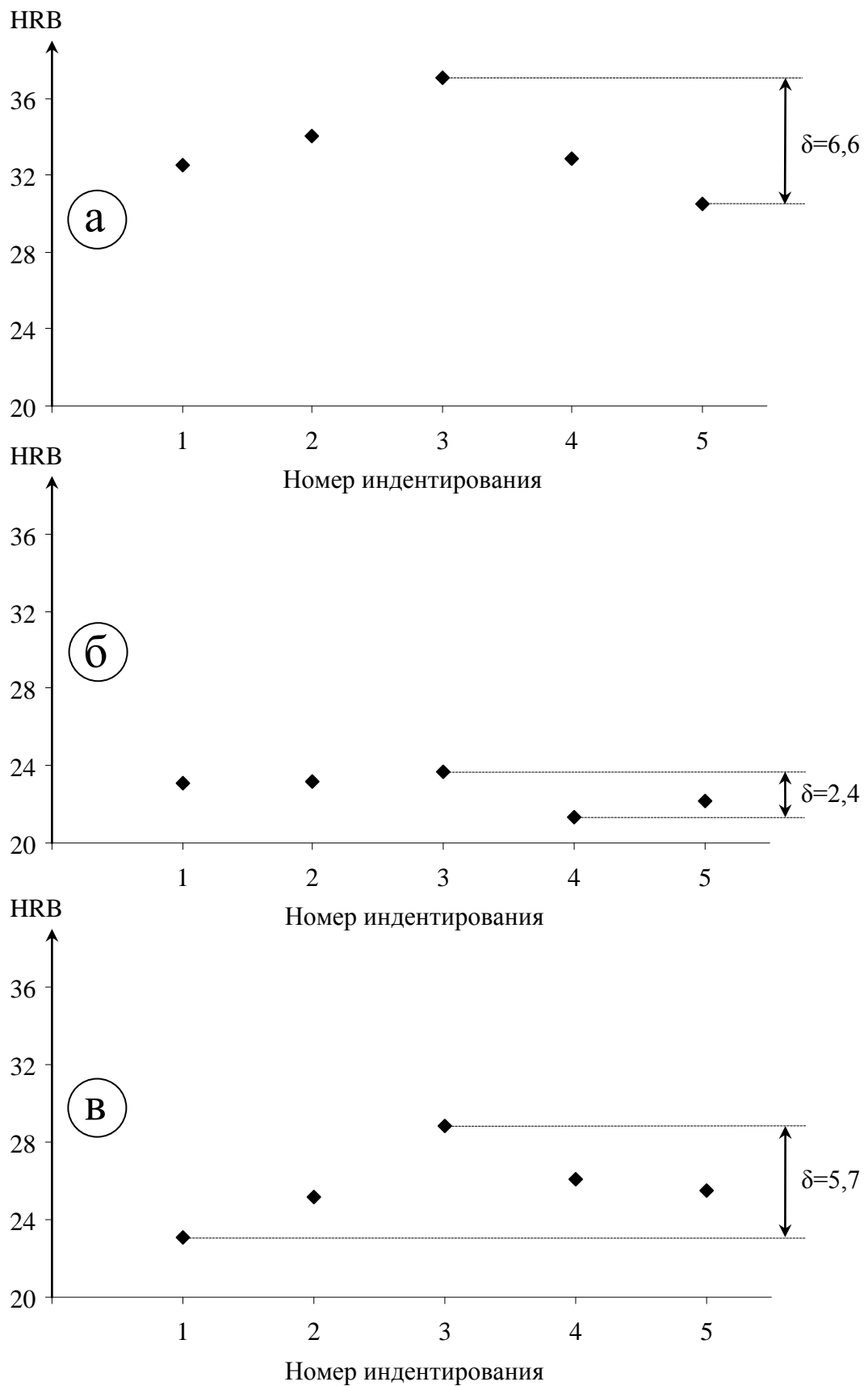


Рис. 4.30. Рассеяние значений числа твердости (по Роквеллу) при испытании материалов типа 1(а), типа 2 (б) и типа 3 (в) в результате 5 индентирований.

Твердость материала Al-Al₂O₃-C. Оно Изучение твердости материала проводилось с целью определения способности поверхностного слоя материала оказывать сопротивление упругой и пластической деформации при контактном воздействии индентора (таблица 4.2).

Самое низкое значение микротвердости по Виккерсу - HV характерно для материала типа 1, что связано с проявлением повышенной пластичности алюминиевой матрицы данного композиционного материала. В этом случае эффект взаимодействия острия внедряемой алмазной пирамидки с твердыми высокодисперсными включениями γ -Al₂O₃ и Si, распределенными в матрице, не проявляется. Тогда как молекулярные слои углерода существенно снижают трение боковой поверхности пирамидки с поверхностью образующегося отпечатка в индентируемом слое материала, способствуя ее наиболее глубокому проникновению. При этом наблюдается минимальное рассеяние значений HV (рис.4.29а) для этого материала ($\delta=3,5$). Этот факт свидетельствует о том, что микротвердость данного композита определяется в основном микротвердостью его матричного компонента.

Для материалов типа 2 и 3 величина δ несколько выше, чем для материала типа 1 (рис. 4.29 б,в) (для материала типа 3 значение δ возрастает до 5,7, вероятно, вследствие чередования попаданий острия индентора в твердые кристаллические включения – продукты, образующиеся при ФГ, и в области чистого матричного компонента).

Материал типа 1 имеет максимальное значение твердости по Роквеллу, что можно объяснить значительным проявлением эффекта упругого последействия после снятия основной нагрузки с шарового индентора. В данном случае сила, выталкивающая индентор, определяется неким интегральным упругим свойством всех элементов структуры, попадающих в область отпечатка (матрицы, высокодисперсных включений, границ раздела «матрица-включение»).

Особенностью поведения данного материала при индентировании является устранение адгезионного взаимодействия стального индентора с алюминиевой матрицей по поверхности их контакта благодаря наличию в матрице угле-

рода как твердой смазки (следует отметить, что поведение материала типа 1 при испытании на твердость по Роквеллу аналогично его поведению при трибологических испытаниях, что будет показано ниже).

Более высокое рассеяние значений HRB (рис. 4.30 а) для материала типа 1 ($\delta=6,6$), по сравнению с материалами типа 2 и 3 (рис. 7.7 б,в), связано, по-видимому, с определенной неравномерностью распределения алюмооксидной фазы в поверхностном слое, синтезируемой в процессе ФГ в материале типа 1.

Трибологические свойства материала Al-Al₂O₃-C. Трибологические свойства исследуемых материалов приведены в таблице 4.3. Материал типа 1 демонстрирует самый малый коэффициент трения (среднее значение – 0,17) и, практически, отсутствие износа, как испытуемого образца, так и контртела.

Это становится возможным благодаря уникальному сочетанию высокой упругости и значительной пластичности поверхностного слоя, работающего в условиях самосмазывания углеродом. Его большая упругость доказывается высоким показателем HRB, а пластичность – малым значением HV (как это показано выше).

Упругость рабочего слоя, содержащего твердую смазку – углерод, предотвращает глубокое внедрение в него контртела и адгезионное взаимодействие пары трения. Это позволяет избежать образования и налипания на поверхность контртела продуктов износа. Его пластичность позволяет обеспечивать релаксацию возникающих контактных напряжений в процессе эксплуатации.

На рис.4.31 показаны виды бороздок износа на материалах трех типов. Видно, что глубина бороздки на материале типа 1 (рис. 4.31 а) сопоставима с шероховатостью его поверхности (налипания продуктов износа на поверхность контр – тела не происходит). Для материалов типа 2 и 3 наблюдаются достаточно широкие и глубокие бороздки (рис. 4.31 б, в), определяющие высокий износ материалов. Он связан, главным образом, с отсутствием твердой смазки в поверхностном слое, содержащем высокотвердые оксидные включения. Наблюдается налипание продуктов износа на поверхность контр – тела.

Тип материала	Состав шихты	Износ контртела	Износ образца, $\cdot 10^{-3} \text{ мм}^3/\text{Н/м}$	Коэффициент трения скольжения				Пробег, циклы/м
				Начальный	Максимальный	Средний	Конечный	
Тип 1	Al + стеарат Na + глицерин	Износа нет	Шероховатость поверхности со- поставима с глу- биной бороздки износа (нет изно- са образца)	0,35	0,35	0,17	0,18	401/20,2
Тип 2	Al + ЖС _{3%}	Налипание продуктов износа	0,87	0,24	0,53	0,23	0,47	402/20,2
Тип 3	Al + Al ₂ O ₃ · nH ₂ O	Налипание продуктов износа	18,70	0,76	0,91	0,51	0,48	401/20,1

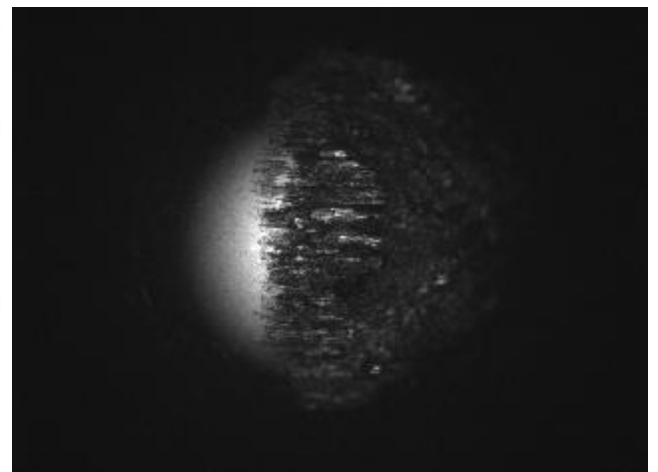
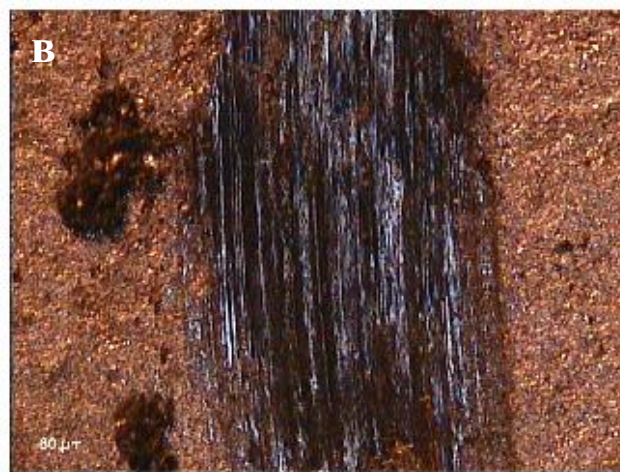
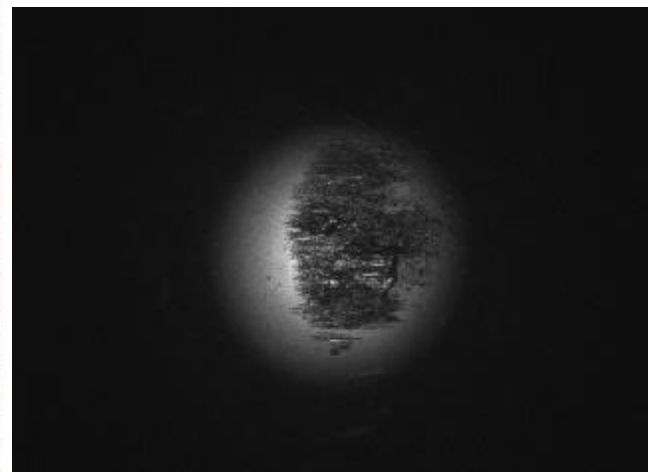
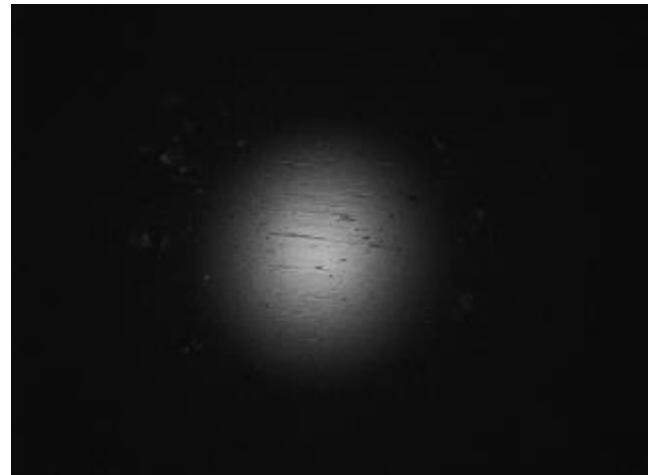
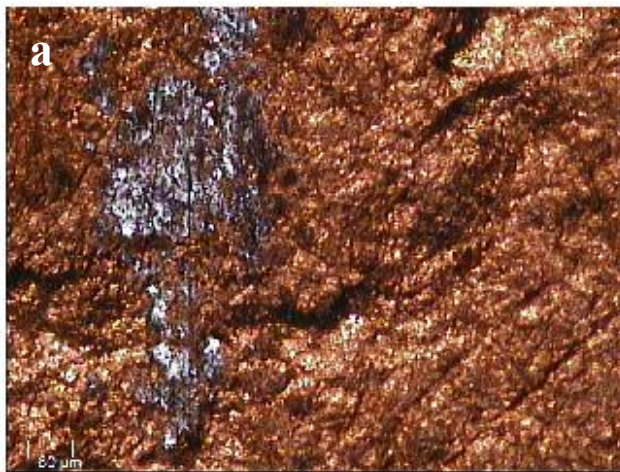


Рис. 4.31. Вид бороздок износа на образцах материала типа 1(а), типа 2 (б), типа 3 (в) и вид поверхности контр - тела – соответственно.

Выводы по главе

1. Экспериментально зафиксировано, что при приложении давления прессования (P) 100 – 500 МПа в объеме сырой заготовки формируется система щелевидных воздушнонаполненных открытых пор микронного сечения, а при P – более 600 МПа происходит подавление этой системы пор с образованием изолированных воздушнонаполненных пор.

2. Экспериментально показано, что РС образцов, отпрессованных при $P = 100 – 500$ МПа, происходит в режиме фильтрационного горения (ФГ) вследствие перепада парциального давления кислорода воздуха внутри образца и снаружи. В образцах, отпрессованных при $P = 600 – 1000$ МПа, ФГ не наблюдалось, а реализовывалось твердофазовое спекание (ТС) вследствие подавления системы сообщающихся воздушнонаполненных щелевидных пор.

3. Зафиксирована резко выраженная анизотропия относительной линейной усадки спекаемых образцов (полученных при $P=100-500$ МПа), связанная со стремлением к сфероидизации чешуйчатых частиц под воздействием сил поверхностного натяжения алюминиевого расплава. При ТС образцов (полученных при $P = 600-1000$ МПа) анизотропии линейной усадки не наблюдалось, а имело место ее монотонное снижение с увеличением P .

4. Показано, что прочность при изгибе образцов, спеченных в режиме ФГ, уступает прочности образцов, полученных ТС – спеканием (100-250 МПа – в первом случае и 300-350 МПа – во втором случае).

5. Методом РФА установлено, что усредненный фазовый состав кермета отличается более высоким содержанием неокисленного Al при повышении давления прессования.

При $P = 100$ МПа зафиксированы следующие кристаллические фаз (% об): Al (61), α - Al_2O_3 (10), γ - Al_2O_3 (20), θ - Al_2O_3 (8), $Al_2O_3 \cdot 3 H_2O$ (1), а при $P = 500$ МПа: Al (70), γ - Al_2O_3 (27), $Al_2O_3 \cdot 3 H_2O$ (3).

6. Методом РЭМ установлено, что присущая Р-С кермету слоистая структура сохраняется после длительной изотермической выдержки (τ) на воздухе (от 6,5 до 1000 часов) при температуре 600°C.

7. Установлено, что после $\tau = 1000$ часов происходило снижение прочности при изгибе образцов с 240 – 250 МПа до 150 – 170 МПа.

8. Экспериментально установлено, что введение СОЖС ($\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) в состав сырых порошковых заготовок выполняет функцию активатора РС, являясь химическим реагентом, участвующим в формировании фазового состава и структуры спеченного материала.

9. Методом РФА зафиксированы кристаллические фазы (Al_2O_3 ; Si; $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$), образующиеся в объеме образца в процессе РС с участием СОЖС.

10. Дифракционным рентгенографическим методом (по уширению дифракционных отражений) установлено, что синтезируемые в процессе РС оксидные фазы и кремний представляют собой наноразмерные морфологические объекты в алюминиевой матрице. Размеры образующихся кристаллов определяются, главным образом, температурно-временными параметрами РС и количеством СОЖС.

11. Показано, что максимальное значение предела прочности при изгибе спеченных образцов, содержащих 3% СОЖС, (320 МПа) было зафиксировано при $\tau=60$ мин, что объясняется формированием дисперсно-упрочненной структуры композита, состоящего из пластичной алюминиевой матрицы с включениями наноразмерных (13 -100 нм) кристаллов оксидов и Si – продуктов реакций.

12. Установлено, что использование шихты, гранулированной путем МО порошка ПАП-2, в значительной степени повышает технологичность процесса получения кермета Al-Al₂O₃ благодаря достаточно высокой насыпной плотности такой шихты (0,75 – 1,25 г/см³).

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

14. Экспериментально установлено снижение механических свойств спеченного материала [$\sigma_{\text{изг}} - 250-170$ МПа, КС $- (7-4,3) \cdot 10^3$ Дж/м², $\sigma_{0.2} - 300-200$ МПа, $\sigma_{\text{д.с.}} - 100-70$ МПа] с увеличением параметра τ_0 от 15 до 180 минут.

15. Предложен технологический подход, позволяющий получать антифрикционный КМ Al-Al₂O₃-C. Методом РФА установлено, что после завершения РС в объеме спеченного материала сохраняется углеродный остаток, а также синтезированы следующие кристаллические фазы (%об): Al (90); γ -Al₂O₃ (7,5), Si (1) и C (1,5). Кремний является продуктом реакции термитного типа: $\text{Al} + \text{SiO}_2 \rightarrow \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Si}$. При этом углеродный остаток равномерно распределен по поверхностям чешуйчатых алюминиевых частиц в виде тонких молекулярных слоев.

16. Зафиксировано, что разработанный антифрикционный материал характеризуется повышенным сопротивлением разрушению при воздействии ударной нагрузки.

17. Установлено, что разработанный материал Al-Al₂O₃-C характеризуется сочетанием высокой упругости и значительной пластичности поверхностного слоя, работающего в условиях самосмазывания углеродом. Его большая упругость доказывается высоким показателем HRB (33,4), а пластичность – малым значением HV(6 МПа).

18. Экспериментально установлено, что разработанный антифрикционный материал Al-Al₂O₃-C, благодаря оптимальному сочетанию упруго-пластичных свойств рабочего поверхностного слоя, демонстрирует весьма малый коэффициент трения (его среднее значение – 0,17 в паре трения «Al-Al₂O₃-C – сталь») и, практически, отсутствие износа, как для испытуемого материала, так и для контртела.

Глава 5. Технологические подходы, используемые для получения Р-С КМ: керметная матрица (Al/Al₂O₃) – наполнитель

Данные технологические подходы будут подробно рассмотрены в следующем разделе 5.1.

Их сущность заключается в приготовлении шихты, в объеме которой равномерно распределен конкретный вид наполнителя, ее прессовании и последующей термообработке на воздухе полученных порошковых заготовок.

При рассмотрении вопроса о том, к какому структурному типу следует относить получаемые КМ, необходимо учесть следующие соображения. Поскольку при прессовании шихты, включающей ПАП-2, происходит укладка чешуйчатых частиц в заготовках по контактирующим сопрягаемым плоскостям, то в результате формируется слоистая структура матрицы получаемых композитов.

С учетом того, что поверхность чешуйчатых частиц пассивирована алюмооксидными пленками, образующую слоистую матрицу можно считать керметной - состава Al/Al₂O₃.

Таким образом, рассматриваемые композиты, по структурному признаку матрицы и ее фазовому составу, можно отнести к слоистым керметам. В случае введения в состав такой матрицы (в качестве наполнителя) каких-либо волокон, такие КМ являются волоконно - армированными (слоистая керметная матрица – армирующее волокно).

5.1. Особенности изготовления КМ, включающих различные типы наполнителей (металлические волокна, дюралевая стружка, стальной трос, зерна электрокорунда, каолиновые волокна, сферолиты γ -Al₂O₃.)

Технологический подход (ТП №1), используемый для получения КМ типа: слоистая керметная матрица Al/Al₂O₃ – дискретные металлические ВЗР - волокна, выбранные из ряда - алюминий (В 95), титан (ВТ 1 – 0), нержавеющая

сталь (12X18H9), отрезки стального троса А2 (7x7) и А4 (1x19), а также ТП №1, в рамках которого рассматривается использование в качестве армирующего элемента дискретной дюралевой (Д16) стружки – отхода металлообработки.

Для изготовления указанных композитов применяли следующую последовательность технологических операций.

Смешивание отожженной на воздухе алюминиевой пудры ПАП-2 (для удаления жировой добавки – стеарина) с дискретными ВЗР – волокнами (или дискретными фрагментами стружки) при добавлении в смесь 5% раствора поливинилового спирта (3% ПВС в пересчете на сухой остаток вещества).

Брикетирование смеси путем ее прессования в стальной пресс-форме под давлением 100 МПа (влажность брикета – 1 – 3%), сушка брикета (80-100°C) до нулевой влажности и выжиг из него ПВС (350°C) на воздухе (при использовании в качестве арматуры отрезков стального троса производили поочередную укладку слоев шихты «ПАП-2 + ПВС» и однонаправлено уложенных отрезков стального троса - 5-6 чередующихся слоев, после чего производили брикетирование).

Установка брикета (после выжига ВПС) в стальную пресс-форму с последующим приложением к нему давления 700 МПа и РС в режиме ФГ на воздухе полученных заготовок (температура в муфельной печи - $T_{п}$, при которой инициируется зажигание поверхности заготовки – 600°C, время выдержки – τ , при $T_{п}$ - 5 минут).

В данной технологии раствор ПВС выполняет функцию клеящей добавки, обеспечивающей прилипание частиц ПАП-2 к поверхности армирующих элементов. Приложение к брикету достаточно высокого давления прессования обеспечивало преимущественное устранение в нем системы открытых воздухонаполненных сообщающихся пор, что позволяло снизить яркостную температуру ($T_{я}$) заготовки при протекании ФГ до 700°C. Невысокая температура ФГ и малая его продолжительность исключали разупрочнение армирующих элементов вследствие окисления.

Технологический подход (ТП №2), используемый для получения абразивного композиционного материала: слоистая керметная матрица: Al/Al₂O₃ – зерна электрокорунда фракции 0,08 – 0,1 мм.

Отожженную на воздухе алюминиевую пудру ПАП-2 (без стеарина) смешивали с зернистым порошком электрокорунда фракции 0,08 – 0,1 мм, взятым в количестве 10 % об в расчете на объем смеси. В смесь вводили 5% раствор поливинилового спирта (3% ПВС в пересчете на сухой остаток вещества). Далее применяли способ «брикетирования», технологические параметры которого совпадают с ТП №1. Прессование брикета проводили под давлением 500 МПа. Полученную заготовку подвергали РС в режиме ФГ на воздухе ($T_{п.} = 550^{\circ}\text{C}$, $\tau = 10$ минут, $T_{я} = 1000^{\circ}\text{C}$).

Технологический подход (ТП №3), используемый для получения волокнистой теплоизоляции путем РС в режиме ФГ заготовок из композитной порошковой смеси - ПАП-2 – каолиновые волокна.

Каолиновые (алюмосиликатные) волокна, часто называемые каолиновой ватой, помещали в емкость, содержащей заданный объем 1% водного раствора ПВС, производя перемешивание пропеллерной мешалкой до получения устойчивой суспензии.

Затем в суспензию вводили 10-30% об отоженной на воздухе пудры ПАП-2 (без стеарина) при непрерывном перемешивании, добиваясь равномерного распределения ее частиц в смеси с каолиновыми волокнами.

Далее суспендированную смесь подвергали вакуумному формованию на воронке Бюхнера путем откачки дисперсионной среды (1% раствора ПВС) при разряжении – 1 атм. После этого влажную композитную порошковую смесь (Al/Al₂O₃ – каолиновые волокна) уплотняли в пресс-форме, прикладывая давление 0,25 МПа, высушивали и термообработывали на воздухе (200 - 250°C) для выжигания ПВС.

Полученную заготовку нагревали на воздухе до 500°C, инициируя ее зажигание и последующее РС в режиме ФГ ($T_{п.} = 500^{\circ}\text{C}$, $T_{я} = 1200^{\circ}\text{C}$).

После завершения ФГ, наблюдавшегося в течение 5 минут, продолжали нагрев заготовки до температуры 1500°C с последующей изотермической выдержкой - 1 час, обеспечивая полное окисление металлического компонента спекаемого изделия.

Технологический подход (ТП №4), используемый для получения высокопористой термостойкой алюмооксидной керамики путем РС в режиме ФГ заготовок из композитной порошковой смеси - ПАП-2 – сферолиты технического глинозема.

В данной технологии использовали технический глинозем марки Г – 00, частицы которого имеют сферолитное строение.

С целью обеспечения модификационного перехода $\gamma - \text{Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \alpha - \text{Al}_2\text{O}_3$, сопровождающегося уменьшением объема на 14,3%, исходный порошок глинозема Г – 00 предварительно нагревали на воздухе до температуры 1350°C с изотермической выдержкой – 1 час.

Для приготовления шихты к сферолитам добавляли отожженную на воздухе пудру ПАП-2 (30 – 70% об), лишенную стеарина, и проводили сухое смешивание, после чего к смеси добавляли заданный объем 5% водного раствора ПВС (3% ПВС в пересчете на сухой остаток вещества).

Полученную шихту высушивали, засыпали в пресс-форму и прикладывали давление 200 МПа.

Изготовленную прессовку термообрабатывали на воздухе при температуре 350°C до полного выжигания ПВС, затем продолжали нагрев до температуры 500°C, инициируя ее зажигание и последующее РС в режиме ФГ ($T_{\text{п}} = 500^\circ\text{C}$, $T_{\text{я}} = 1200^\circ\text{C}$).

После завершения ФГ, продолжительность которого возрастала в пределах от 5 до 15 минут с увеличением объемной доли алюминиевой пудры, продолжали нагрев изделия (аналогично ТП №3) до температуры 1500°C с изотермической выдержкой в течение 1 часа, обеспечивая полное окисление металлического компонента спекаемого изделия.

5.2. Физико-механические свойства и особенности структуры КМ типа: керметная матрица Al/Al_2O_3 – металлические волокна, дюралевая стружка, стальной трос.

Технологический подход №1. Использование в качестве арматуры металлических ВЗР – волокон и дюралевой стружки. Установлено, что существует оптимальное наполнение слоистой керметной матрицы Al/Al_2O_3 стальными ВЗР - волокнами, соответствующее 10% об, при котором обеспечивается их регулярное распределение, характеризующееся наличием непрерывных матричных прослоек между соседними волокнами. При этом достигаются максимальные значения плотности и механических свойств композита (рис. 5.1).

При увеличении объемной доли стальных волокон (V) более 10 % об, наблюдаются перехлесты между волокнами с образованием из них скоплений, неразделенных промежуточной матричной фазой.

На этапе получения сырой заготовки, после снятия давления прессования, наличие таких скоплений приводило к проявлению эффекта послеупругого действия, сопровождающегося увеличением объема образца и снижением его плотности. В то же время, они являются концентраторами напряжений, на которых инициируется разрушение, что объясняет падение механических свойств при возрастании V более 10 % об.

В случае использования в качестве арматуры алюминиевых и титановых ВЗР - волокон, а также дискретной дюралевой стружки, максимальное наполнение матрицы указанными элементами, при котором между ними отсутствовали перехлесты, достигалось при $V = 20\%$ об.

Это объясняется их большей пластичностью (по сравнению со стальными волокнами) и, как следствие, более высокой способностью к регулярной укладке при более тонких непрерывных матричных прослойках между соседними элементами (для сравнения: жесткие стальные волокна, при $V > 10\%$ об, прорезали матричные прослойки с образованием перехлестов).

Далее рассматриваются физико-механические свойства композитов, содержащих оптимальное количество армирующих элементов в слоистой керметной матрице (рис. 5.2) с оксидным типом связи по границе раздела «матрица – арматура».

Можно видеть, что использование алюминиевых ВЗР - волокон не обеспечивало эффекта армирования: наблюдается снижение трещиностойкости и ударной вязкости композита по сравнению с этими характеристиками для матричного материала.

По-видимому, разупрочнение данного композита можно объяснить высокой активностью алюминиевых ВЗР – волокон по отношению к окислителю – кислороду атмосферного воздуха. Поэтому в процессе РС в режиме ФГ может наблюдаться интенсивный синтез алюмооксидной фазы на поверхности волокон и по границе раздела «волокно – матрица». В результате, при нагружении наблюдается поперечный излом армирующих волокон с образованием характерной ямочной структурой (3) на его поверхности (рис. 5.3).

Несмотря на то, что такая ямочная структура является признаком вязкого излома [120], проявления значительной пластической деформации, как высокоэнергетического механизма разрушения, не наблюдалось вследствие существенного охрупчивания поверхности волокон.

Введение в керметную слоистую матрицу дискретной дюралевой стружки позволило несколько повысить показатели механических свойств (K_{1c} и K_{CU}) благодаря более плотной, литой структуре используемых армирующих элементов (рис. 5.4), в большей степени инертных по отношению к окислителю (по сравнению с алюминиевыми ВЗР – волокнами). Наличие канавок (4) на вязком изломе стружки свидетельствует о затратах энергии пластической деформации, препятствующей развитию разрушения.

Максимальный эффект армирования слоистой керметной матрицы достигался при использовании титановых ВЗР - волокон благодаря возможности реализации сразу нескольких энергетических механизмов разрушения (рис. 5.5). Они связаны с затратами энергии распространяющейся трещины на процесс рассло-

ения (3) по границе раздела «волокно – матрица» (вскрытие границ), на преодоление сил трения для выдергивания волокон из матрицы, на их удлинение с образованием шейки (4) вследствие значительной пластической деформации и на образование вязкого поперечного излома волокон с образованием ямочной структуры (5).

Армирование слоистой керметной матрицы стальными ВЗР – волокнами также обеспечивало заметный эффект увеличения параметров K_{Ic} и КСУ, однако он был ниже, чем при использовании титановых волокон. Это объясняется тем, что при разрушении композита Al/Al₂O₃ – сталь наблюдаются преимущественно только 2 энергоемких механизма разрушения (рис. 5.6): вскрытие границ (3) и выдергивание волокон из матрицы (4).

Следует отметить, что применение всех указанных выше типов армирующих элементов позволило получить достаточно легкие композиционные материалы (с невысокой плотностью - 2,30 – 2,85 г/см³) со средними показателями механических свойств ($\sigma_{изг} = 180 - 250$ МПа; $K_{Ic} = 7,5 - 15$ МПа · м^{1/2}; КСУ = 18 · 10³ - 35 · 10³ Дж/м²). Перспектива данного технологического подхода может быть связана с использованием высоко модульных металлических непрерывных волокон и их направленной укладкой в объеме матрицы. Это в значительной степени достигается при использовании в качестве арматуры отрезков стального троса, что будет показано ниже.

Использование в качестве арматуры отрезков стального троса. При получении армированных тросом образцов использовали 2 схемы его укладки, обеспечивающие его малое содержание (8 % об) и максимально возможное содержание (20% об) (рис. 5.7), превышение которого недопустимо, поскольку приводило к перехлестам тросов после приложения давления прессования.

Разработка таких материалов, по нашему мнению, перспективна с целью получения легких и ударопрочных изделий.

Следует отметить, что однократный удар ножом маятникового копра с энергией 4 Дж не приводил к разрушению испытуемых образцов с максималь-

ным наполнением арматуры, как при использовании троса А4 (1x19), так и троса А2 (7x7).

Однако после многократных последовательных ударов наблюдается различное сопротивление образцов ударной нагрузке и их характер разрушения в зависимости от типа плетения троса и химического состава стали (рис. 5.8). Армирование тросом А4 (1x19) обеспечивало более высокую ударопрочность образцов, чем при армировании тросом А2 (7x7), в силу более высоких прочности и модуля упругости троса А4 (1x19).

Разрушение образцов, армированных тросом А4 (1x19), лимитируется процессом расслоения по границе «матрица – арматура» и дроблением матрицы на осколочные фрагменты, при этом разрушения отрезков троса не наблюдалось.

В образцах, содержащих трос А2 (7x7), наблюдалось усталостное разрушение вследствие нормального разрыва проволок троса с образованием характерной ямочной структуры (3) на их изломе [120].

При статическом испытании образцов, армированных (20 % об) обоими видами тросов, различия по показателям их прочностных свойств не наблюдалось: $\sigma_{изг} = 250-300$ МПа при плотности 2,8-3,0 г/см³. При этом их разрушение инициировалось путем зарождения и развития трещины в матричной прослойке между слоями троса. После достижения границы раздела «трос-матрица» развитие трещины останавливалось.

Особенности разрушения при статическом нагружении образца, армированного тросом А4 (1x19) (8 % об), иллюстрируются диаграммой его деформирования при изгибе в координатах «нагрузка-прогиб» (рис.5.9 а), зарегистрированной для расчета удельной эффективной работы разрушения – γ_F (таблица 5.1).

На диаграмме деформирования фиксируются скачки нагрузки ($P_1-P_2 \dots P_{10}$) после начала разрушения образца. Это свидетельствует о дискретном, замедленном характере его разрушения. Падение нагрузки $P_1 - P_2$ соответствует

моменту разрыва троса, в теле которого находилась вершина надреза - концентратора напряжений (рис. 5.10).

После этого фронт трещины останавливается у границы раздела «матрица – трос» и для ее «вскрытия», по механизму расслоения, требуется приращение нагрузки (участки P_2-P_3 ; P_4-P_5 ; P_6-P_7) (по границе раздела реализуется оксидный тип связи [98]).

Участки падения нагрузки на диаграмме деформирования (P_3-P_4 ; P_5-P_6 ; P_7-P_8) соответствуют продвижению фронта трещины, снижающего величину «живого сечения» нагружаемого образца и, соответственно его несущую способность.

Горизонтальные участки на диаграмме деформирования характеризуют сопротивление разрушению за счет затрат энергии на преодоление сил трения по границе раздела «матрица-трос» при вытягивании отрезков троса из матрицы под действием сдвиговых напряжений.

При этом замечено, что имеет место перекрытие армирующим тросом берегов трещины в течение всего процесса деформирования и также, по его завершению: образующиеся две части образца прочно связаны отрезками троса (рис. 5.9 б). Таким образом, описанный процесс разрушения при статическом нагружении характеризуется высокой энергоемкостью.

Испытание данного образца, армированного тросом А4 (1x19) (8 % об), на маятниковом копре с энергией 50 Дж, демонстрирует остановку маятника после соударения ножа с образцом. Но при этом наблюдается дробление матрицы на осколки, удерживаемые отрезками троса. Рассчитанный показатель ударной вязкости КСУ для этого образца (таблица 5.1) рассматривается нами, как КСУ – не менее 10^5 Дж/м².

Из результатов, приведенных в таблице 5.1, видно, что разработанный КМ при весьма малой плотности (в 1,8 раза меньшей плотности титанового сплава) обладает сопоставимой с титановым сплавом ударной вязкостью и удельной эффективной работой разрушения. Это делает перспективным продолжение исследований в области технологии рассматриваемого К.М.

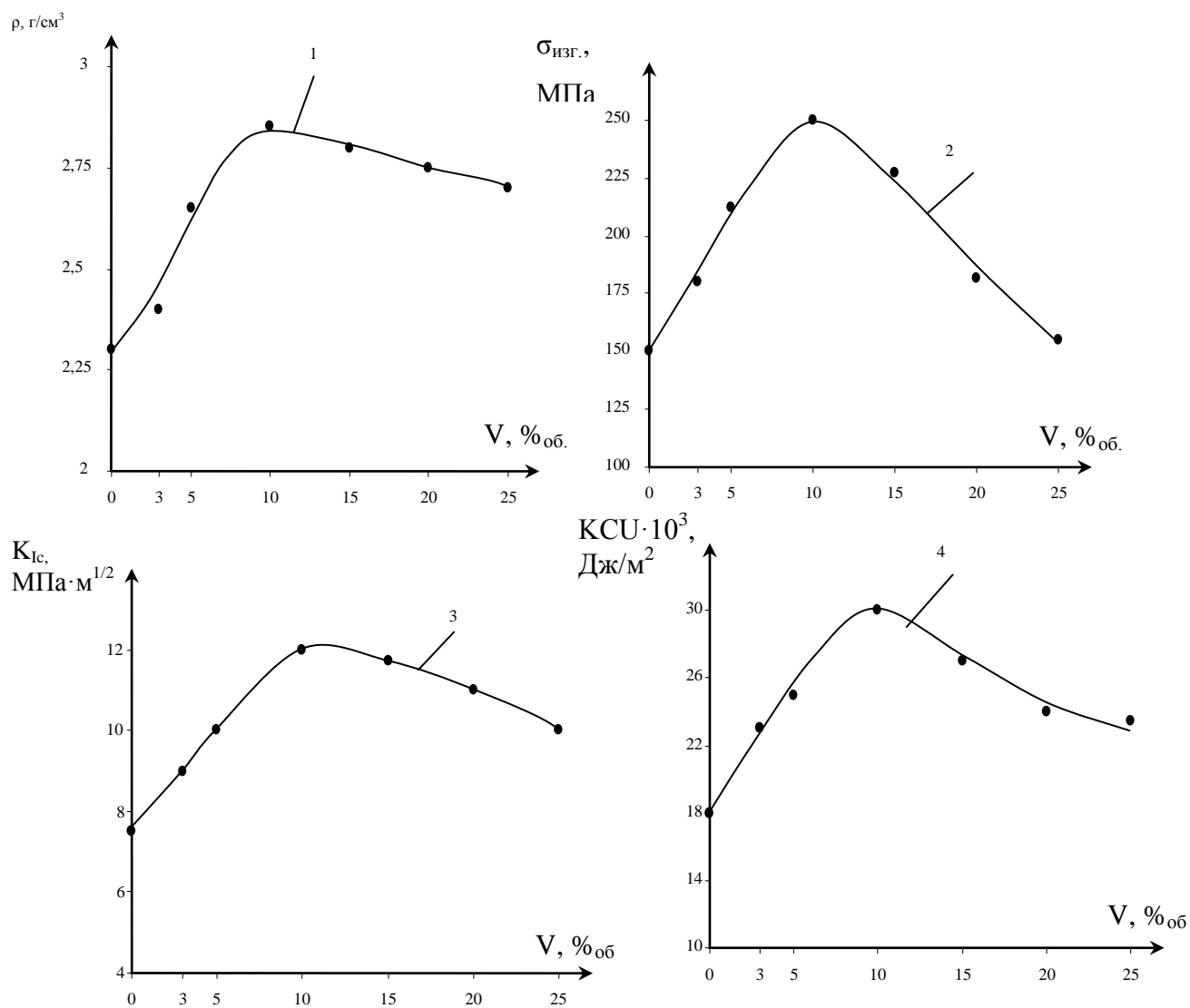


Рис. 5.1. 8.1. Зависимость физико-механических свойств композита Al/Al₂O₃ (матрица) – стальное ВЗР - волокно от объемной доли волокон (V).

- 1 – плотность, $\rho = f(V)$;
- 2 – прочность при изгибе, $\sigma_{\text{изг}} = f(V)$;
- 3 – трещиностойкость, $K_{Ic} = f(V)$;
- 4 – ударная вязкость, $KCU = f(V)$.

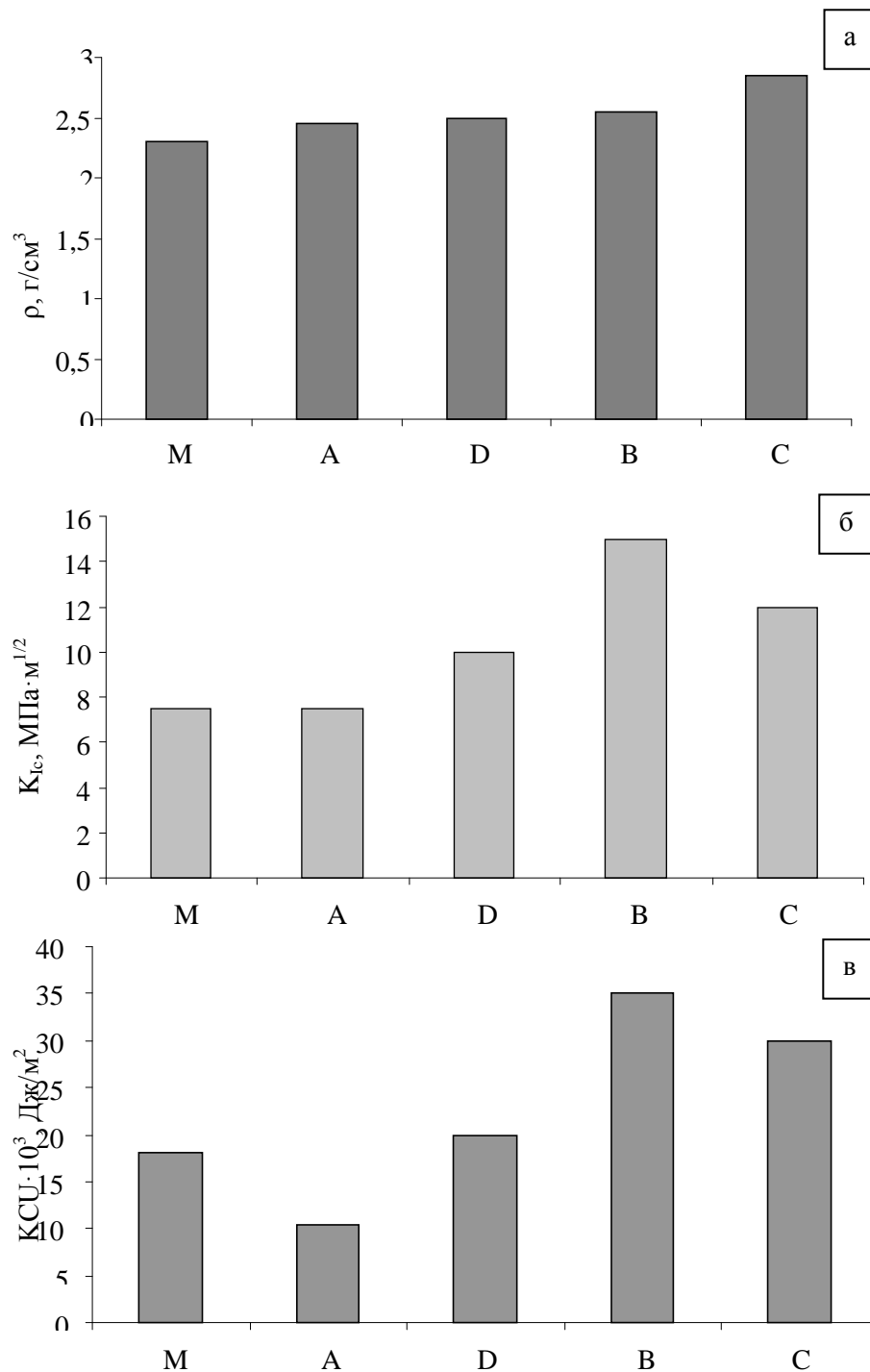


Рис. 5.2. 8.2. Показатели физико-механических свойств композиционных материалов; а – в - показатели плотности, трещиностойкости и ударной вязкости – соответственно.

М – материал матрицы - Al/Al₂O₃; (давление прессования - 700 МПа);

А – Al/Al₂O₃ (матрица) – Al ВЗР волокно – 20%об.;

Д – Al/Al₂O₃ (матрица) – Д16 (стружка) – 20%об.;

В – Al/Al₂O₃ (матрица) – Ti ВЗР волокно – 20%об.;

С – Al/Al₂O₃ (матрица) – сталь ВЗР волокно – 10об.%;

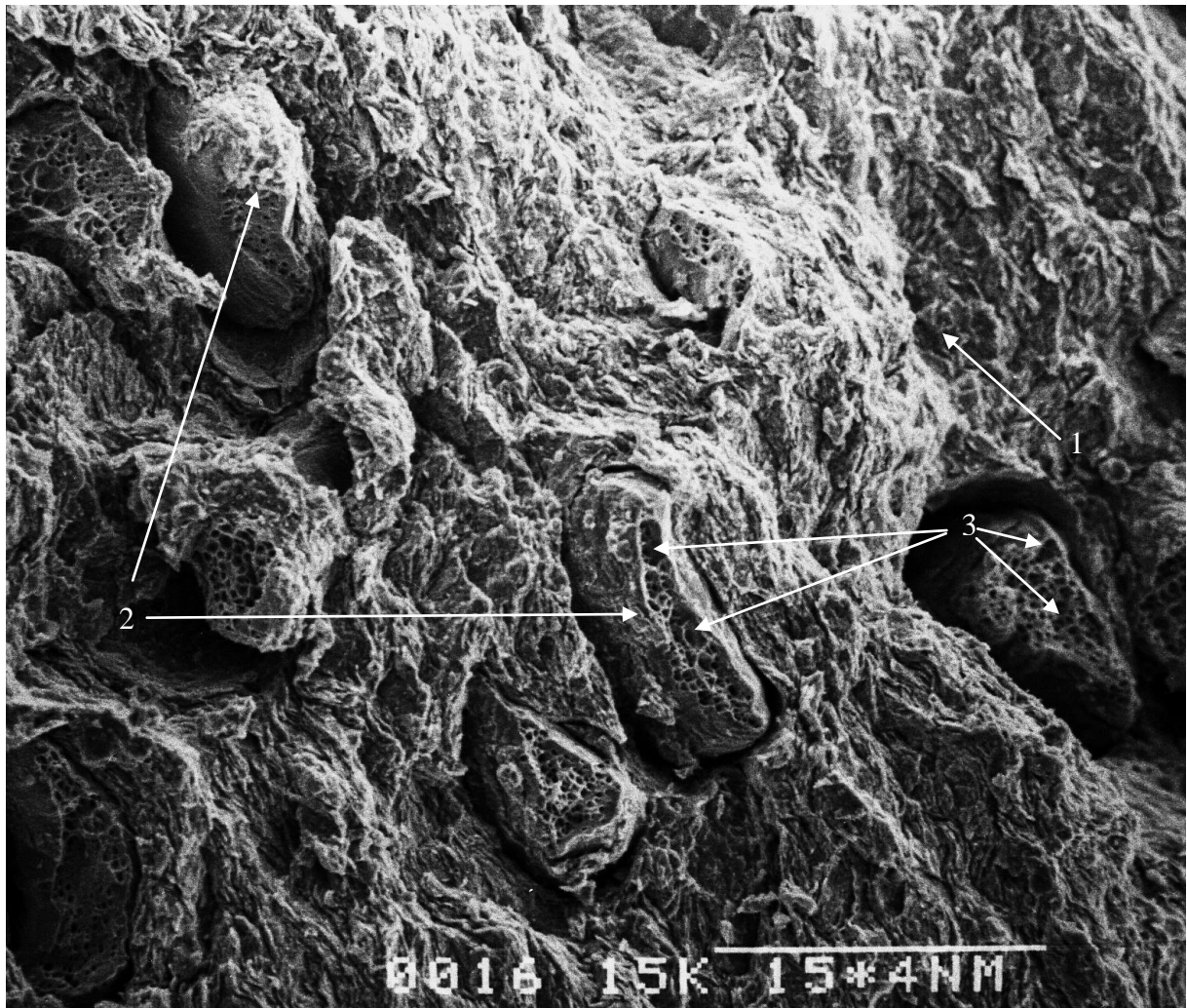


Рис. 5.3. 8.3. Вид поверхности излома композита Al/Al₂O₃ (матрица) – Al ВЗР волокно – 20 об.% после испытания на ударную вязкость; длина линии-метки 150 мкм.

- 1 – слоистая керметная матрица Al/Al₂O₃;
- 2 – алюминиевое волокно;
- 3 – ямочная структура на изломе алюминиевого волокна.

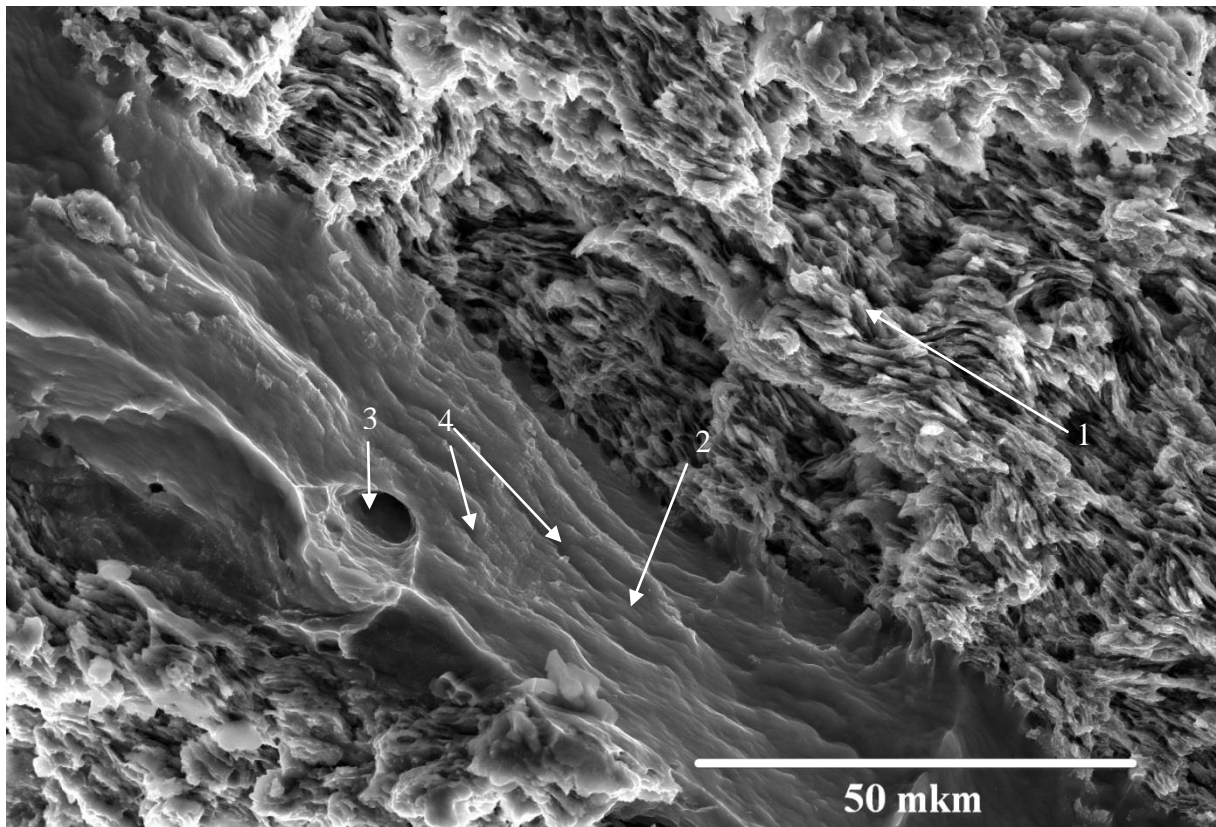


Рис. 5.4. 8.4. Вид поверхности излома композита Al/Al₂O₃ (матрица) – Д16 (стружка - 20%об) после испытания на ударную вязкость; длина линии-метки 50 мкм.

- 1 – слоистая керметная матрица Al/Al₂O₃;
- 2 – фрагмент дискретной стружки Д16;
- 3 – пора;
- 4 – канавки на изломе стружки Д16.

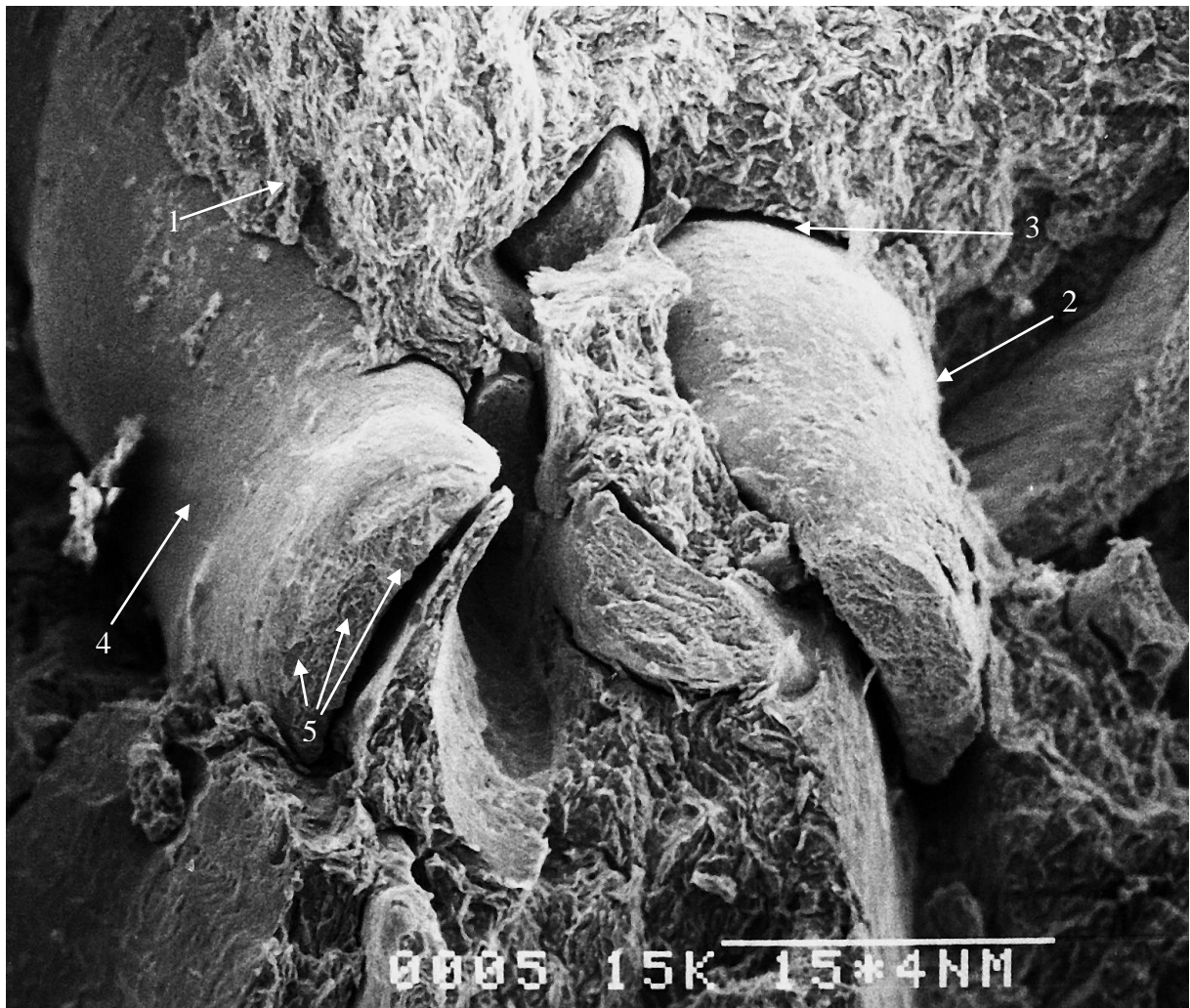


Рис. 5.5. 8.5. Вид поверхности излома композита Al/Al_2O_3 (матрица) – Ti ВЗР волокно - 20%об после испытания на ударную вязкость; длина линии-метки 150 мкм.

- 1 – слоистая керметная матрица;
- 2 – титановое волокно;
- 3 – область расслоения по границе раздела матрица-волокно;
- 4 – шейка на титановом волокне;
- 5 – ямочная структура на изломе титанового волокна.

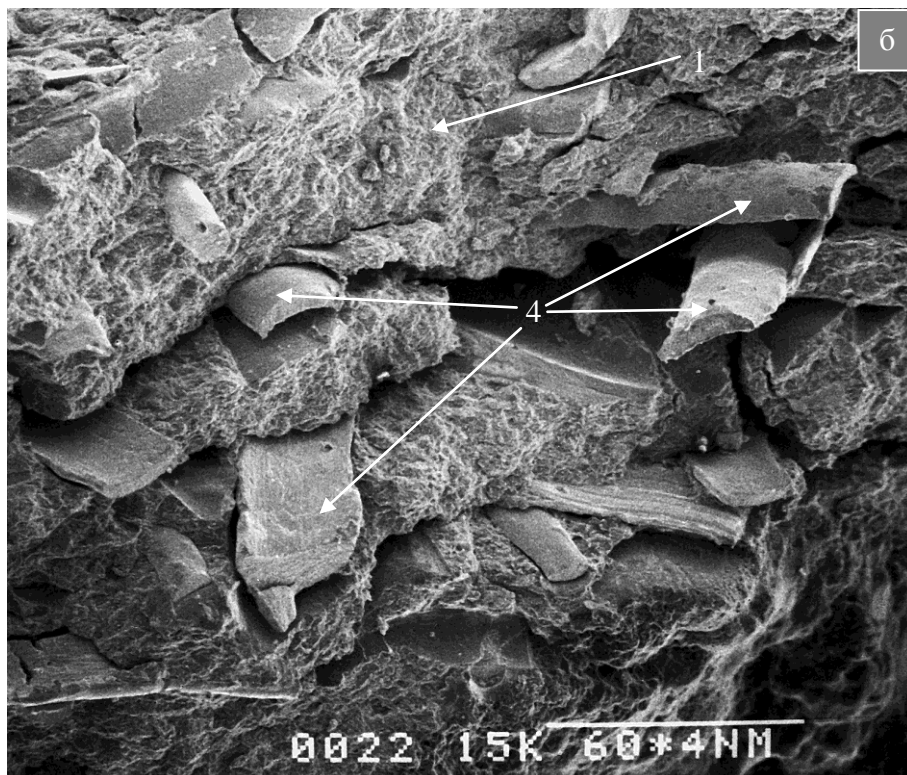
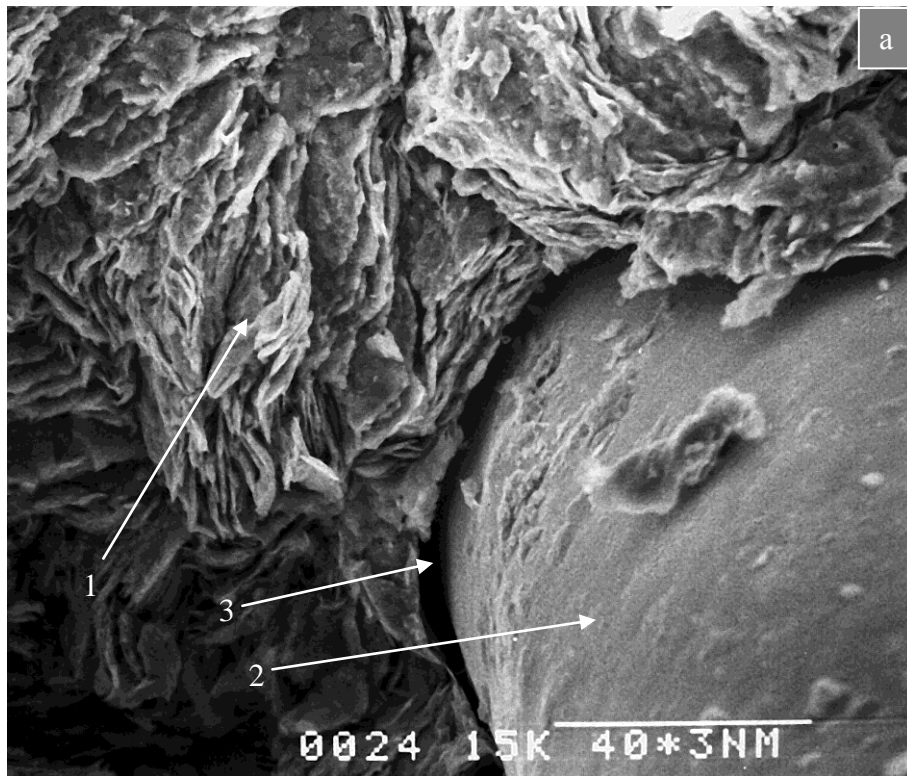


Рис. 5.6. 8.6. Вид поверхности излома композита Al/Al₂O₃ (матрица) – сталь - ВЗР волокно – 10 об.%. после испытания на ударную вязкость; ба – длина линии-метки 40 мкм, бб – длина линии-метки 600 мкм.

- 1 – слоистая керметная матрица Al/Al₂O₃;
- 2 – стальное волокно;
- 3 – область расслоения по границе раздела матрица – волокно;
- 4 – стальные волокна, выдернутые из матрицы.

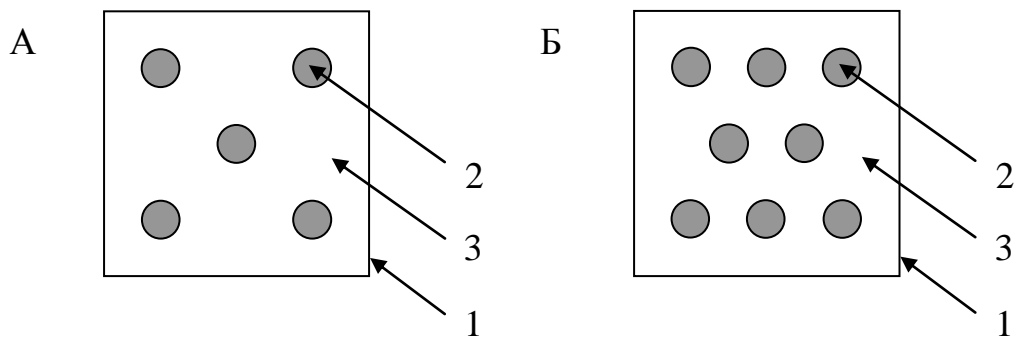


Рис. 5.7. 8.7. Схематическое изображение фрагмента укладки стального троса в объеме формируемой сырой заготовки (один фрагмент укладки содержит 3 слоя троса и 4 слоя шихты матричного состава). Объемная доля троса при различных схемах его укладки: А – 8 % об, Б – 20 % об.

1 – сечение формируемой сырой заготовки длиной 55 мм; 2 – однонаправленно уложенные отрезки стального троса длиной 55 мм; 3 – шихта матричного состава Al/Al₂O₃.

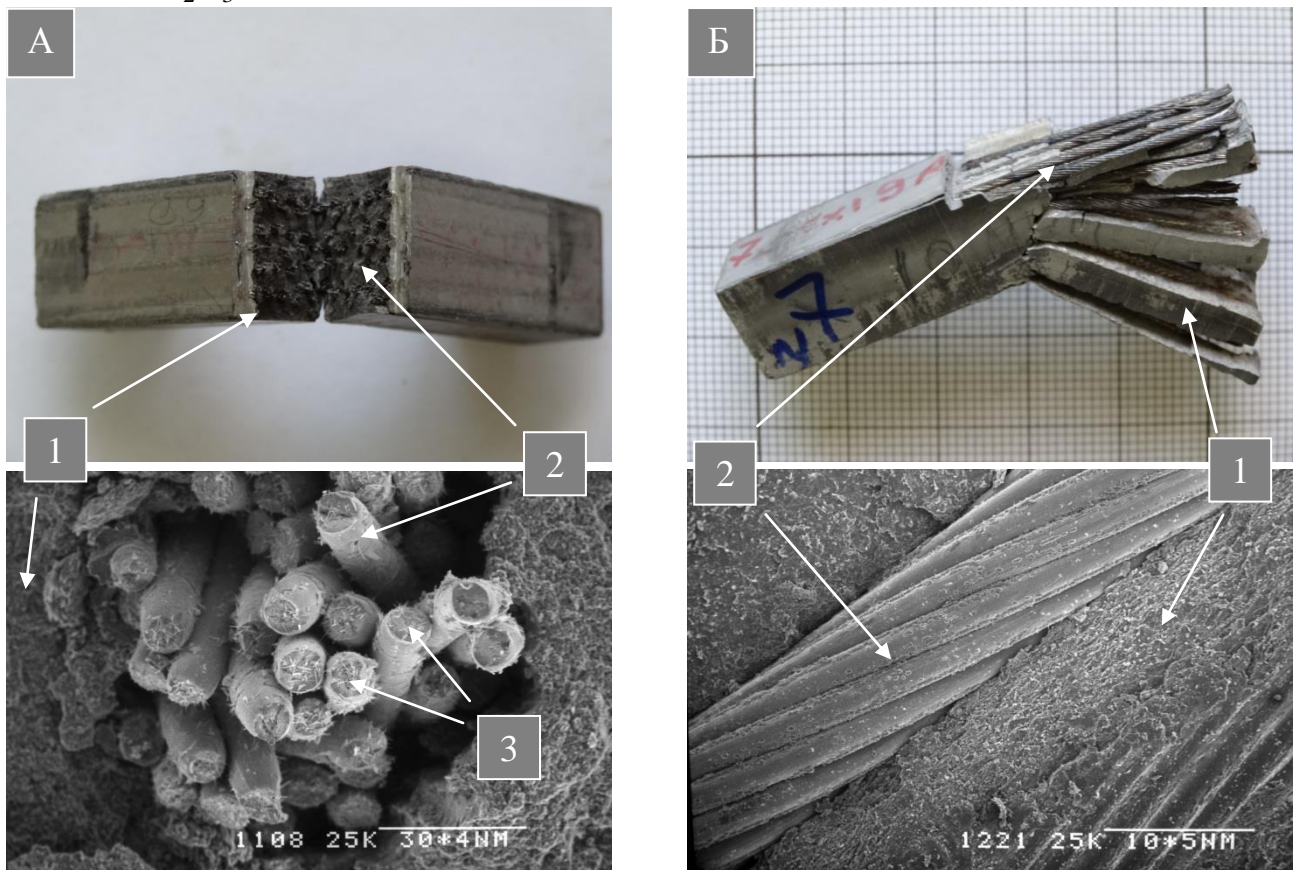


Рис. 5.8. 8.8. Вид поверхности разрушения спеченных образцов Al/Al₂O₃(матрица) – стальной трос - 20 % об после многократного (N) приложения ударной нагрузки (энергия маятника 4 Дж).

А: 1 – матрица; 2 – стальной трос А2 (7х7), N=20; 3 – ямочная структура на изломе проволок стального троса; длина линии-метки 0,3 мм;

Б: 1 – матрица, 2 – трос А4 (1х19), N=95; длина линии-метки 1,0 мм.

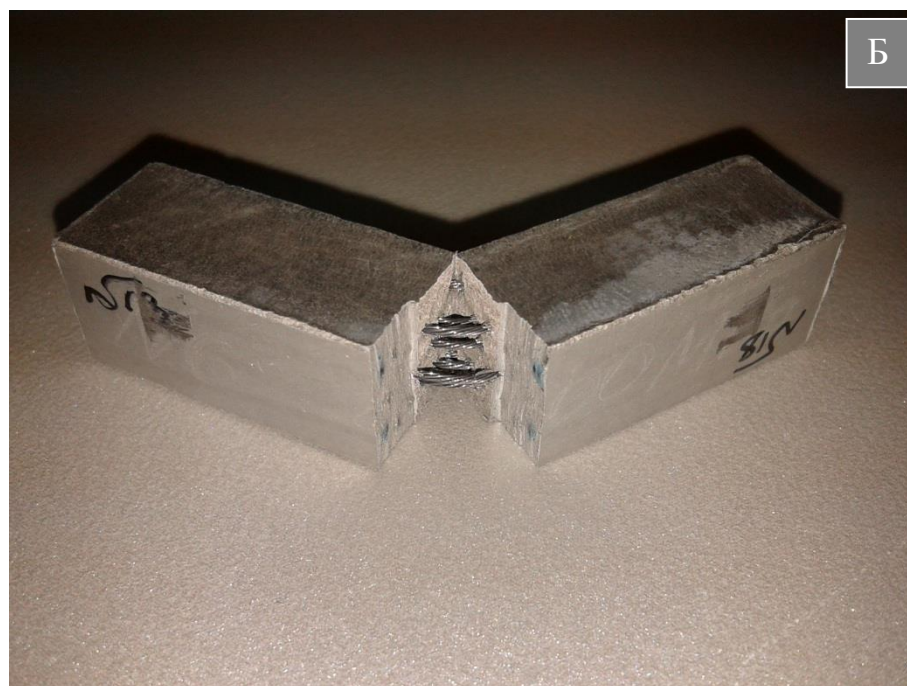
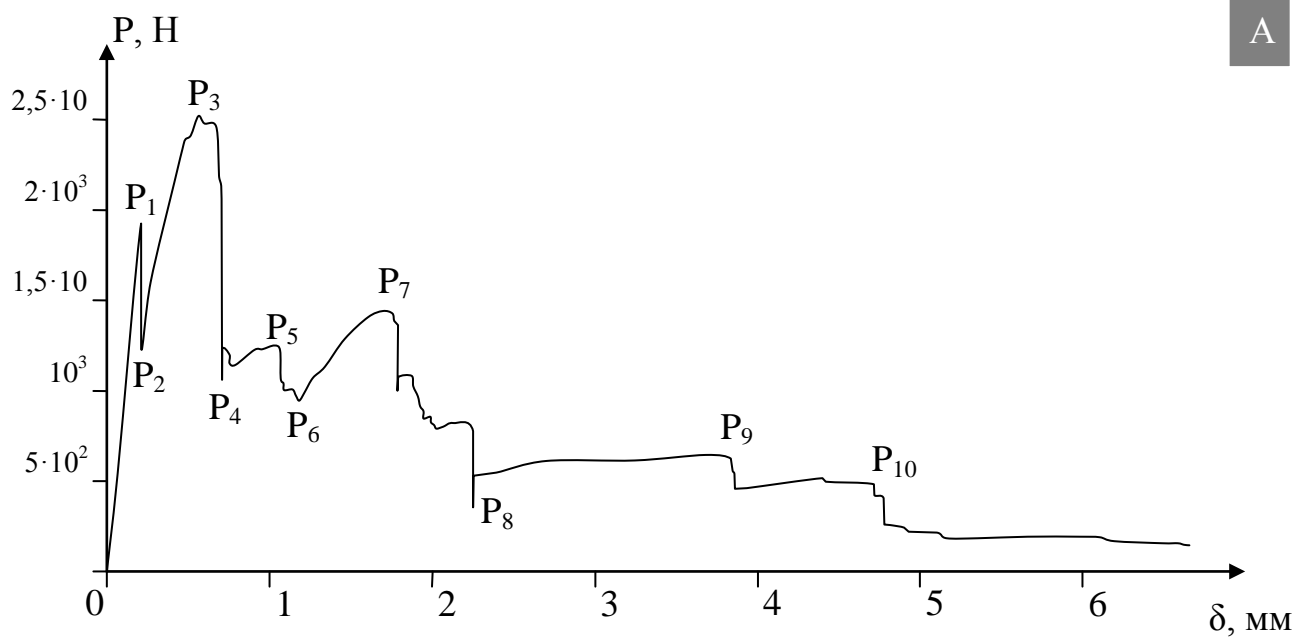


Рис. 5.9. 8.9. А – вид диаграммы деформирования (нагрузка, P – прогиб, δ) сосредоточенной нагрузкой надрезанного на 0,5 высоты призматического образца Al/Al_2O_3 (матрица) – трос А4 (1x19) – 8% об.;
 Б – вид образца после испытания.

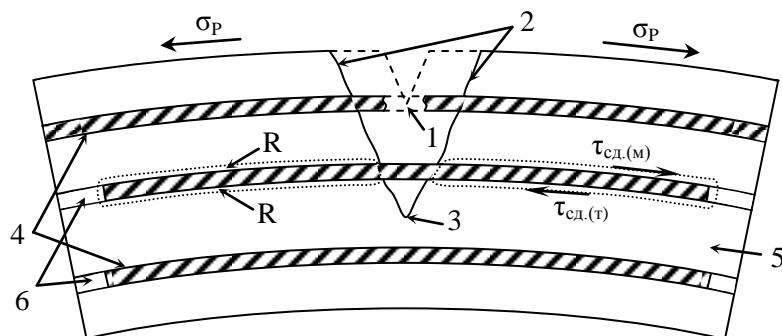


Рис. 5.10. 8.10. Схематическое изображение разрушения КМ Al/Al₂O₃(матрица) – трос А4 (1x19) – 8% об при статическом приложении нагрузки. 1 – вершина надреза в нагружаемом образце; 2 – берега развивающейся трещины; 3 – вершина трещины; 4 – стальной трос А4 (1x19); 5 – матрица Al/Al₂O₃; 6 – полости от залегания троса; $\tau_{сд.(м)}$ и $\tau_{сд.(т)}$ – сдвиговые напряжения по границе раздела «матрица-трос»; R – области расслоения по границе «матрица-трос»; σ_p – растягивающие напряжения, примененные к берегам трещины.

Характеристики разрушения различных материалов

Таблица 5.1

Материал	Плотность ρ , г/см ³	Ударная вязкость КСУ, Дж/м ²	Коэффициент трещиностойкости K_{Ic} , МПа·м ^{1/2}	Эффективная работа разрушения γ_F , Дж/м ²
Сталь ВНС-5 [125, 126]	7,82	$9,8 \cdot 10^5$	45 – 60	$4 \cdot 10^3$
Титановый сплав ВТ-22 [127]	4,55	$(2,8 - 7,6) \cdot 10^5$	60 – 95	$\sim 10^3$
Al-сплав В96 [126]	2,82	$(1,5 - 5) \cdot 10^5$	19 – 25	$\sim 10^3$
Керамика Al ₂ O ₃ и ZrO ₂ -Y ₂ O ₃ [112,126]	3,99 – 6,1	$(5 - 6) \cdot 10^3$	3 – 10	10 – 50
Разрабатываемый КМ Al/Al ₂ O ₃ (матрица) – трос А4 (1x19) 8% об.	2,5	$\geq 10^5$	8 – 10*	$(12 - 30) \cdot 10^3$

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

5.3. Физико-механические свойства и особенности структуры КМ типа: керметная матрица Al/Al_2O_3 – керамический наполнитель

Керметная матрица Al/Al_2O_3 – зерна электрокорунда

Технологический подход №2. Абразивный композиционный материал состоит из керметной слоистой матрицы Al/Al_2O_3 , которая выполняет функцию связки, удерживающей высокотвердые зерна электрокорунда.

Такая керметная связка обладает высокой теплопроводностью, что является весьма важным для обеспечения интенсивных режимов шлифования [121].

По границе раздела Al/Al_2O_3 (матрица) – зерно электрокорунда реализуется оксидно-адгезионный тип связи [98], прочность которой является оптимальной для возможности удаления из рабочей шлиф-зоны отработанных зерен и проявления режима самозатачивания [121].

Формирование такой связи по границе раздела «зерно - матрица» (3) (рис. 5.11 б) реализуется на этапе ФГ образца.

В этом случае оксидная связь достигается путем припекания поверхностной алюмооксидной пленки чешуйчатых алюминиевых частиц к плоскостям зерен электрокорунда, а адгезионная – в результате растекания (при условии ограниченного смачивания) и последующей кристаллизации перегретого алюминиевого расплава по поверхности зерен электрокорунда в областях разрывов в поверхностных алюмооксидных пленках чешуйчатых алюминиевых частиц.

Установлено, что наполнение керметной слоистой матрицы Al/Al_2O_3 зернами электрокорунда приводит к некоторому понижению механических свойств получаемого абразивного материала по сравнению с материалом матрицы (таблица 5.2).

Это наблюдается вследствие высокой концентрации напряжений на острых углах и ребрах зерен (2), имеющих «осколочную» форму (рис. 5.11 а), в условиях приложения внешней нагрузки.

При этом достаточно высокая открытая пористость (17%) слоистой матрицы композита (1) может позволить эффективно использовать смазочно-охлаждающие жидкости в зоне трения благодаря возможности пропитки СОЖ поверхностного слоя.

Наличие полостей (4), образованных вследствие вырыва из матрицы зерен электрокорунда, указывает на возможность обновления рабочей поверхности абразивного материала в условиях эксплуатации за счет сдвига и удаления затупившихся зерен.

Физико-механические свойства материалов

Таблица 5.2

Материал	$P_{откр.}, \%$	$\rho, \text{г/см}^3$	$\sigma_{изг}, \text{МПа}$	$K_{Ic}, \text{МПа} \cdot \text{м}^{1/2}$	$KCU \cdot 10^3, \text{Дж/м}^2$
Al/Al ₂ O ₃ (матрица) – зерна электрокорунда (10%об)	17	2,6	40	1,7	6,3
Материал матрицы Al/Al ₂ O ₃	7	2,3	150	6,3	8,0

P – давление прессования образцов 500 МПа; $P_{откр.}$ – открытая пористость, ρ – плотность, $\sigma_{изг}$ – прочность при изгибе; K_{Ic} – коэффициент трещиностойкости; KCU – ударная вязкость.

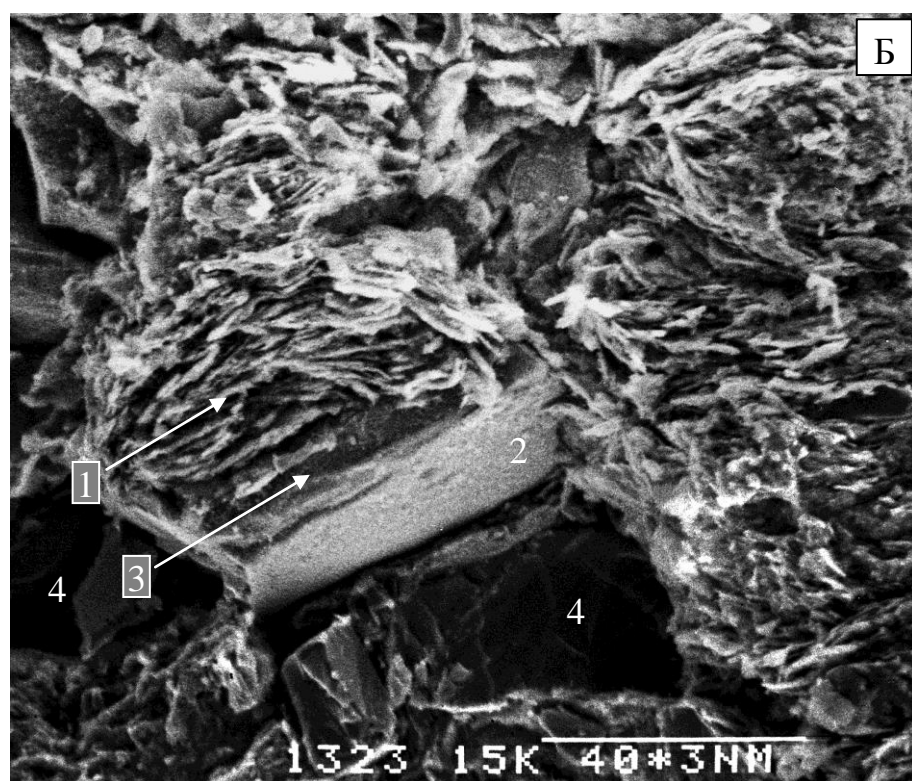
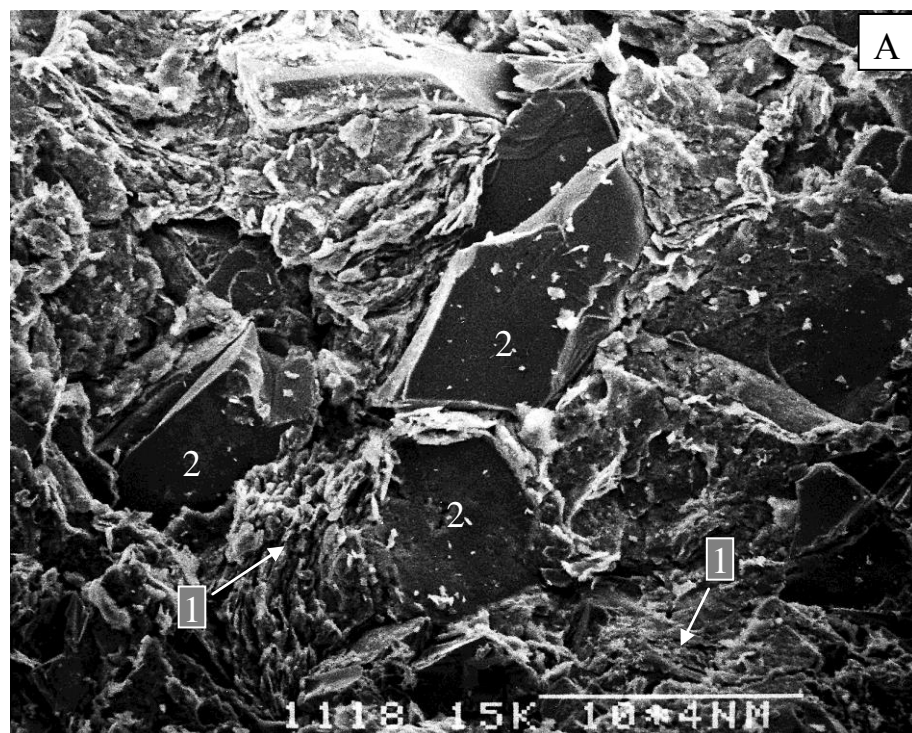


Рис. 5.11. 8.11. Вид поверхности разрушения композита Al/Al_2O_3 (матрица) – зерна электрокорунда 10 об.% после испытания на ударную вязкость.

А – длина линии-метки 100 мкм; Б – длина линии-метки 40 мкм.

1 – слоистая керметная матрица Al/Al_2O_3 ;

2 – зерна электрокорунда;

3 – граница раздела «зерно электрокорунда» – «слоистая керметная матрица»;

4 – полости, образованные в результате вырыва зерен электрокорунда из слоистой матрицы.

Волокнистая алюмооксидная теплоизоляция, полученная из композитной порошковой смеси ПАП-2 – каолиновые волокна

Технологический подход №3. Разработанная теплоизоляция относится к классу ультралегковесных [122] или ультрапористых [123] материалов с плотностью 0,25 – 0,5 г/см³ (при общей пористости 88 – 93%), при этом наблюдается закономерный рост плотности с увеличением объемной доли пудры ПАП-2 в шихте (рис. 5.12).

Ее структура формируется на стадии жидкофазного смешивания ингредиентов шихты. Методом оптической микроскопии установлено, что часть пылевидных и мелкодисперсных частиц пудры ПАП-2 агломерируются, адсорбируясь на поверхности каолиновых волокон.

Неагломерированные мелкодисперсные частицы образуют на каолиновых волокнах равномерные по толщине слои, а средние и более крупные чешуйчатые частицы заполняют промежутки между волокнами.

В процессе ФГ заготовок, при резком перегреве выше температуры плавления алюминия, агломерированные частицы образуют сидячие капли, ограниченно смачивающие поверхности волокон. Поверхность таких капель пассивирована алюмооксидной пленкой.

Слои из неагломерированных частиц формируют на волокнах тонкие покрытия из алюмооксидной фазы, а средние и крупные чешуйчатые частицы сохраняют свою геометрическую форму. В их объеме расплав алюминия находится под поверхностной алюмооксидной пленкой.

При последующей термообработке материала на воздухе при 1500°С происходило полное окисление расплава алюминия в составе сидячих капель и чешуйчатых частиц за счет диффузии атомарного кислорода через поверхностные алюмооксидные пленки. При этом образовывались полусферические (3) и чешуйчатые (2) алюмооксидные частицы (рис. 5.13 а, б).

Описанные процессы обеспечивают связывание каолиновых волокон в объеме изделия (рис. 5.13 б, в): имеет место припекание чешуйчатых частиц к поверхности волокон с перекрытием нескольких волокон (области К), припека-

ние сидячих капель к соседним волокнам с образованием мостиков связи (области M), а также соединение контактирующих волокон вследствие спекания по поверхностной алюмооксидной фазе (область N).

Разрушение теплоизоляции при сжатии происходит путем смятия (рис. 5.14), которое сопровождается ее постепенной осадкой и уплотнением поверхностных слоев в результате дробления волокон и попадания образующихся осколков в поровое пространство.

На этой начальной стадии деформирования контактное сечение цилиндрического образца, воспринимающего нагрузку, значительно увеличивается, поэтому на кривых 1-3 наблюдаются участки (od_1 , od_2 , od_3), близкие к линейным.

Дальнейшее деформирование приводило к образованию по высоте образца кольцевых фрагментов, разделенных плоской границей вследствие действия сдвиговых напряжений. Кромки торцев образцов обрушались, при этом продолжалось заполнение свободного порового пространства осколками волокон. Это обеспечивало уплотнение образца и возрастание контактного несущего сечения при его неизменном диаметре, что иллюстрируется участками d_1c_1 , d_2c_2 , d_3c_3 кривых 1-3.

Продолжение деформирования (пунктирные линии) сопровождалось монотонным падением нагрузки вследствие образования трещин нормального отрыва, ориентация которых совпадала с направлением приложения нагрузки.

Более высокая эффективность разработанной теплоизоляции, по сравнению с промышленно производимой Valox – 1750 (рис. 5.15), объясняется экраняющим действием чешуйчатых алюмооксидных частиц, плоскости которых расположены нормально по отношению к тепловому потоку.

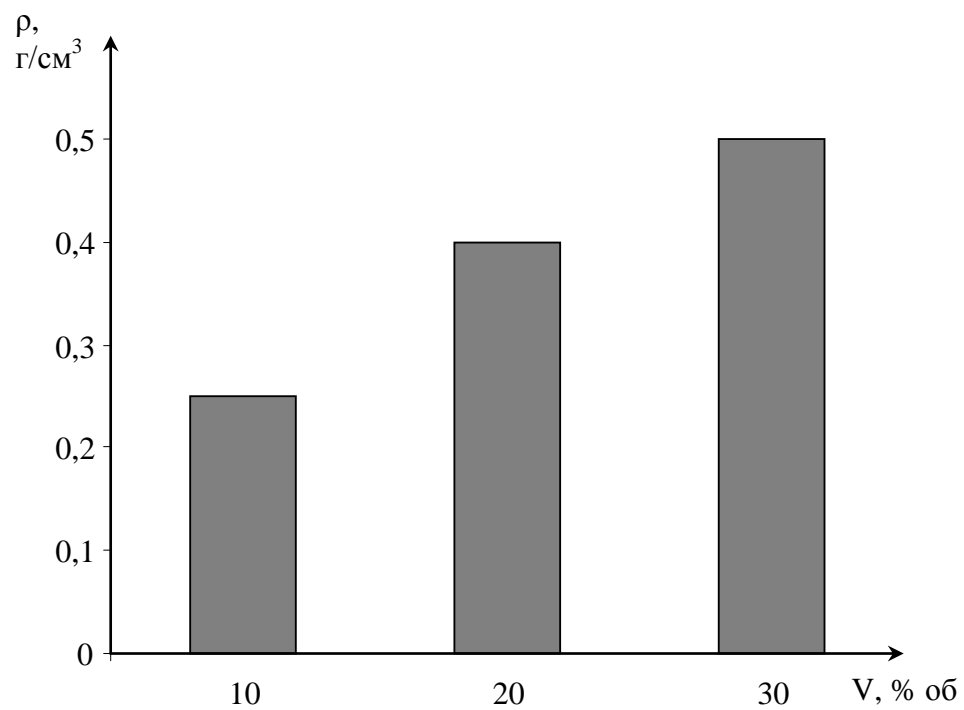
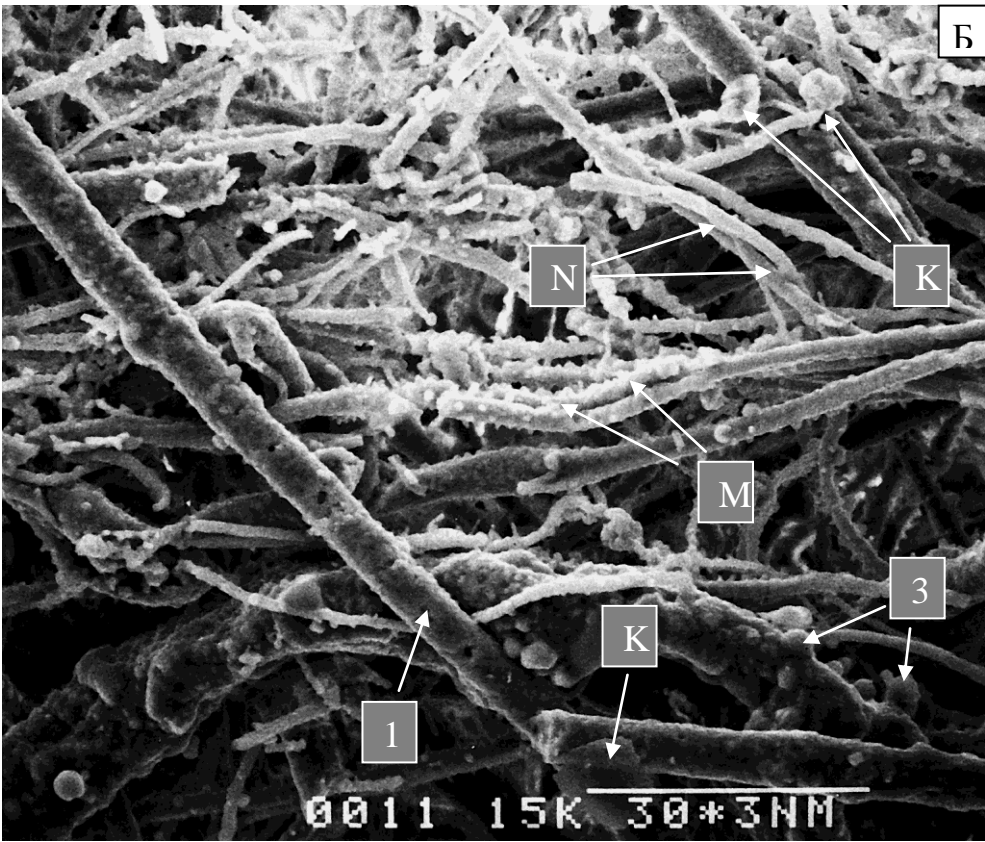
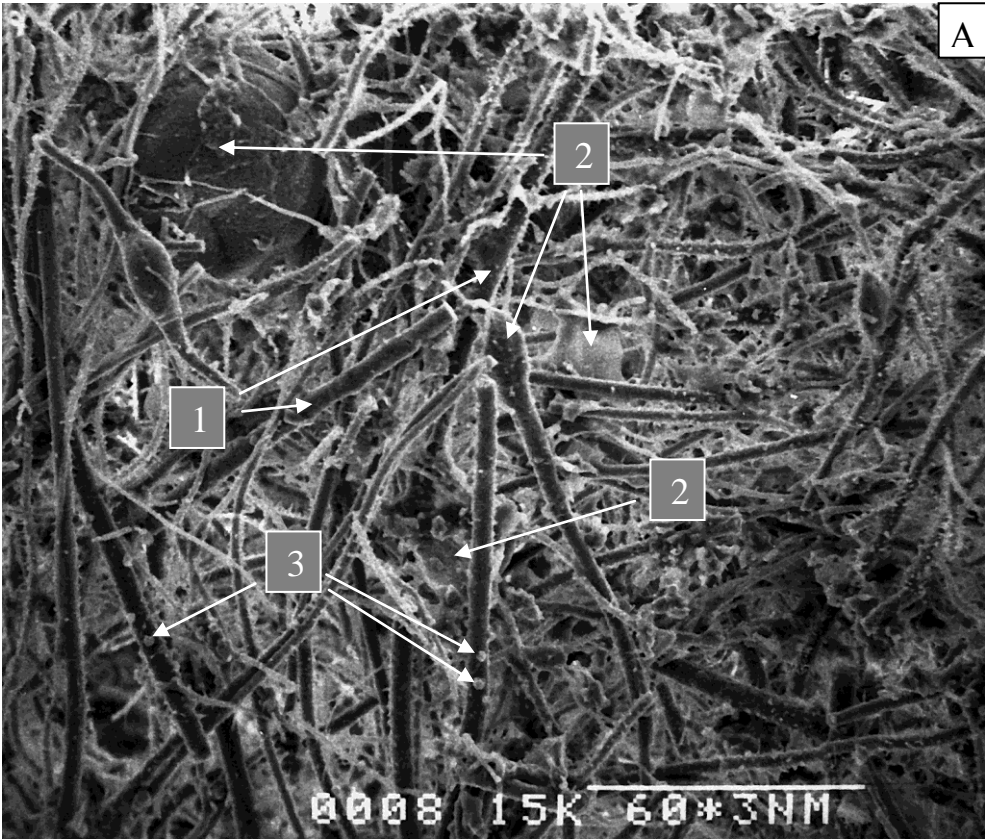


Рис. 5.12. 8.12. Зависимость плотности (ρ) теплоизоляции от объемной доли (V) ПАП-2 в шихте



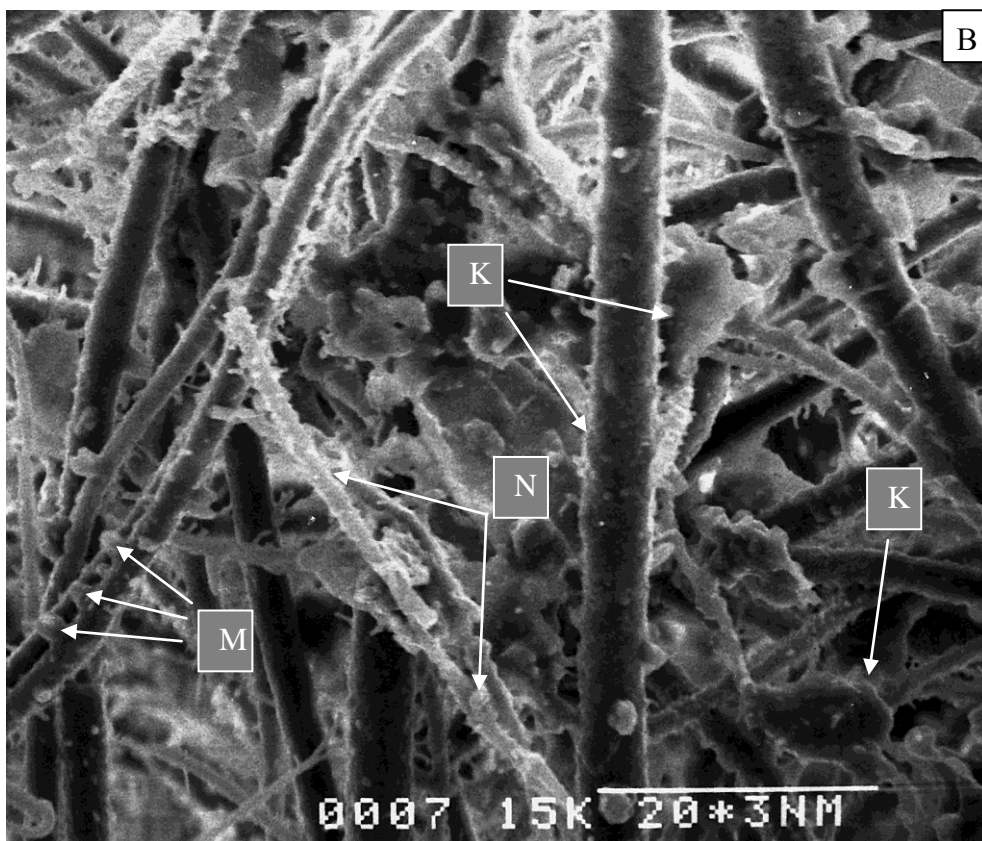


Рис. 5.13. 8.13. Вид поверхности разрушения волокнистой теплоизоляции. А, Б, В – длина линии-метки 60, 30, 20 мкм соответственно.

1 – каолиновые волокна; 2 – чешуйчатые алюмооксидные частицы; 3 – полусферические алюмооксидные частицы («сидячие капли»); К – области связывания каолиновых волокон чешуйчатыми алюмооксидными частицами (2); М – области связывания каолиновых волокон «сидячими каплями» (3); N – области связывания каолиновых волокон за счет припекания по поверхностной алюмооксидной фазе.

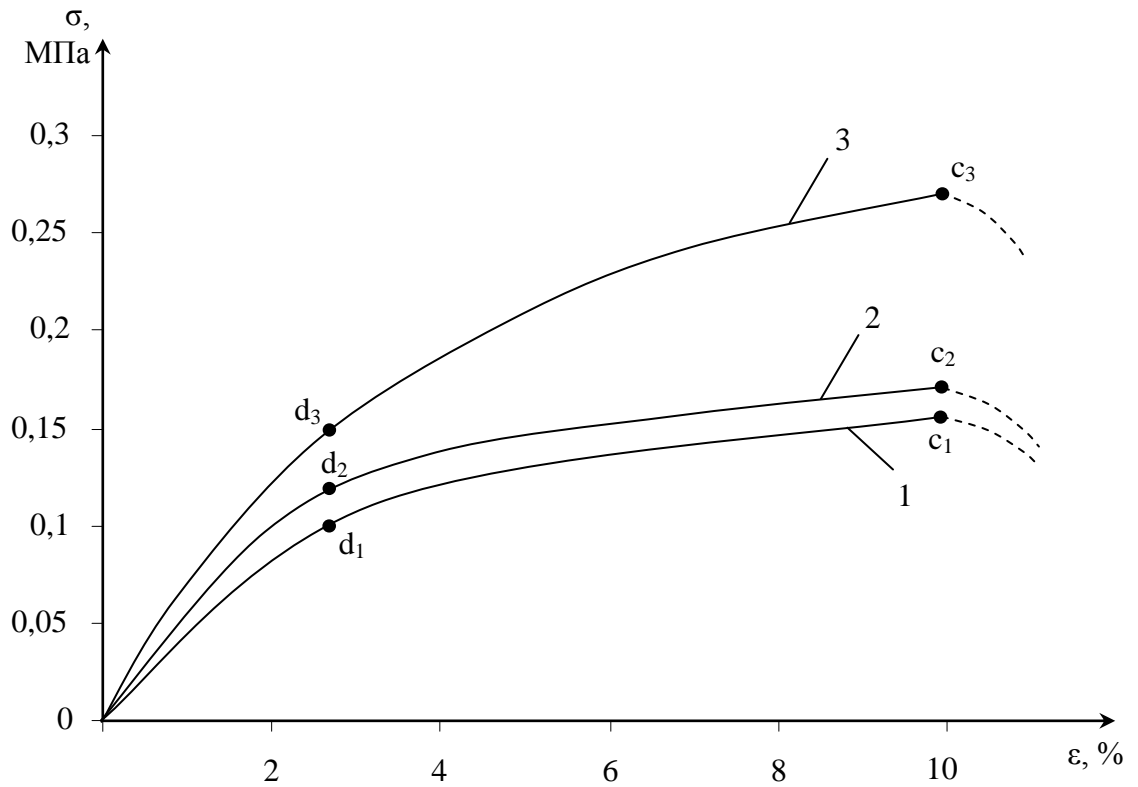


Рис. 5.14. 8.14. Кривые смятия образцов теплоизоляции при сжатии (σ – напряжение, ε – деформация)
 1, 2, 3 – содержание ПАП-2 в шихте – 10, 20, 30 об.%. соответственно.

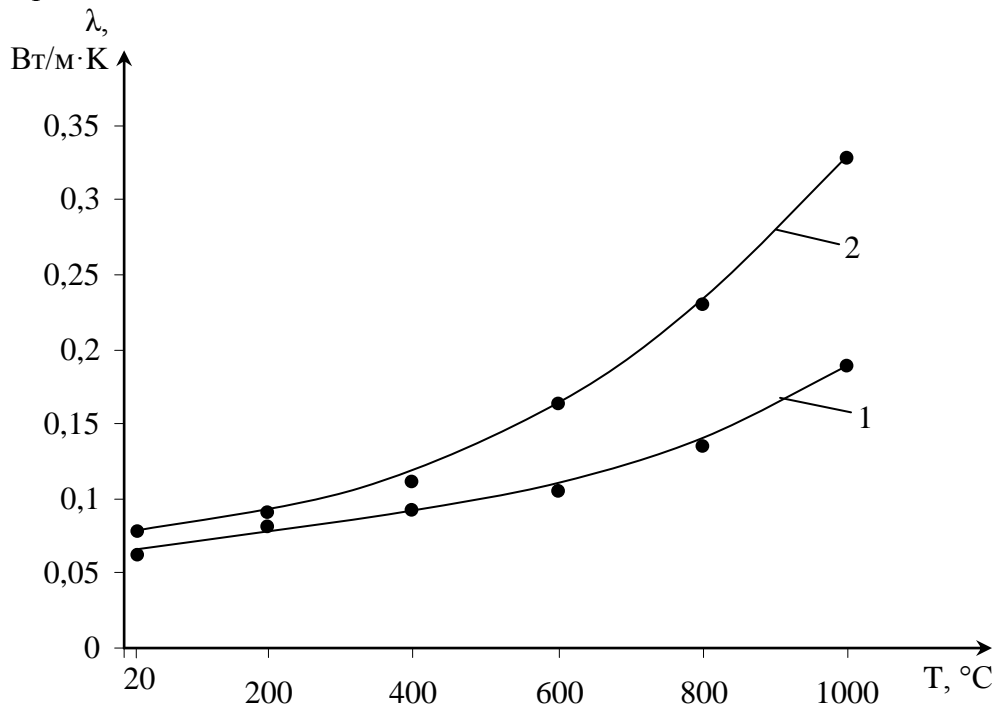


Рис. 5.15. 8.15. Зависимость эффективного коэффициента теплопроводности от температуры.
 1 – разработанный материал (каолиновые волокна – 20 об.%. ПАП-2);
 2 – корундовый ультралегковесный материал «Valox – 1750»

Высокопористая алюмооксидная керамика, полученная из композитной порошковой смеси ПАП-2 – сферолиты $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

Технологический подход №4. Структура данного материала формируется на стадии сухого смешивания сферолитов с пудрой ПАП-2: пылевидные и мелкодисперсные частицы пудры проникают внутрь сферолитов, заполняя часть их порового пространства, а чешуйчатые частицы, размер которых превышает размер пор, распределяются по поверхности сферолитов.

В процессе ФГ порошковых заготовок перегретый расплав алюминия на воздухе ограниченно смачивает оксид алюминия (краевой угол смачивания составляет $47 - 90^\circ$ [124]). Он образуется внутри порового пространства сферолитов в виде удлинённых, вытянутых капель столбчатой формы, поверхность которых сразу пассивируется плотной алюмооксидной пленкой.

В объеме чешуйчатых частиц, распределённых по границам сферолитов, также образуется расплав алюминия под алюмооксидными пленками.

После завершения ФГ проводили спекание материала на воздухе при 1500°C , в результате которого достигается полное окисление алюминиевого расплава в объеме удлинённых столбчатых капель и в объеме чешуйчатых частиц.

В результате в спеченном пористом материале образуются столбчатые (2) и чешуйчатые (3) алюмооксидные кристаллические частицы (рис. 5.16), которые можно рассматривать как армирующие элементы в его структуре.

Этим объясняется возможность достижения для столь высокопористого материала ($P_{об} = 42 - 52\%$) весьма удовлетворительной прочности ($\sigma_{изг} = 10-50$ МПа) (табл. 5.3).

Для него характерна также повышенная термостойкость, зафиксированная после 1-го и 10-и последовательных термоциклов (1200°C – воздух), и значительное сопротивление возникновению термических повреждений (рис. 5.17) при повышении температурного градиента (Δt) вплоть до 800°C , по сравнению с плотным Al_2O_3 – материалом.

Это объясняется быстрым устранением температурного перепада при высокоскоростном нагреве и охлаждении на элементах структуры пористой керамики, имеющих микронное сечение.

Для плотного алюмооксидного материала наблюдается значительная относительная потеря прочности (50%) после 10 – и термоциклов (1200°C – воздух) и резкое падение прочности при $\Delta t = 800^\circ\text{C}$. Данный факт связан с накоплением в структуре плотного, массивного образца большого количества термических повреждений (микротрещин) вследствие продолжительного действия температурного перепада в его объеме.

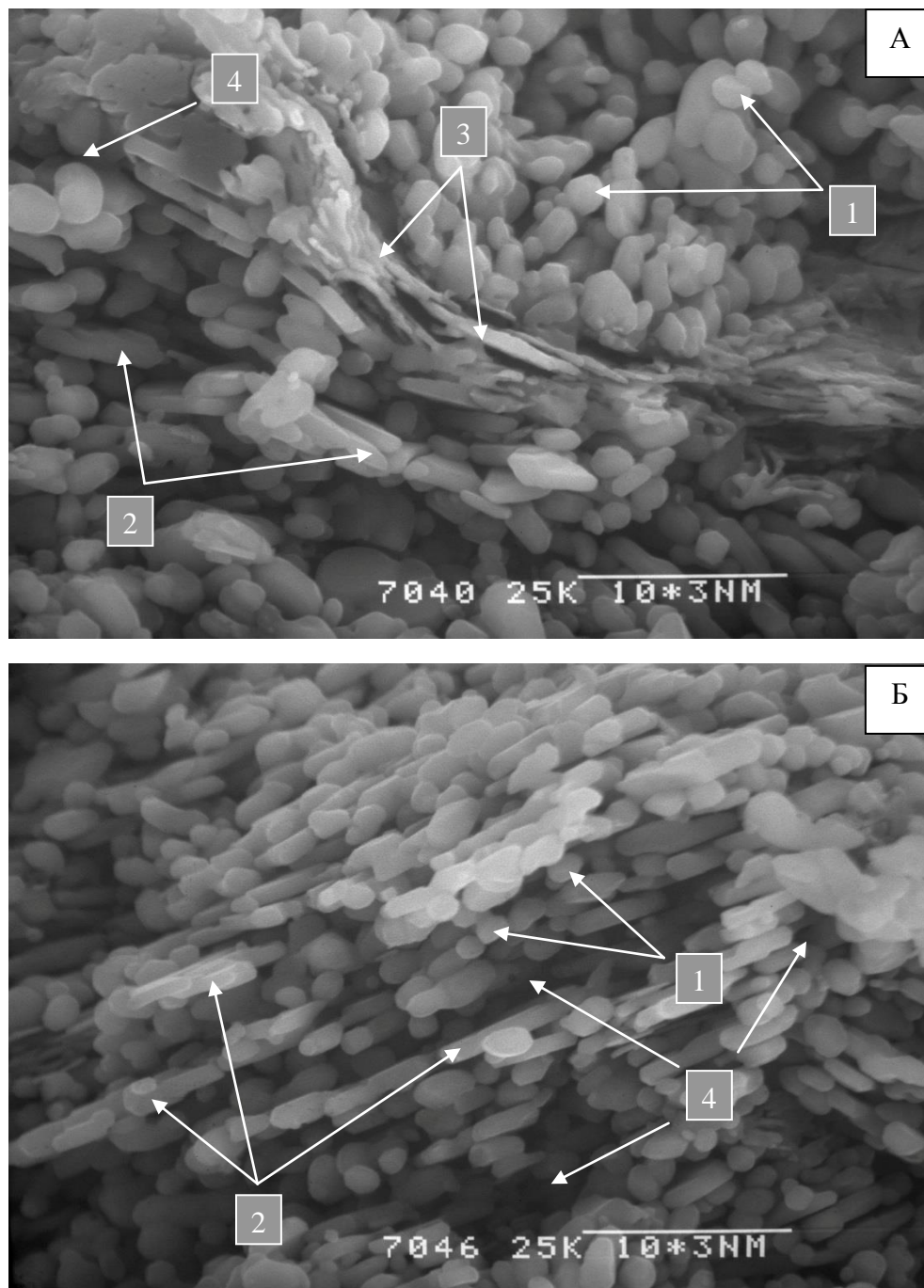


Рис. 5.16. 8.16. Вид поверхности излома образца пористой алюмооксидной керамики после испытания на изгиб.

А, Б – длина линии-метки 10 мкм.

1 – алюмооксидные кристаллы, входящие в состав сферолита; 2 – столбчатые алюмооксидные кристаллические частицы; 3 – чешуйчатые алюмооксидные кристаллические частицы; 4 – поры.

Физико-механические свойства алюмооксидной керамики						Таблица 5.3	
Тип материала	V, %об.	ρ , г/см ³	П _{об.} , %	П _{откр.} , %	$\sigma_{изг}$, МПа	X ₁ , %	X ₁₀ , %
1	30	1,9	52	50	10-20	1	3
2	50	2,1	47	42	22-28	2	5
3	70	2,32	42	38	30-50	3	7
4	-	3,80	5	0	250-300	15	50

Материалы 1-3 – разработанный высокопористый Al₂O₃ - материал, 4 – плотный Al₂O₃-материал, полученный спеканием на воздухе прессовок из порошка Al₂O₃+0,5% масс. MgO при 1700°C, 1 час;

V, %об – объемная доля пудры ПАП-2 в шихте; ρ - плотность; П_{об.} – общая пористость; П_{откр.} – открытая пористость; $\sigma_{изг}$ - прочность при изгибе; X₁ и X₁₀ – относительная потеря прочности образцов после одного и десяти термоциклов в режиме 1200°C – воздух.

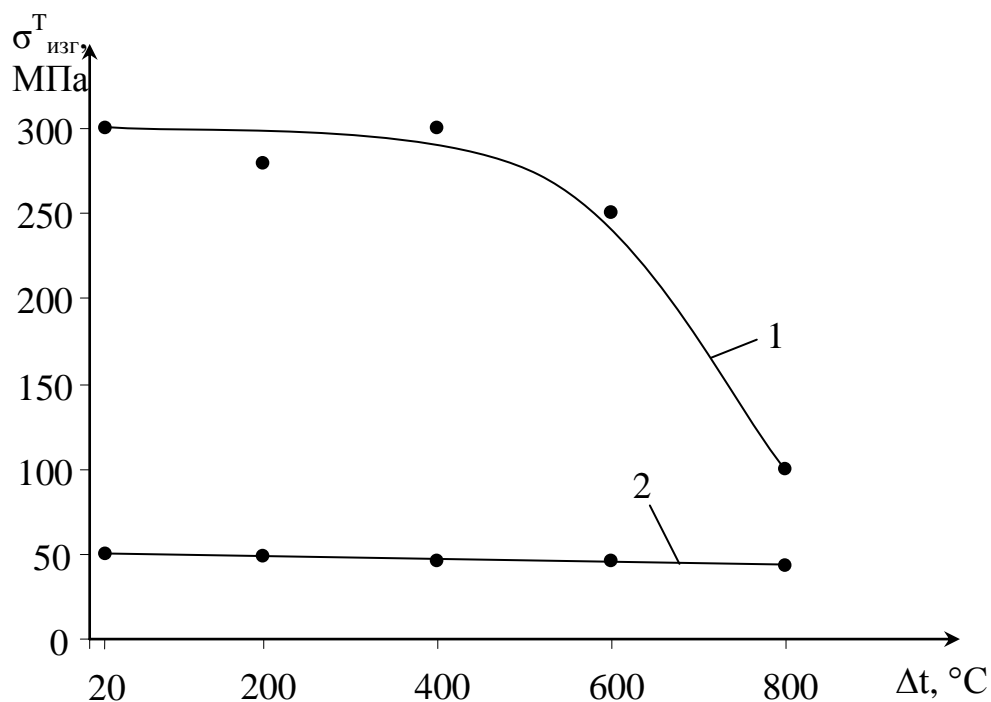


Рис. 5.17. 8.17. Диаграмма сопротивления материала термическим повреждениям (СТП) в координатах $\sigma_{изг}^T - \Delta t$ ($\sigma_{изг}^T$ – прочность образца после термоцикла, $\Delta t = T - t_{oc}$, где T – температура нагрева образца на воздухе, $t_{oc} = 20^\circ\text{C}$ – температура охлаждающей воздушной среды).

Кривая 1 – для плотного Al₂O₃-материала типа 4;

Кривая 2 – для разработанного высокопористого материала (содержание пудры ПАП-2 в шихте 70 об.%)

Выводы по главе

1. Предложены технологические подходы (ТП), применяемые для создания КМ, состоящих из слоистой керметной матрицы Al/Al₂O₃, содержащей различные типы наполнителя: дискретные металлические ВЗР - волокна (алюминиевые, титановые, стальные), дюралевую стружку, отрезки стального троса, электрокорунд фракции 0,08-0,1 мм, каолиновые волокна и сферолиты технического глинозема – γ -Al₂O₃

Данные ТП включают следующие основные операции: термообработку ПАП-2 на воздухе для выжигания стеарина с поверхности частиц и его замены на пассивирующую алюмооксидную пленку, введение в него ПВС (3% на сухой остаток вещества) смешивание полученной шихты с наполнителем, прессование и РС порошковых заготовок в режиме ФГ на воздухе.

При использовании в качестве наполнителя каолиновых волокон и сферолитов γ -Al₂O₃ порошковые заготовки после РС в режиме ФГ термообработывали на воздухе (1500°C, 1 час) с целью полного окисления металлической составляющей заготовки.

2. Установлено, что максимальный эффект армирования слоистой керметной матрицы Al/Al₂O₃ достигался при использовании титановых и стальных ВЗР – волокон при их содержании 20% об и 10% об – соответственно.

Его проявление наблюдалось благодаря реализации нескольких энергоёмких механизмов разрушения, связанных с затратами энергии распространяющейся трещины на процесс расслоения по границе раздела «волокно – матрица», на преодоление сил трения для выдергивания волокон из матрицы и их удлинение с образованием шейки вследствие пластической деформации.

Использование в составе матрицы всех типов металлических ВЗР - волокон позволило получить достаточно легкие композиционные материалы (с невысокой плотностью - 2,30 – 2,85 г/см³) и со средними показателями механических свойств ($\sigma_{изг} = 180 - 250$ МПа; $K_{1c} = 7,5 - 15$ МПа · м^{1/2}; $KCU = 18 \cdot 10^3 - 35 \cdot 10^3$ Дж/м²).

3. Показано, что армирование слоистой керметной матрицы Al/Al_2O_3 однонаправленно уложенными отрезками стального троса А4 (1x19) – 8% об, обеспечивает получение материала с плотностью $2,5 \text{ г/см}^3$ (в 1,8 раза меньшей плотности титанового сплава) и показателями ударной вязкости и удельной эффективной работы разрушения, сопоставимыми с этими показателями для стали, алюминиевого и титанового сплавов ($KCU \sim 10^5 \text{ Дж/м}^2$; $\gamma_F \sim 10^3 \text{ Дж/м}^2$).

Его испытание на маятниковом копре с энергией 50 Дж демонстрирует остановку маятника после соударения ножа с образцом. При этом наблюдается дробление матрицы на осколки, удерживаемые отрезками троса.

При статическом приложении нагрузки к композитному образцу указанного состава, фиксируется дискретный, замедленный характер разрушения, отличающийся высокой энергоемкостью. Энергия трещины затрачивается на «вскрытие» границ «матрица – трос» по механизму расслоения, а также на преодоление сил трения при вытягивании троса из матрицы.

Это делает перспективным продолжение исследований в области технологии рассматриваемого К.М.

4. Установлено, что введение в слоистую керметную матрицу Al/Al_2O_3 зерен электрокорунда обеспечивало получение абразивного КМ. В этом случае матрица выполняет функцию связки, удерживающей высокотвердые зерна электрокорунда.

По границе раздела Al/Al_2O_3 (матрица) – зерно электрокорунда реализуется оксидно-адгезионный тип связи, прочность которой является оптимальной для возможности удаления из рабочей шлиф-зоны отработанных зерен и проявления режима самозатачивания.

Полученный абразивный композит имеет плотность $2,6 \text{ г/см}^3$, прочность при изгибе 40 МПа и открытую пористость 17%, которая позволит использовать СОЖ в зоне трения благодаря пропитке поверхностного слоя.

5. В рамках данного исследования изготовлена ультралегковесная теплоизоляция (с плотностью $0,25 - 0,5 \text{ г/см}^3$ при пористости 88 – 93%) из порошковой композитной смеси – ПАП-2 (10 – 30% об) – каолиновые волокна.

Зафиксировано, что в результате ФГ и последующего спекания порошковых заготовок на воздухе при 1500°C происходило связывание волокон полусферическими и чешуйчатыми алюмооксидными частицами, а также наблюдалось припекание по поверхности контактирующих волокон.

Напряжение смятия при сжатии цилиндрических образцов теплоизоляции составляло $0,15 - 0,3$ МПа, эффективный коэффициент теплопроводности в температурном интервале $20 - 1000^{\circ}\text{C}$ – $0,07 - 0,2$ Вт/м·К.

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

6. В рамках данной работы изготовлена высокопористая термостойкая алюмооксидная керамика (общая пористость $42 - 52\%$, плотность $1,90 - 2,32$ г/см³) из порошковой композитной смеси – ПАП-2 ($30 - 70\%$ об) – сферолиты технического глинозема.

Зафиксирован эффект армирования структуры спеченного материала столбчатыми и чешуйчатыми алюмооксидными кристаллическими частицами, образующимися при окислении на воздухе (при 1500°C) удлинённых капель алюминиевого расплава, возникающих в процессе ФГ, и чешуйчатых алюминиевых частиц ПАП-2.

Этот эффект объясняет возможность достижения для столь высокопористого материала весьма удовлетворительной прочности ($\sigma_{\text{изг}} = 10-50$ МПа).

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

Общие выводы по работе

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

Наиболее высокий показатель насыпной плотности достигается при использовании способа механической обработки (МО) порошка в высокоэнергетической планетарной мельнице (для свободной засыпки - $\gamma_c = 0,4 - 1,0 \text{ г/см}^3$; после утряски - $\gamma_y = 0,75 - 1,25 \text{ г/см}^3$).

Наиболее технологичным и экономичным является способ, основанный на инициировании химической реакции «омыления стеарина» на поверхности частиц порошка ($\gamma_c \approx \gamma_y = 0,4 \text{ г/см}^3$).

2. Экспериментально установлено, что спекание КМ Al-Al₂O₃, полученного прессованием в интервале давления (P) 100-500 МПа, является реакционным и происходит в режиме фильтрационного горения (ФГ), а для отпрессованного при P = 600 - 1000 МПа реализуется твердофазовое спекание (ТС) вследствие подавления системы сообщающихся воздушнонаполненных щелевидных пор.

Прочность при изгибе образцов КМ Al-Al₂O₃, спеченных в режиме ФГ, уступает прочности образцов, полученных ТС – спеканием (100-250 МПа – в первом случае и 300-350 МПа – во втором случае) вследствие накопления в их структуре «рыхлой» алюмооксидной фазы (до 30% об) в процессе ФГ.

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

3. Установлено, что СОЖС (Na₂O·SiO₂·H₂O) в составе сырых заготовок выполняет функцию активатора реакционного спекания (РС), участвующего в формировании фазового состава и структуры спеченного материала.

Методом РФА зафиксированы кристаллические фазы (Al₂O₃; Si; Na₂Si₂O₅) наноразмерного диапазона (13 – 100 нм) в алюминиевой матрице, образующие-

ся в процессе РС с участием СОЖС. Это обеспечивает формирование дисперсно-упрочненной структуры композита.

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

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

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

6. Разработанный антифрикционный материал $Al-Al_2O_3-C$ с плотностью $2,1 - 2,3 \text{ г/см}^3$, благодаря оптимальному сочетанию упруго-пластичных свойств рабочего поверхностного слоя, демонстрирует весьма малый коэффициент трения (среднее значение – $0,17$ в паре трения со сталью ШХ15) и, практически, отсутствие износа, как для испытуемого материала, так и для контр - тела.

7. Предложены технологические подходы, используемые для создания КМ, состоящих из керметной матрицы Al/Al_2O_3 с наполнителем, выбранным из ряда: дискретные металлические ВЗР - волокна (алюминиевые, титановые, стальные), дюралевая стружка, отрезки стального троса, электрокорунд фракции $0,08-0,1 \text{ мм}$, каолиновые волокна и сферолиты технического глинозема – $\gamma-Al_2O_3$.

Показано, что перспективным является армирование керметной матрицы Al/Al_2O_3 однонаправлено уложенными отрезками стального троса А4 (1x19): при его содержании - 8% об. обеспечивается получение материала с плотностью $2,5 \text{ г/см}^3$ (в 1,8 раза меньшей плотности титанового сплава) и показателями ударной вязкости и удельной эффективной работы разрушения, сопоставимыми с этими показателями для стали, алюминиевого и титанового сплавов.

Введение в керметную матрицу Al/Al_2O_3 зерен электрокорунда позволяет получать абразивный КМ с плотностью $2,6 \text{ г/см}^3$, прочностью при изгибе 40 МПа и с открытой пористостью 15-20%, которая позволяет использовать СОЖ в зоне трения благодаря пропитке поверхностного слоя.

Из порошковой композитной смеси – «ПАП-2 (10 – 30% об.) – каолиновые волокна» изготовлена ультралегковесная теплоизоляция с плотностью $0,25 - 0,5 \text{ г/см}^3$ при общей пористости 88 – 93%. Ее эффективный коэффициент теплопроводности в температурном интервале $20 - 1000^\circ\text{C}$ составляет $0,07 - 0,2 \text{ Вт/м}\cdot\text{К}$.

Из порошковой композитной смеси – «ПАП-2 (30 – 70% об.) – сфероиды технического глинозема» получена высокопористая термостойкая алюмооксидная керамика (общая пористость 42 – 52%, плотность $1,90 - 2,32 \text{ г/см}^3$, $\sigma_{\text{изг}} = 10-50 \text{ МПа}$). Ее повышенная термостойкость достигается благодаря быстрому устранению температурного градиента на элементах структуры, имеющих микронное сечение.

Список литературы

1. Керметы / под ред. П.С. Кислого // Киев: Наукова Думка, 1985, 272 с.
2. Керметы / под ред. Дж. Р. Тинкклло и У.Б. Крэндалла // М.: Изд-во иностранной литературы, 1962, 367 с.
3. Патент № 52-139608 (Япония). Высокопрочный окалиностойкий сплав Mo-ZrO_2 , опубл. 21.11.77.
4. Frangos T.F. New alumina – type cermet. Mat. in Design Eng, 1958, 47, №2, p. 112 – 115.
5. Heitzinger F. Korrosions – und verschleißfeste werkstoffe auf Molibdan – Metall – Basis – Draht – Fachz, 1975, 26, №11, s. 539 – 542.
6. Strohmeier A., Sedlatschek Pipitz E. Die metallokeramischen werk – stoffe im Huttenmetallurgie – Berg – und Huttenmannische Monatshefte, 1967, 112, suppl. 1, s. 228 – 246.
7. А.С. № 825300 (СССР). Материал неплавящегося электрода, опубл. в Б.И. №16, 1981.
8. Патент № 1652610 (ФРГ). Материал для изготовления вставок матриц для прессования сталей, опубл. 10.02.72.
9. Hunt J.G. Ceramic dies for hot extrusion tool and manufacturing. Engineer, 1965, №3, p. 102 – 108.
10. John S.M. Cermotherm – a new extrusion die material. Precis. Metal, 1972, 30. №10, p. 84 – 86.
11. Патент № 3542529 (США). Составы на основе оксида алюминия и карбидов на металлической связке, опубл. 10.05.77.
12. Патент № 4022584 (США). Спеченные керметы для режущего инструмента и износостойких деталей, опубл. 10.05.77.
13. Карпинос Д.М., Тучинский Л.И., Вишняков Л.Р. Новые композиционные материалы. Киев: Вища школа, 1977, 312 с.
14. Dinesh K., Geeta A., Rajesh P. Properties and characterization of Al – Al_2O_3 composites processed by casting and powder metallurgy routes (review). Intern.

- Jour. of latest trends in engineering and technology, 2013, v.2, issue 4 july, p. 486 – 496.
15. Портной К.И., Бабич К.И. Дисперсно-упрочненные материалы. М.: Metallurgy, 1974, 199 с.
 16. Фистуль В.И. Физика и химия твердого тела, т.1. М.: Metallurgy, 1995, 480 с.
 17. Шведков Е.Л., Денисенко Э.Т., Ковенский И.И. Словарь – справочник по порошковой металлургии. Киев: Наукова Думка, 1982, 270 с.
 18. Аксенов А.А., Солонин А.Н., Истомин-Кастровский В.В. Структура и свойства композиционных материалов на основе алюминия, получаемых методом механического легирования в воздушной атмосфере // Известия вузов. Цветная металлургия, № 4, 2004, с.58 – 66.
 19. Самошина М.Е., Аксенов А.А., Истомин-Кастровский В.В., Гостев Ю.В. Структура и свойства дисперсно-упрочненных механически легированных композиционных материалов из алюминиевого смешанного вторичного сырья // Известия вузов. Цветная металлургия, № 1, 2006, с.47 – 54.
 20. Аксенов А.А., Солонин А.Н., Портной В.К. Особенности формирования структуры и свойства алюминиевых сплавов, механически легированных оксидом алюминия // Известия вузов. Цветная металлургия, № 5, 2001, с.54 – 61.
 21. Новые материалы / под ред. Ю.С. Карабасова. М.: изд-во МИСИС, 2002, 736 с.
 22. Чернышова Т.А., Кобелева Л.И., Болотова Л.К. Дискретно армированные композиционные материалы с матрицами из алюминиевых сплавов и их трибологические свойства // Металлы, № 6, 2001, с. 85 – 98.
 23. Hosking F.M., Portillo F., Wunderlin R., Mehrabian R. Composites of aluminum alloys: fabrication and wear behaviour // J. Mater. Sci., 1982, v. 17, № 2, p. 477 – 498.

24. Mula S., Padhi P., Panigrahi S.C., Pabi S.K., Ghosh S. On structure and mechanical properties of ultrasonically cast Al – 2% Al₂O₃ nanocomposite // Mater. Research Bulletin, 44, 2009, p. 154 – 160.
25. Теплопрочный материал из спеченной алюминиевой пудры (САП) // сборник статей под ред. И.Н. Фридляндера, Б.И. Матвеева. М.: Оборонгиз, 1961, 124 с.
26. Литвинцев А.И. Арбузова Л.А. Кинетика дегазации алюминиевых порошков // Порошковая металлургия (Киев), 1967, №1, с. 1 - 13.
27. Ципулин И.П. Исследование процессов производства и обработки материала из спеченной алюминиевой пудры (САП) // Автореф. дисс. к.т.н., М. 1967, 22 с.
28. Mazen A. A., Ahmed A.Y. Mechanical behaviour of Al – Al₂O₃ MMC manufactured by PM techniques Part I – Scheme I processing parameters // Journ. of materials engineering and performance, v.7, 1998, p. 393 – 401.
29. Kang Yuan – Chang, Chan Sammy Lap – Ip. Tenzil properties of nanometric Al₂O₃ particulate – reinforced aluminum matrix composites // Materials chemistry and physics, v.85, 2004, p. 438 – 443.
30. Razavi Hesabi Z., Simch A., Seyed Reihani S.M. Structural evolution during mechanical milling of nanometric and micrometric Al₂O₃ reinforced Al matrix composites // Mater. Science and Engineering, A 428, 2006, p. 159 – 168.
31. Razavi Hesabi Z., Hafizpour H. R., Simchi A. An investigation on the compressibility of aluminum/nano-alumina composite powder prepared by blending and mechanical milling // Materials Science and Engineering, A 449 – 451, 2007, p. 829 – 832.
32. Ozdemir Ismail, Ahrens Sascha, Mu'cklich Silke, Wielage Bernhard // Nanocrystalline Al – Al₂O₃p and SiCp composites produced by high – energy ball milling // Journal of Materials Processing Technology, v. 5, 2008, p. 111 – 118.
33. Mahboob H., Sajjadi S. A., Zebarjad S. M. Synthesis of Al – Al₂O₃ nanocomposite by mechanical alloying and evaluation of the effect of ball milling time on the microstructure and mechanical properties // The International Confer-

- ence on MEMS and Nanotechnology, ICMN'08 13 – 15 May 2008, Kuala Lumpur Malaysia.
34. Tavoosi M., Karimzadeh F., Enayati M. H., Heidarpour A. Bulk Al – Zn/ Al₂O₃ nanocomposite prepared by reactive milling and hot pressing methods // Journal of Alloys and Compounds 475, 2009, p 198 – 201.
 35. Poirier Dominique, Drew Robin A.L., Trudeau Michel L., Gauvin Raynald. Fabrication and properties of mechanically milled alumina/aluminium nanocomposites // Materials Science and Engineering A 527, 2010, p. 7605 – 7614.
 36. Tabandeh Khorshid M., Jenabali Jahromi S. A., Moshksar M. M. Mechanical properties of tri – Modal Al matrix composites reinforced by nano- and submicron-sized Al₂O₃ particulates developed by wet attrition milling and hot extrusion // Materials and Design, 2010, p. 1 – 16.
 37. Razavi – Tousi S.S., Yazdani – Rad R., Manafi S. A. Effect of volume fraction and particle size of alumina reinforcement on compaction and densification behavior of Al – Al₂O₃ nanocomposites // Materials Science and Engineering A 528, 2011, p. 1105 – 1110.
 38. Заболоцкий А.А. Итоги науки и техники: Композиционные материалы // т.1. М.: ВИНТИ, 1979, 107 с.
 39. Bohlman R. E., Otto O. R. Mechanical properties of eutectic bounded boron aluminium // J. Aircraft, 1975, v. 12, № 11, p, 872 – 878,
 40. Скамьянова Т.Ю. Волокнистые металлокомпозиционные материалы, получаемые литьем под давлением // Автореф. дисс. к.т.н., Пермь, 1994, 16 с.
 41. Германович И.Н., Дорожкин Н.Н., Кабельский И.М. Ультразвуковая пропитка пористых металлокерамических деталей // Порошковая металлургия, 1962, № 5, с. 84 – 88.
 42. Захарова Т.В. Растекание расплавленных металлов по твердым поверхностям: смачивание, адсорбция и адгезия фаз // Автореф. дисс. д.х.н., Екатеринбург, 1997, 18 с.

43. Mazahery A., Abdizaden H., Baharvandi H. R. Development of high-performance A 356/nano- Al_2O_3 composites // *Materials Science and Engineering*, A 518, 2009, p. 61 – 64.
44. Ali Mazahery and Ostadshabani Mohsen. Investigation on mechanical properties of nano- Al_2O_3 -reinforced aluminium matrix composites // *Journal of Composite Materials*, (0), 2011, p. 1 – 8.
45. Mula S., Padhi P., Panigrahi S.C., Pabi S.K., Ghosh S. On structure and mechanical properties of ultrasonically cast Al – 2 % Al_2O_3 nanocomposite // *Materials Research Bulletin*, 44, 2009, p. 154 – 160.
46. Sajjadi S.A., Ezatpour H.R., M. Torabi Parizi. Comparison of microstructure and mechanical properties of A 356 aluminum alloy/ Al_2O_3 composites fabricated by stir and compo-casting processes // *Materials and Design* 34, 2012, p. 106 – 111.
47. Медведева С.В. Исследование структуры и фазового состава композиционного материала системы «алюминиевый сплав – карбид кремния», получаемого жидкофазными методами // Автореф. дисс. к.т.н., М., 2001, 19 с.
48. Курганова Ю.А. Дискретнонаполненные композиционные материалы на базе алюминиевых сплавов для деталей антифрикционного назначения // Автореф. дисс. к.т.н., М., 2002, 16 с.
49. Патент № 6183877 (США). Cast-alumina metal matrix composites, опубли. 06.02.2011.
50. Шумихин В.С. Получение композитов на основе алюминия с дисперсными металлизированными частицами // *Процессы литья*, № 4, 1997, с. 33 – 37.
51. Seal S., Kuiry S.C., Georgieva P., Agarwal A. Manufacturing Nanocomposite Parts: Present Status and Future Challenges // *MRS Bulletin*, № 1, 2004, p. 16 – 21.
52. Venci A., Rac A., Bobic I. Tribological Behaviour of Al-Based MMCs and their Application in Automotive Industry // *Tribology in industry*, v. 26, № 3-4, 2004, p. 31 – 38.
53. Durai T.G., Das Karabi, Das Siddhartha. Wear behavior of nano structured Al(Zn)/ Al_2O_3 and Al(Zn) – 4Cu / Al_2O_3 composite materials synthesized by me-

- chanical and thermal process // *Materials Science and Engineering*, A 471, 2007, p. 88 – 94.
54. Woo Kee Do, Lee Hyun Bom. Fabrication of Al alloy matrix composite reinforced with submicron-sized Al_2O_3 particles by the in situ displacement reaction using high-energy ball-milled powder // *Materials Science and Engineering*, A 449 – 451, 2007, p. 829 – 832.
55. Иванов Д.А., Литвинцева И.В., Вальяно Г.Е., Фатеева Л.В. Особенности структуры керамических композиционных материалов, полученных методом направленной реакционной пропитки // *Огнеупоры и техническая керамика*, № 8, 2000, с. 14 – 20.
56. Патент № 4824622 (США). Method of making shaped ceramic composites, опубл. 25.04.1989.
57. Alan S. Nagelberg, Stanislav Antolin, Andrew W. Urquhart. Formation of Al_2O_3 /metal composites by the directed oxidation of molten aluminum-magnesium-silicon alloys: part 2, growth kinetics // *J. Amer. Ceram. Soc.*, 1992, v. 75, № 2, p. 455 – 462.
58. Xiao P., Derby B. The formation of Al_2O_3 /Al composites by controlled oxidation of Al // *Brit. Ceram. Proc.*, 1991, № 48, p. 153 – 159.
59. Manfred Sindel, Nahum A. Travitzky, Nils Clausen. Influence of magnesium – aluminium spinel on the directed oxidation of molten aluminum alloys // *J. Amer. Ceram. Soc.*, 1990, v. 73, № 9, p. 2615 – 2618.
60. Michael K. Aghajanian, Stan J. Loszcz. Microstructure and composition of Alumina/Aluminum composites made by directed oxidation of aluminum // *J. Amer. Ceram. Soc.*, 1990, v. 73, № 9, p. 2610 – 2614.
61. Sindel M., Claussen N. Growth and microstructural development of melt – oxidation derived Al_2O_3 /Al – base composites // *Brit. Ceram. Proc.*, 1993, № 45, p. 205 – 210.
62. Weon-Pil Tai, Takanori Watari, Toshio Torikai. Fabrication of Al_2O_3 – Al composites by reactive melt infiltration // *Amer. Ceram. Soc. Bull.*, 1997, v. 76, № 4, p. 86 – 89.

63. Патент № 2040509 (РФ). Способ изготовления изделий из керамического композиционного материала, опубл. в Б.И. № 21, 1995.
64. Newkirk M.S., Leshner H.D., White D.R., Kennedy C.R., Urquhart A.W., Claar T.D. Preparation of lanxide ceramic matrix composites: matrix formation by the directed oxidation of molten metals // *Ceram. Eng. Sci. Proc.*, 1987, v.8, № 7 – 8, p. 879 – 885.
65. Lawrence D., Maloney. Make way for “Engineered Ceramics” // *Design News*, 1989, v.3, № 13, p. 64 – 74.
66. Lorenson B.W., Schiroky G.H., Urquhart A.W. New ceramic and metallic composites for gas turbine engines // *J. Turbomachinery international*, 1990, v. 31, № 6, p. 20 – 26.
67. Akimune Yoshio, Katano Yasushi, Akiba Tooru, Ogasawara Toshio. Thermal and mechanical properties of SiC-p/Al₂O₃ composite // *J. Ceram. Soc. Jap.*, 1991, v. 99, № 12, p. 1265 – 1267.
68. Dwivedi Ratnesh K. Friction and wear properties of a ceramic matrix composite produced by directed metal oxidation // *Ceram. Eng. And Sci. Proc.*, 1991, v.12, № 9 – 10, p. 2203 – 2221.
69. Hya-Tay Lin, Kristin Breder. Creep deformation an Alumina-Silicon Carbide composite produced via a directed metal oxidation process // *J. Amer. Ceram. Soc.*, 1996, v.79, № 8, p. 2218 – 2220.
70. Тихов С.Ф., Романенков В.Е., Садыков В.А., Пармон В.Н., Ратько А.И. Пористые композиты на основе оксид – алюминиевых керметов (синтез и свойства). Новосибирск: изд-во СО РАН, филиал «Гео», 2004, 205 с.
71. Ратько А.И., Романенков В.Е., Крупенькина Ж.В. Механизм химического взаимодействия порошка алюминия с водой при формировании пористого композита Al₂O₃/Al // *Докл. НАН Беларуси*, 2004, т.48, №1, с. 63 – 65.
72. Тихов С.Ф., Потапова Ю.В., Фенелонов В.Б. Пористая Al₂O₃/Al металлокерамика, полученная окислением порошкообразного алюминия в гидротермальных условиях с последующей термической диссоциацией. Влияние по-

- рошкообразных добавок на состав и текстурные характеристики компози- тов $\text{MeO}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}$ // Кинетика и катализ, 2004, т.45, вып. 4, с. 642 – 653.
73. Лурье Б.А., Чернышев А.Н., Перова Н.Н., Светлов Б.С. Кинетика взаимодействия алюминия с водой и водными растворами щелочей // Кинетика и катализ, 1976, т. 17, № 6, с. 1453 – 1458.
74. Литвинцев А.И., Ивашко К.В., Климова Л.Н. Микроструктурные изменения в частицах промышленных алюминиевых пудр АПС – 1,2,3 при отжиге // Порошковая металлургия, 1970. № 11, с. 10 – 15.
75. Лепинь Л.К. Кинетика окисления металлов в воде и водных солевых рас- творов. Окисление высокораздробленных металлов (водных суспензий, гидрозолей) // Изв. АН Латв. ССР, сер. хим., 1974, № 1, с.871 – 874.
76. Alwin R.S. The growth of hydrous oxide films on aluminum // J. Electrochem. Soc., 1974, v. 121, № 10, p. 1322 – 1328.
77. Жилинский В.В., Локенбах А.К., Лепинь Л.К. Влияние гидратации оксид- ного слоя на кинетику взаимодействия порошков алюминия с водными сре- дами // Физическая химия и технология дисперсных порошков. Киев: ИПМ АН УССР, 1984, с. 112 – 116.
78. Ратько А.И., Романенков В.Е., Болотникова Е.В., Крупенькина Ж.В. Гидро- термальный синтез пористой металлокерамики $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}$. Влияние термиче- ской дегидратации байерита на процесс формирования пористого компози- та $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}$ // Кинетика и катализ, 2004, т. 45, вып. 1, с. 169 – 176.
79. Ратько А.И., Романенков В.Е., Болотникова Е.В., Крупенькина Ж.В. Эво- люция структуры пористого композита $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}$ при высокотемпературной обработке // Весці НАН Беларусі, 2003, № 3, с. 5 – 10.
80. Кузей А.М., Ласковнев А.П., Лыскова Ю.В. Окисление быстроохлажденных алюминиевых порошков // Весці НАН Беларусі, сер. физ-тэхн. нав., 1992, № 2, с. 6 – 10.
81. Шевченко В.Г., Кононенко В.И., Латош И.Н. Влияние дисперсности на ки- нетику окисления алюминия // Порошковая металлургия, 1991, № 5, с. 80 – 82.

82. Ильин А.П., Проскуровская Л.Т. Окисление алюминия в ультрадисперсном состоянии на воздухе // Порошковая металлургия, 1990, № 9, с. 32 – 35.
83. Курдюмов А.В., Инкин С.В., Чулков В.С., Графас Н.И. Флюсовая обработка и фильтрование алюминиевых расплавов. М.: Металлургия, 1980, 196 с.
84. Локенбах А.К., Запорина Н.А., Кнителе А.З. Влияние условий нагрева на агломерацию порошкообразного алюминия в атмосфере воздуха // Физика горения и взрыва, 1985, № 1, с. 73 – 82.
85. Запорина Н.А., Локенбах А.К. Образование и морфология нитевидных кристаллов оксида алюминия на поверхности высокодисперсного алюминия // Изв. АН Литв. ССР, сер. хим., 1987, № 6, с. 696 – 702.
86. Амосов А.П., Боровинская И.П., Мержанов А.Г. Порошковая технология самораспространяющегося высокотемпературного синтеза / учебное пособие, М.: Машиностроение, 2007, 469 с.
87. Амосов А.П., Макаренко А.Г., Окунев А.Б. Синтез композиционных порошковых соединений в режиме СВС с фильтрацией газов при атмосферном давлении // Вестник Самарского государственного технического университета, сер. физико-математические науки, № 16, 2002, с. 118 – 121.
88. Левашов Е.А. Разработка технологических процессов получения новых керамических и керамико-металлических материалов методом СВС // Дисс. д.т.н., М.:МИСиС, 1995, 97 с.
89. Мержанов А.Г. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез. Новые проблемы / под ред. Ю.М. Колотуркина, М.: Химия, 1983, с. 5 – 45.
90. Ильин А.П., Громов А.А. Горение алюминия и бора в сверхтонком состоянии, Томск: изд-во Томского университета, 2002, 154 с.
91. Маликова Е.В. Получение керамических материалов методом СВС в системах «Al-O-N», «Ti-O-N», «Zr-O-N» // Автореф. дисс. к.т.н., Томск, 2012, 22 с.
92. Зозуля В.Д., Боровинская И.П. Металлокерамические уплотнительные СВС – материалы // Перспективные материалы, № 2, 2003, с. 49 – 54.

93. Гопиенко В.Г., Смагорский М.Е., Григорьев А.А., Беллавин А.Д. Спеченные материалы из алюминиевых порошков.// М.: Metallurgy, 1993, 320с.
94. Похил П.Ф., Беляев А.Ф., Фролов Ю.В., Логачев В.С., Коротков А.И. Горение порошкообразных металлов в активных средах.// М.: Наука, 1972, 294с.
95. Практикум по технологии керамики и огнеупоров / под ред. Д.Н. Полубо-
ринова и Р.Я. Попильского. М.: изд-во литературы по строительству, 1972,
351с.
96. Васильев В.А., Митин Б.С., Пашков И.Н., Серов М.М., Скуридин А.А., Лу-
кин А.А., Яковлев В.Б. Высокоскоростное затвердевание расплава. М.: СП
ИНТЕРМЕТ ИНЖИНИРИНГ, 1998, 400с.
97. Попов О.Н., Рыбалкин П.Т., Соколов В.А., Иванов С.Д. Производство и
применение плавнелитых огнеупоров. М.: Metallurgy, 1985, 256с.
98. Иванов Д.А., Ситников А.И., Шляпин С.Д. Дисперсноупрочненные, волок-
нистые и слоистые неорганические композиционные материалы: учебное
пособие.// М.: МГИУ, 2010, 230с.
99. Стрелов К.К., Кащеев И.Д., Мамыкин П.С. Технология огнеупоров: учебник
для техникумов.// М.: Metallurgy, 1988, 528с.
100. Буланов В.Я., Кватер Л.И., Долгаль Т.В. Угольникова Т.А., Акименко
В.Б. Диагностика металлических порошков.// М.: Наука, 1983, 278с.
101. Лукин Е.С., Андрианов Н.Т. Технический анализ и контроль производ-
ства керамики.// М.: Стройиздат, 1986, 272с.
102. Кипарисов С.С., Либенсон Г.А. Порошковая металлургия.//М.: Metallур-
гия, 1980, 496с.
103. Золоторевский В.С. Механические испытания и свойства металлов.//М.:
Metallurgy, 1974, 303с.
104. Баринов С.М., Шевченко В.Я. Прочность технической керамики.// М.:
Наука, 1996, 159с.
105. Арзамасов Б.Н., Макарова В.И., Мухин Г.Г., Рыжов Н.М., Силаева В.И.
Материаловедение: учебник для вузов.// М.: изд-во МГТУ им. Н.Э. Баумана,
2001, 648с.

106. Красулин Ю.Л., Баринов С.М., Иванов В.С. Структура и разрушение материалов из порошков тугоплавких соединений.//М.: Наука, 1985, 148с.
107. Ситников А.И. Получение термостойкого кермета $Al_2O_3 - Al$ реакционным спеканием.// Дисс. к.т.н., М. 2005, 190с.
108. Скидан Б.С., Борисов С.А. Высокотемпературные испытания теплоизоляционных огнеупорных материалов на теплопроводность.// Огнеупоры и техническая керамика, 1999, №4, с. 38 – 41.
109. Горелик С.С., Скаков Ю.А., Расторгуев Л.Н. Рентгенографический и электронно-оптический анализ.// М.: изд-во МИСИС, 1994, 328с.
110. Г. Готтштайн. Физико–химические основы материаловедения.// пер. с англ. М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2009, 400с.
111. Гусев А.И. Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии.// М.: ФИЗМАТЛИТ, 2007, 416с.
112. Шевченко В.Я., Баринов С.М. Техническая керамика.// М.: Наука, 1993, 187с.
113. W.H. Simmons, H.A.Appleton, Soap manufacture.// London, 1908., 170 p.
114. Товбин И.М., Залипо М.Н., Журавлев А.М. Производство мыла.//М.: Пищевая промышленность, 1976, 205с.
115. Левашов Е.А., Рогачев А.С., Юхвинд В.И., Боровинская И.П. Физико-химические и технологические основы самораспространяющегося высокотемпературного синтеза.//М.: БИНОМ, 1999, 176 с.
116. Металловедение алюминия и его сплавов: Справочник / под ред. И.Н. Фридляндера.// М.: Metallurgia, 1983, 280 с.
117. Карпинос Д.М., Тучинский Л.И., Вишняков Л.Р. Новые композиционные материалы// Киев: Высшая школа, 1977, 312 с.
118. Митин Б.С., Фомина Г.А., Иванов Д.А. Разрушение композиционных керамических материалов: учебное пособие // М.: МАТИ, 1989, 74 с.
119. Керамика из высокоогнеупорных окислов / под ред. Д.Н. Полубояринова и Р.Я. Попильского // М.: Metallurgia, 1977, 304 с.

120. Л. Энгель, Г. Клингеле. Растровая электронная микроскопия. Разрушение / справочник, перевод с немецкого. М.: Металлургия, 1986, 232 с.
121. Беляков А.В. Механическая обработка неорганических неметаллических материалов / учебное пособие. М.: издательский центр РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2001, 39 с.
122. Химическая технология керамики – учебное пособие для вузов / под ред. И.Я. Гузмана. М.: ООО РИФ «Стройматериалы», 2003, 496 с.
123. Иванов А.Б., Бакунов В.С. Показатели качества и теплофизические свойства огнеупоров. М.: КМС ИВТАН, 1982, 55 с.
124. Панасюк А.Д., Фоменко В.С., Глебова Г.Г. Стойкость неметаллических материалов в расплавах / справочник. Киев: Наукова Думка, 1986, 352 с.
125. Степин П.А. Сопротивление материалов / учебник. М.: Интеграл-Пресс, 1997, 320 с.
126. Шевченко В.Я. Введение в техническую керамику. М.: Наука, 1993, 112 с.
127. Лясоцкая В.С. Термическая обработка сварных соединений титановых сплавов. М.: Экомет, 2003, 352 с.