



МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ
УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«МОСКОВСКИЙ АВИАЦИОННЫЙ ИНСТИТУТ
(национальный исследовательский университет)»

На правах рукописи

ИВАНОВ ДМИТРИЙ АЛЕКСЕЕВИЧ

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

Специальность

05.16.06 – «Порошковая металлургия и композиционные материалы»

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени доктора технических наук

Москва – 2019

Оглавление

Введение.....	4
Глава 1. Состояние вопроса	12
1.1 Перспективы применения конструкционных алюминиевых сплавов и алюмоматричных дисперсно-упрочненных композиционных материалов в технике.....	12
1.2 Основные закономерности процессов получения и физико-механические свойства конструкционных алюминиевых сплавов.....	18
1.2.1 Особенности закалки и старения алюминиевых сплавов.....	19
1.2.2 Получение и свойства жаропрочных алюминиевых сплавов.....	23
1.3 Технологические подходы, используемые для изготовления алюмоматричных дисперсно-упрочненных композиционных материалов.....	30
1.3.1 Твердофазное компактирование механолегированных композитных порошковых смесей.....	33
1.3.2 Жидкофазные методы получения алюмоматричных дисперсно-упрочненных композиционных материалов.....	44
<i>Выводы по главе 1</i>	<i>53</i>
Глава 2. Объекты и методы исследования.....	56
Глава 3. Изучение свойств высокодисперсного алюминиевого порошка промышленной марки ПАП-2, используемого в технологии композиционного материала Al-Al₂O₃.....	63
3.1 Распределение частиц ПАП-2 по размерам, особенности их структуры....	65
3.2 Разработка математической модели для оценки расчетным методом толщины оксидной пленки на поверхности плоских частиц ПАП-2.....	71
3.3 Исследование закономерностей процессов термообработки алюминиевого порошка ПАП-2 на воздухе и в вакууме.....	78
3.4 Изучение закономерностей процесса прессования шихты на основе алюминиевого порошка ПАП-2.....	88
<i>Выводы по главе 3</i>	<i>98</i>
Глава 4. Получение композиционного материала в системе Al-Al₂O₃ методом реакционного спекания порошковых заготовок из ПАП-2 на воздухе в режиме фильтрационного горения.....	100
4.1 Физико-химические аспекты реакционного спекания порошковых заготовок из ПАП-2 на воздухе в режиме фильтрационного горения.....	102
4.2 Изучение процесса формирования мелкокристаллического α-Al ₂ O ₃ - покрытия на поверхности порошковой заготовки из ПАП-2 в результате ее фильтрационного горения на воздухе.....	114
<i>Выводы по главе 4</i>	<i>127</i>
Глава 5. Перспективы получения пористой керамики на основе Al₂O₃ с использованием процесса фильтрационного горения на воздухе порошковых заготовок, содержащих ПАП-2.....	129
5.1 Специфика керамики как конструкционного огнеупорного материала.....	132
5.1.1 Известные методики определения термостойкости керамических	

материалов.....	134
5.1.2 Разработка новой методики оценки термостойкости конструкционной керамики по чувствительности ее структуры к концентратору напряжений...	151
5.2 Технология пористой термостойкой алюмооксидной керамики, полученной с использованием фильтрационного горения.....	161
5.3 Технология пористой термостойкой алюмооксидной керамики, полученной в результате эффекта «зонального уплотнения» при спекании порошковых заготовок из высокодисперсных продуктов сгорания порошка ПАП-2 на воздухе.....	169
5.4 Технология ультралегковесной высокопористой теплоизоляции на основе Al_2O_3 с использованием фильтрационного горения.....	183
<i>Выводы по главе 5</i>	187
Глава 6. Физико-химические аспекты технологии получения дисперсно-упрочненного и волоконно-армированного композиционного материала с использованием алюминиевого порошка ПАП-2.....	190
6.1 Особенности изготовления и физико-механические свойства дисперсно-упрочненного композиционного материала в системе Al- Al_2O_3 , полученного путем твердофазного спекания в вакууме порошковых заготовок из ПАП-2...	193
6.2 Особенности изготовления и физико-механические свойства дисперсно-упрочненного композиционного материала в системе Al- Al_2O_3 , полученного при жидкофазном спекании в вакууме порошковых заготовок из ПАП-2.....	199
6.3 Особенности изготовления и физико-механические свойства волоконно-армированного композиционного материала Al- Al_2O_3 (матрица) – сталь (волокно), полученного твердофазным спеканием на воздухе порошковых заготовок из ПАП-2, наполненных стальным волокном.....	233
<i>Выводы по главе 6</i>	249
Выводы по работе	252
Список литературы.....	256
Приложение 1.....	284
Приложение 2.....	299
Приложение 3.....	300

Введение

Актуальность проблемы

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

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

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

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

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

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

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

Существует много марок алюминиевых пудр с очень высокой удельной поверхностью для применения в некоторых специальных областях техники, например, для производства пиротехнических изделий и в качестве компонента твердого топлива. Наиболее дисперсной является пудра марки ПАП-2. Частицы чешуйчатой формы размером порядка 50 на 100 мкм и толщиной 250-500 нм покрыты пленкой оксида алюминия толщиной 1-5 нм. Такие параметры делают пудру исключительно интересным материалом для создания новых нанослоистых дисперсно-упрочненных КМ в системе $Al - Al_2O_3$. Однако ранее пудра не использовалась в традиционных процессах порошковой металлургии из-за крайне низких технологических свойств, главным из которых было отсутствие формуемости.

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

На примере пудры ПАП-2 была показана принципиальная возможность получения из высокодисперсных порошков новых нанослоистых дисперсно-упрочненных КМ системы $Al - Al_2O_3$, а также пористой алюмооксидной керамики. Однако для практической реализации предлагаемых решений необходимо решить ряд научных и технических вопросов.

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

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

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

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

2. Разработать научно-технологические основы процесса получения нанослоистых КМ в системе Al – Al₂O₃ путем реакционного спекания (РС) в режиме фильтрационного горения (ФГ) на воздухе порошковых заготовок из ПАП – 2;

3. Изучить физико-химические процессы, обеспечивающие создание мелкокристаллического алюмооксидного (α – Al₂O₃) покрытия на поверхности порошковой заготовки из ПАП – 2 в результате ее ФГ на воздухе;

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

5. Оценить возможности дополнительного армирования алюмоматричного КМ Al-Al₂O₃ волокнами;

6. Разработать технологические схемы и режимы, позволяющие получать высокопористую керамику на основе Al₂O₃ с использованием ФГ на воздухе порошковых заготовок из ПАП-2.

Научная новизна

1. Впервые показана принципиальная возможность получения новых нанослоистых алюмоматричных дисперсно-упрочненных и волоконно-армированных КМ из промышленного высокодисперсного алюминиевого порошка ПАП – 2 с чешуйчатой формой частиц субмикронной толщины, перспективных для применения их в качестве конструкционных, жаропрочных и функциональных материалов. Разработаны керметы Al – Al₂O₃ с варьированием алюмооксидной фазы от 5 до 40 об %, высокопористая (от 30 до 90 %) алюмооксидная керамика, алюмоматричные КМ на основе Al – Al₂O₃, в том числе, упрочнённые волокнами аустенитной стали 08X17H13M2;

2. Установлено, что отсутствие прессуемости порошка ПАП-2 в состоянии поставки обусловлено существенным наклепом его частиц и наличием покрытия из стеарина на их поверхности. Термообработка порошка на воздухе или в

вакууме значительно улучшает его прессуемость, что делает возможным применение традиционных методов порошковой металлургии для получения из него заготовок и деталей;

3. Показано, что замещение стеаринового покрытия на частицах порошка пленкой из оксида алюминия толщиной до 10 нм обеспечивается при нагреве ПАП – 2 на воздухе до 350 °С с последующей изотермической выдержкой. Образующиеся при этом газообразные продукты сгорания стеарина, представляющие собой смесь газов CO, CO₂ и паров H₂O, играют в процессе отжига роль защитной среды;

4. Установлено, что после нагрева ПАП-2 на воздухе и последующего его отжига в вакууме (термообработка в режиме «воздух-вакуум»), происходит образование слоистых гранул размером 10 – 50 мкм из алюминиевых частиц, на поверхности которых формируются округлые алюмооксидные включения (γ – Al₂O₃) наноразмерного диапазона. Предложен механизм образования этих включений, основанный на различии коэффициентов термического расширения поверхностной алюмооксидной пленки и алюминиевой основы;

5. Показано, что использование порошка ПАП-2 после термообработки в режиме «воздух-вакуум», прессования и спекания порошковых заготовок в вакууме (600 °С, 1 час), обеспечивает получение нанослоистого дисперсно-упрочненного КМ, в объеме слоев которого содержатся равномерно распределенные наночастицы γ Al₂O₃;

6. Установлено, что реакционное спекание в режиме фильтрационного горения порошковых заготовок на воздухе, обеспечивает получение нанослоистого композиционного материала (кермета Al – Al₂O₃) с возможностью варьирования содержания оксида алюминия до 40 об %. Показано, что при реакционном спекании добавка порошка тонкомолотого натрий-силикатного стекла выступает в качестве активатора спекания порошковых заготовок из ПАП-2. Предложен механизм формирования мелкокристаллического α -Al₂O₃ покрытия на изделиях, основанный на реализации последовательности газотранспортных реакций взаимодействия паров Al и атомарного кислорода с образованием

летучих субоксидов – AlO , Al_2O и, в конечном итоге, сконденсированной фазы - $\alpha-Al_2O_3$.

7. Установлено, что нагрев и выдержка в вакууме ($630\text{ }^\circ\text{C}$, 1 час) порошковых заготовок из ПАП-2, содержащих стеарин, обеспечивает его термическое разложение с формированием углеродного остатка в поверхностных слоях чешуйчатых алюминиевых частиц с последующим синтезом карбида алюминия и образованием расплава эвтектического состава $Al-Al_4C_3$. При охлаждении в слоистой структуре заготовок формируются наноразмерные кристаллы Al_4C_3 .

Практическая значимость

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

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

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

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

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

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

2. Разработана методика и устройство для определения термостойкости керамики конструкционного назначения, что позволило существенно повысить точность оценки данной характеристики. Разработанный способ и устройство были внедрены в лабораторный практикум по специальной дисциплине на кафедре МиТОМ МАИ.

На способы получения новых материалов получено 13 патентов РФ.

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

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

Методология и методы исследования

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

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

Статистическую обработку экспериментальных данных проводили по стандартным методикам.

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

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

Положения, выносимые на защиту

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

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

- закономерности реакционного спекания на воздухе порошковых заготовок из ПАП-2, обеспечивающие получение керметов Al-Al₂O₃ и высокопористой алюмооксидной керамики различного назначения;

- физико-механические свойства разработанных новых композиционных материалов;

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

Вклад соискателя

Личное участие автора выразилось в постановке задач исследований, проведении экспериментов, получении результатов и их научном анализе; разработке технологических подходов, обеспечивающих получение нанослоистых дисперсно-упрочненных и волоконно-армированных КМ в системе Al – Al₂O₃ реакционным спеканием в режиме ФГ, твердофазным спеканием на воздухе и в вакууме, а также жидкофазным вакуумным спеканием порошковых заготовок из

ПАП-2; кроме того – в разработке способов получения пористой керамики на основе оксида алюминия с использованием метода ФГ и создании новой методики определения термостойкости конструкционных керамических материалов, использованной для разработанного алюмооксидного материала.

Публикации

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

Апробация работы

Основные результаты и положения работы докладывались и обсуждались на: Научно-практич. конф. «Стекло и керамика: производство и применение (Москва, 1997), Всероссийской научно-тех. конф. «Новые материалы и технологии» (Москва, 1997), Всероссийской выставке «Прикладные технологии» (Москва, 1999), Межд. научно-тех. конф. «Новые материалы и технологии на рубеже веков» (Пенза, 2000), Всероссийской научно-тех. конф. «Материалы и технологии XXI века» (Пенза, 2001), Всероссийской научно-тех. конф. «Быстрозакаленные материалы и покрытия» (Москва, 2002), Межд. научно-практ. конф. «Наука и технология силикатных материалов – настоящее и будущее» (Москва 2003), 4-ой Всероссийской научно-тех. конф. «Быстрозакаленные материалы и покрытия» (Москва, 2005), 5-ом Межд. аэрокосмическом конгрессе IAC'06. (Москва, 2006), 17-ой Межд. конф. по физике взаимодействия заряженных частиц с кристаллами (Москва, 2007), 8-й Межд. научно-тех. конф. ГНПО ПМ (Минск, 2008), 9-й Межд. научно-тех. конф. ГНПО ПМ (Минск, 2010), 5-ой Межд. специализированной выставке «Композит – Экспо», пав.1, зал 1 (Москва, 2012), 10-й Межд. научно-тех. конф. ГНПОПМ (Минск, 2012), 12th China-Russia Symposium on Advanced Materials and Technologies «Advanced Metals, Ceramics and Composites» (Kunming, China, 2013), 14-ой Межд. научно-тех. конф. «Быстрозакаленные материалы и покрытия» (Москва, 2016), IX-ой Евразийской научно-практ. конф. «Прочность неоднородных структур (ПРОСТ 2018)» (Москва, 2018), XV – ой Межд. научно-тех. конф. «Быстрозакаленные материалы и покрытия» (Москва, 2018), Межд. научно-тех. конф. «Актуальные проблемы порошкового материаловедения» (Пермь, 2018).

Структура работы

Диссертация состоит из введения, 6 глав, общих выводов и списка литературы, включающего 273 наименования. Диссертация изложена на 283

страницах, содержит 85 рисунков и 24 таблицы. Приложение составляет 18 страниц.

Глава 1. Состояние вопроса

Тема настоящей диссертационной работы потребовала рассмотрения известных и новых технологических подходов, используемых для получения конструкционных алюминиевых сплавов, в том числе жаропрочных, а также алюмоматричных композиционных материалов, содержащих дисперсные включения упрочняющих фаз.

Как будет показано ниже, такие материалы имеют широкое применение в различных областях техники.

Следует отметить, что физико-химические аспекты формирования дисперсно-упрочненных структур в рассматриваемых материалах принципиально отличны, хотя, в конечном итоге, механизмы торможения разрушения, протекающего в них на стадии зарождения трещины, являются аналогичными и базируются на блокировании движущихся дислокаций дисперсными включениями в полосах скольжения.

Понимание этих вопросов было важным, поскольку разработанные в рамках данной диссертации нанослоистые дисперсно-упрочненные КМ дополнительно обладали резервом для повышения сопротивления движению дислокаций на границах между нанослоями.

1.1 Перспективы применения конструкционных алюминиевых сплавов и алюмоматричных дисперсно-упрочненных композиционных материалов в технике

Разработка новых составов и технологий конструкционных алюминиевых сплавов, а также алюмоматричных дисперсно-упрочненных композиционных материалов (АМДУКМ), во многом обусловлена высокими показателями

характеристик весовой эффективности (удельной прочности и удельной жесткости) этих материалов [1].

Можно видеть, например, (таблица 1.1) что алюминиевые сплавы являются наиболее легкими (с наименьшей плотностью) конструкционными материалами по сравнению с титановыми сплавами и сталями [2].

При этом их удельная прочность сопоставима с этими показателями для высокопрочных марок титановых сплавов и сталей.

При условии обеспечения высокого сопротивления разрушению такие материалы являются незаменимыми для использования в качестве элементов конструкций в широком температурном интервале (от -196°C до 500°C) [3,4].

Упрочнение конструкционных алюминиевых сплавов, в общем случае, достигается за счет выделения дисперсных (наноразмерных) метастабильных фаз в сплаве в процессе его старения [5,6].

В отличие от этого, армирование АМДУКМ реализуется за счет введения в состав алюминиевой матрицы равномерно распределенных высоко модульных микронных или наноразмерных частиц оксидов, карбидов или боридов (Al_2O_3 , SiC , TiC , B_4C , TiB_2). Количество таких частиц в объеме матрицы может варьироваться в значительных пределах (1 – 70%) [7].

Следует отметить, что преимуществом АМДУКМ является термостабильность структуры таких материалов благодаря отсутствию коагуляции армирующих частиц и их взаимодействия с матрицей.

В результате торможение дислокаций на армирующих дисперсных частицах в напряженном материале наблюдается при значительно высокой температуре, близкой к температуре плавления алюминия.

Также наличие в составе АМДУКМ дисперсных керамических частиц (оксидов, карбидов, боридов) обеспечивает сочетание в композите пластичности, свойственной матрице, и высокой твердости, характерной керамике. Это открывает перспективы широкого использования таких материалов в качестве абразивных и триботехнических изделий [8].

Значительные перспективы применения рассматриваемых материалов открываются в авиационной и автомобильной промышленности.

Таблица 1.1 – Показатели плотности и удельной прочности различных конструкционных материалов [2]			
Материал	γ , г/см ³	σ_b , МПа	Удельная прочность, км
Al – сплавы:			
AK 4 – 1	2,80	420	15
Д 16 Т	2,78	450	16,2
В 96	2,82	550	19,5
В 96 Ц – 1 [4,5]	2,89	700	24,2
Ti – сплавы:			
OT 4	4,55	800	17,5
BT 6	4,45	900	20
BT 22	4,55	1100	24,2
Стали:			
30 ХГСА	7,85	1100	14
ВНС – 2	7,76	1250	16
ВНС - 5	7,82	1450	18,5

Например, известно [9], что в конструкции самолета Боинг 787 значительное место занимают конструкционные алюминиевые сплавы и алюмоматричные композиционные материалы (не менее 20% по массе), что позволяло существенно снизить массу самолета.

Помимо использования алюмоматричных композитов в качестве конструкционных элементов планера самолета, считается перспективным их применение для изготовления коррозионностойких изделий, эксплуатируемых в

морской воде [10], например таких, как задняя часть корпуса торпеды, получаемая экструзией.

В автомобилестроении они используются для изготовления поршней дизельных двигателей (Toyota), цилиндрических вкладышей (Honda Prelude), ведущего вала (General Motors), дисков заднего тормоза (Plymouth Prowler, Lotus Elise, and Volkswagen Lupo) [11].

Известно также применение алюминиевых сплавов и алюмоматричных композитов как легких элементов в составе комбинированной бронезащиты [12].

Например, выбор алюминиевого сплава для использования в составе подложки бронемодуля (рисунок 1.1) обусловлен способностью сплава обеспечивать высокую гибкость при сочетании со значительной упругостью и малой деформацией. Эти свойства являются весьма важными, поскольку благодаря ним достигается эффективное защитное действие данной конструкции.

Это следует из рассмотрения механизма гашения энергии пули при ее попадании в поверхность бронемодуля.

При нормальном попадании пули (1) происходит притупление ее кончика о высокотвердый керамический слой. В этом случае кинетическая энергия пули расходуется на дробление керамики (рисунок 1.1, б) с образованием осколков (3), которые выбрасываются из зоны разрушения (2). Здесь гашение энергии достигается за счет преодоления пулей значительных сил трения при ее контакте с осколками керамики в зоне действия сжимающих напряжений.

Следует отметить, что сочетание высокой гибкости и упругости слоя из алюминиевого сплава существенно продлевает время контакта пули с осколками керамики в этой зоне, препятствуя их моментальному разлету вследствие хрупкого разрушения.

И наконец, остаточная кинетическая энергия пули поглощается за счет упругого деформирования подложки без ее разрушения, что обеспечивается во многом свойствами алюминиевого сплава в сочетании со слоями кевларовой ткани.

Разумеется, что использование алюминиевых сплавов и алюмоматричных композитов в технике далеко не ограничивается только приведенными выше примерами, при этом существует значительная востребованность в таких легких материалах с повышенными показателями характеристик весовой эффективности в различных областях техники.

Важно отметить, что при создании новых технологических подходов, позволяющих получать такие материалы, значительное внимание уделяется разработке экономичных способов их получения, обеспечивающих изготовление композитов с широким спектром физико-механических и эксплуатационных свойств.

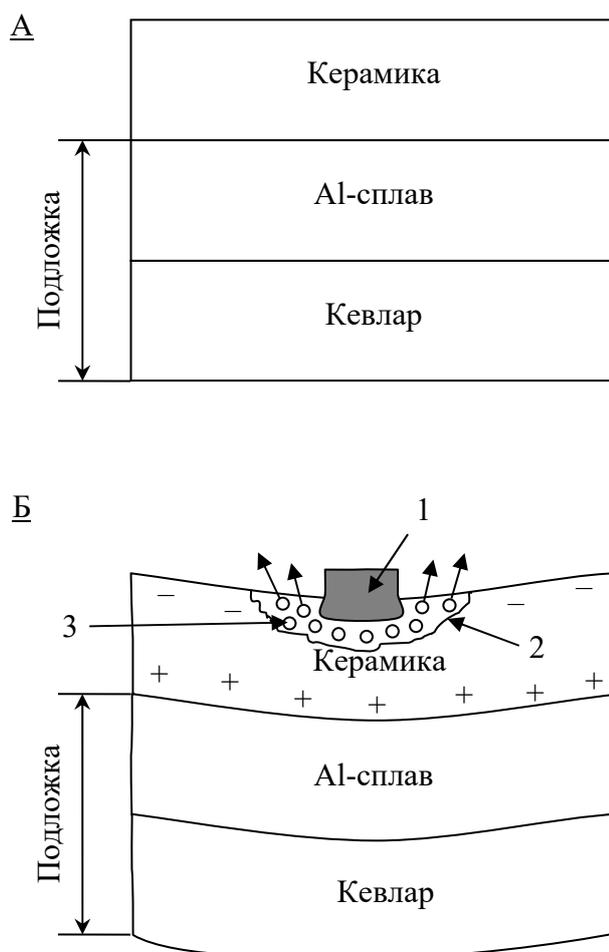


Рисунок 1.1 Схематическое изображение броневых модуля (БМ).

А – слоистая структура БМ, включающая чередующиеся слои: керамика, выбранная из ряда - V_4C , TiB_2 , SiC , Al_2O_3 , толщиной 6-15 мм; Al-сплав – дюраль; кевлар – 12-35 слоев.

Б – попадание пули (1) в керамический слой.

«-» – сжимающие напряжения в керамическом слое, «+» – растягивающие напряжения в поверхностном керамическом слое, 2 – область дробления керамики в поверхностном слое, 3 – осколки керамики в зоне (2), (стрелками показано направление выброса осколков).

1.2 Основные закономерности процессов получения и физико-механические свойства конструкционных алюминиевых сплавов

Алюминиевые сплавы, используемые в качестве элементов конструкций, могут быть классифицированы в соответствии со схемой, приведенной на рисунке 1.2 [1,4, 5,13].

Согласно данной схеме алюминиевые сплавы различаются по способу получения и могут быть разделены на три основные группы: деформируемые, литейные и порошковые.

Деформируемые сплавы изготавливают путем обработки давлением слитков, а также порошковых и гранульных брикетов для производства различных полуфабрикатов: листов, плит, прутков, профилей, труб, поковок, штамповок, проволоки.

Получение литейных сплавов предполагает литье расплава на основе алюминия в формы с последующей его кристаллизацией для производства фасонных и сложнопрофильных отливок.

Для получения порошковых сплавов в качестве исходного сырья применяют порошки или гранулы, которые по своему химическому составу и свойствам могут значительно отличаться от деформируемых и литейных сплавов. Для их компактирования чаще всего используют горячее прессование засыпки порошка в пресс-форме или горячую экструзию порошковых заготовок.

В предложенной схеме рассматривается порошковый сплав Al – С, полученный из механолегированной порошковой смеси, который нами отнесен к алюмоматричным дисперсно-упрочненным композиционным материалам, особенности получения которых будут рассмотрены в следующем разделе.

Кроме того, по уровню прочности при нормальной температуре алюминиевые сплавы предложено разделять как низкопрочные (σ_B – менее 300 МПа), среднепрочные ($300 \text{ МПа} < \sigma_B < 450 \text{ МПа}$) и повышенной прочности (σ_B – более 450 МПа) [4].

1.2.1 Особенности закалки и старения алюминиевых сплавов

Важным аспектом технологии получения алюминиевых сплавов является их упрочнение в результате термической обработки, которая включает процесс закалки и последующего старения.

Под закалку сплавы нагревают, обычно, до температуры в интервале от 400 до 500 °С, а затем закалывают в холодную или кипящую воду, также закаливание возможно в масле или на воздухе [5,14].

В результате закалки в структуре сплава фиксируются пересыщенные твердые растворы легирующих элементов в алюминии, степень пресыщения которых может быть значительно увеличена, например, при получении гранул методом ВЗР со скоростью охлаждения $10^5 - 10^6$ К/с [15].

Естественное старение сплавов проводят путем их вылеживания при комнатной температуре, время вылеживания может варьироваться в широком временном интервале (от нескольких часов до нескольких лет) [14,16].

Их искусственное старение реализуют чаще всего за счет нагрева в температурном интервале от 100 °С до 180 °С, при этом возможно использование ступенчатых режимов нагрева, а также комбинирование режимов естественного и искусственного старения [14].

В результате применения специально подобранных режимов старения можно достичь значительного упрочнения алюминиевых сплавов. В этом случае принято выделять «зонное» и «фазовое» старение.

Последовательность зонного и фазового старения рассматриваются [5,17] как стадии постепенного распада пересыщенного твердого раствора между легирующими элементами, входящими в состав сплава, и собственно алюминием.

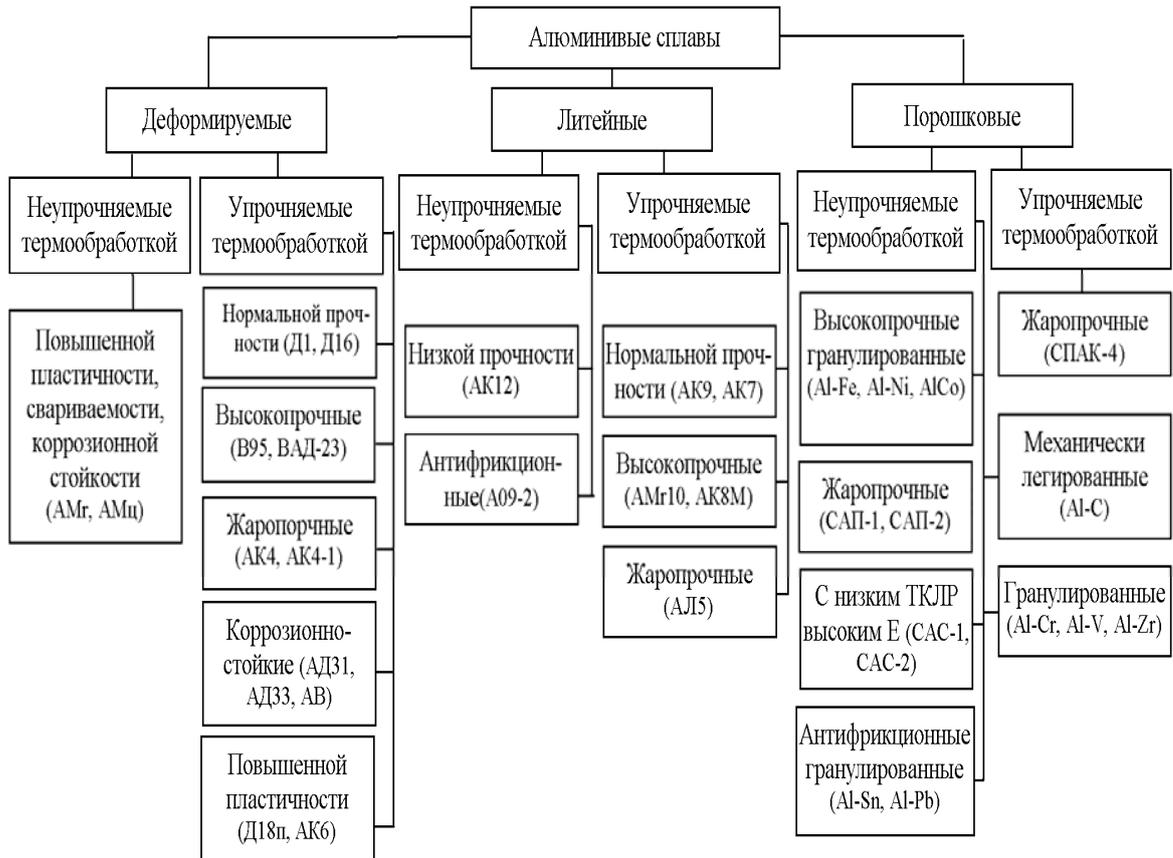


Рисунок 1.2 – Классификация конструкционных алюминиевых сплавов [1].

Первоначально в структуре сплава формируются специфические зоны Гинье – Престона «ГП» (для сплавов Al – Cu –Mg зоны Гинье – Престона – Багаряцкого «ГПБ»), названные в честь их первооткрывателей.

Дифракционными методами установлено [18,19], что эти зоны представляют собой весьма малые (субмикроскопические – 1 – 10 нм) объемы твердого раствора с резко повышенной концентрацией растворенного компонента, сохраняющие решетку растворителя.

Скопление растворенных атомов вызывает местное изменение периода решетки твердого раствора. При этом вследствие отличия размеров атомов растворителя и растворенного компонента, образование зон ГП приводит к возникновению упругих напряжений вокруг них. Данные зоны равномерно

распределены по объему зерен твердого раствора и способны затруднять движение дислокаций.

В работе [20] проведена оценка напряженного состояния в окрестности зоны ГП. Показано, что оно определяется разностью плотностей между зоной ГП и матрицей алюминиевого сплава: с увеличением разности указанных плотностей уровень напряжений в окрестности зоны ГП возрастает, что приводит к упрочнению сплава.

Механизм возникновения зон ГП недостаточно изучен, однако можно полагать, что они зарождаются на дислокациях при воздействии термических напряжений во время закалки, так как этот процесс приводит к понижению свободной энергии системы [20,21].

Установлено [4], что для сплавов после зонного старения характерен невысокий предел текучести ($\sigma_{0,2}/\sigma_B = 0,6 - 0,7$), значительное удлинение (более 10 – 15 %), высокая ударная вязкость и малая чувствительность к трещине. Такие свойства обусловлены сохранением достаточной пластичности сплава, поскольку дислокации не испытывают большого сопротивления при пересечении зон ГП. В этом случае также наблюдается высокая коррозионная стойкость из-за отсутствия границ раздела между зонами ГП и матрицей.

Стадия фазового старения реализуется при повышении температуры и продолжительности нагрева, при этом наблюдается выделение в структуре сплава наноразмерных частиц упрочняющих метастабильных фаз [5,6,22] (таблица 1.2).

Их упрочняющее действие обеспечивается высоким сопротивлением движению дислокаций вследствие их блокирования наночастицами с образованием многочисленных дислокационных петель вокруг них.

Показано [4, 23,24], что следствием этого является повышенный предел текучести ($\sigma_{0,2}/\sigma_B = 0,9 - 0,95$), малое удлинение, пониженное сопротивление развитию трещин при статическом и ударном приложении нагрузки.

Таблица 1.2 – Основные системы алюминиевых сплавов, упрочняемых термической обработкой

Система алюминиевого сплава	Фазы, вызывающие эффект упрочнения в результате термообработки	Метастабильные выделения, возникающие при термообработке
Al – Mg – Si	β (Mg_2Si)	Зоны ГП, β' , β''
Al – Cu – Mg	θ ($CuAl_2$)	Зоны ГП, θ' , θ''
Al – Zn – Mg – Cu	S (Al_2CuMg)	Зоны ГПБ, S' , S''
	M ($MgZn_2$) T ($Al_2Mg_3Zn_3$)	Зоны ГП, M', T'
Al – Cu – Mn	θ ($CuAl_2$)	Зоны ГП, θ' , θ''
Al – Cu – Li	T_B ($Al_{7,5}Cu_4Li$), T_1 (Al_2CuLi)	θ' , T'_1 , δ' (Al_3Li)
Al – Li – Mg	S (Al_2LiMg)	δ'

В данном случае наблюдается также понижение коррозионной стойкости вследствие появления выраженной границы раздела между частицами метастабильной фазы и матрицей.

При дальнейшем увеличении температуры и продолжительности старения наступает стадия коагуляции частиц метастабильных фаз (коагуляция при старении) и образование из них частиц стабильных фаз. При этом может происходить растворение мелких частиц метастабильных фаз в матрице.

В конечном итоге наблюдается потеря сплавом конструкционной прочности. Эти процессы ограничивают применение алюминиевых сплавов в качестве элементов конструкций высокотемпературной техники [24].

Так, например, для деформируемого жаропрочного сплава АК4-1 (в системе Al – Cu – Mg, упрочняющие фазы: θ - CuAl_2 , S - Al_2CuMg , FeNiAl_9) кратковременная прочность при 270 °С составляла не более 80 МПа [5].

Следует отметить, что максимальной жаропрочностью обладают порошковые алюминиевые сплавы типа САП и СПАК-4, особенности их технологии будут рассмотрены ниже.

1.2.2 Получение и свойства жаропрочных алюминиевых сплавов

Порошковый алюминиевый сплав САП (спеченная алюминиевая пудра).

Материал САП представляет собой нагартованную алюминиевую матрицу, упрочненную наноразмерными чешуйчатыми частицами γ - Al_2O_3 .

Его получают путем последовательного холодного и горячего брикетирования тонкого окисленного алюминиевого порошка с чешуйчатой формой частиц и последующего деформирования (ковкой, прессованием, прокаткой, экструзией) горячепрессованных брикетов [25-27].

Тонкий окисленный алюминиевый порошок, состоящий из чешуйчатых частиц, выпускают 4 – х марок (алюминиевая пудра для спекания: АПС-1, АПС-2, АПС-3, АПС-4), отличающихся содержанием алюмооксидной фазы (6-23% масс).

Такую пудру изготавливают размолотом в шаровой мельнице гранулированного порошка марки А6, получаемого распылением жидкого алюминия в атмосфере азота с регулируемым содержанием кислорода (на этой стадии содержание оксида алюминия в порошке А6 составляет 0,5 – 1,0 % масс).

Размол гранул в шаровой мельнице производят также в среде азота с контролируемым содержанием кислорода (2-8% об) и добавкой стеарина (0,25-1,2% масс.) [28].

Стеарин (жировая добавка) выполняет несколько функций. Он предотвращает сваривание чешуйчатых частиц между собой, как поверхностно-

активное вещество (в соответствии с эффектом Ребиндера) способствует интенсивному измельчению гранулята А6, а также исключает возгорание на воздухе высокодисперсной пудры при ее выгрузке из мельницы. При этом также за счет определенной степени агломерирования (комкования) пудры достигается повышение ее насыпной плотности.

Таким образом, вследствие размола в шаровой мельнице формируются чешуйчатые частицы субмикронной толщины с окисленной поверхностью и покрытые тонким слоем стеарина.

На стадии холодного брикетирования, производимого на гидростатических установках [29,30] при давлении $1,5 \cdot 10^8$ Па, происходит уплотнение засыпки из частиц пудры. В результате на чешуйчатых частицах разрываются стеариновые и оксидные пленки, а также между ними формируются первичные контактные мостики по металлической фазе. При указанном давлении брикетирования в брикете формируется сквозная пористость, необходимая для его дегазации.

Технологическая операция дегазации брикетов является весьма важной, поскольку они содержат вещества – источники газовыделения [31-33].

Это - собственно N_2 , адсорбированный поверхностью частиц при помоле в среде азота, кристаллогидрат $Al_2O_3 \cdot 3H_2O$, образующийся вследствие высокой гигроскопичности поверхностной алюмооксидной пленки, а также углерод, входящий в состав стеарина.

Дегазация может быть проведена путем нагрева брикета на воздухе до $500^\circ C$ с определенной изотермической выдержкой, необходимой для полного удаления газов [31]. Процесс газообразования описывается следующими химическими реакциями: 1) $2Al + 3H_2O_{(кр.гидрат)} = Al_2O_3 + 3H_{2(газ)}$; 2) $Al_2O_3 \cdot 3H_2O = Al_2O_3 + 3H_2O_{(пар)}$; 3) $C + 2H_2 = CH_{4(газ)}$; 4) $2C + O_2 = 2CO_{(газ)}$; 5) $N_{2(газ)}$ – продукт десорбции с поверхности частиц АПС.

Количество выделяющихся газов значительно: для брикетов из АПС-3 при содержании алюмооксидной фазы – 13% после изотермической выдержки при $450^\circ C$ общий объем выделяющихся газов составил $12,2 \text{ см}^3/\text{г}$ [31].

Газы следует удалить из брикета перед его горячим прессованием. Иначе они будут создавать в его объеме высокое внутреннее давление, которое будет приводить к его разрушению (трещинообразование, вспучивание).

Режим горячего прессования брикета (620 °С, 700 МПа) должен обеспечивать определенную степень его деформации, составляющую 50-70% [31,34]. Это связано с необходимостью создания резерва по дополнительному уплотнению брикета на заключительной стадии при получении из него конкретных изделий обработкой давлением, например, штамповкой или прокаткой.

На этой заключительной стадии имеет место дополнительное уплотнение брикета за счет пластической деформации алюминиевой матрицы.

В этом случае алюмооксидные пленки на поверхности чешуйчатых частицах за счет действия сдвиговых напряжений разрываются и дробятся, образуя наноразмерные включения алюмооксидной фазы в плотной нагартованной алюминиевой матрице [5].

Здесь следует отметить, что алюмооксидная фаза в алюминиевой матрице представлена кубической модификацией γ - Al_2O_3 вследствие термической обработки брикета в интервале от 20 °С до 620 °С при которой реализуется последовательность модификационных превращений: $Al_2O_3 \cdot 3H_2O$ (гидраргиллит) $\rightarrow Al_2O_3 \cdot H_2O$ (бемит) $\rightarrow \gamma - Al_2O_3$ [4].

Упрочнение САПов, подобно упрочнению стареющих алюминиевых сплавов, объясняется сопротивлением наноразмерных включений $\gamma - Al_2O_3$ движению дислокаций, огибающих частицы и образующих вокруг них дислокационные петли [35].

При этом их преимуществом перед стареющими алюминиевыми сплавами является термическая стабильность структуры благодаря отсутствию коагуляции упрочняющих алюмооксидных частиц и их растворения в алюминиевой матрице вплоть до температуры, близкой к температуре плавления алюминия.

Этим объясняется сохранение достаточно высокой прочности САПов при нагреве до 500 °С (таблица 1.3) [33,34].

Понижение прочности таких материалов с повышением температуры объясняется огрублением их структуры вследствие первичной рекристаллизации, а также развитием дислокационной подвижности в поперечном направлении [4,5].

Материал САП находит применение взамен нержавеющей сталей и титановых сплавов для малонагруженных конструкций, работающих в интервале температур 250 – 500 °С, что позволяет значительно снизить вес конструкций. Из него изготавливают лопатки газовых турбин, поршни форсированных двигателей, поршневые штоки, шестерни и другие детали. Трубы из САП можно успешно применять при бурении глубоких скважин в условиях, когда температура в скважине вследствие земного нагрева достигает 300 – 400 °С [9,27].

Кроме того, благодаря высокой способности поглощать нейтроны, значительной теплопроводности и коррозионной стойкости САП находит применение в элементах конструкции атомных реакторов [9,27].

Порошковый алюминиевый сплав СПАК 4.

В этом сплаве используется комбинированный метод упрочнения алюминиевой матрицы частицами метастабильных фаз системы Al – Cu – Mg, частицами стабильной фазы Al₉FeNi и дисперсными алюмооксидными частицами (γ – Al₂O₃) [36, 37].

Для его изготовления получают гранулы путем распыления расплава соответствующего состава сжатым кислородсодержащим газом. При этом скорость охлаждения получаемых тонких частиц сплава (фракции менее 50 мкм) составляет 10⁴–10⁶ К/с, а особо тонких частиц (фракции 10–1 мкм) –10⁶–10⁸ К/с.

В таких быстроохлажденных сплавах достигается высокая степень пресыщения твердых растворов легирующих элементов в алюминии, а также синтезируются наноразмерные частицы γ – Al₂O₃ [15].

Полученный порошок брикетируют при температуре 450 – 500 °С под давлением 500 – 800 МПа, брикеты дополнительно обрабатывают давлением для формирования изделий, которые подвергают закалке и старению по специальным режимам [5,15].

Для данного материала комбинированный метод упрочнения алюминиевой матрицы заключается в том, что при низких температурах (до 150 – 200 °С) его высокая прочность обеспечивается действием частиц, образующихся в результате распада пересыщенного твердого раствора меди и магния в алюминии, при более высокой температуре (до 300 °С) действуют частицы стабильной фазы Al_9FeNi , а при повышении температуры, близкой к точке плавления алюминия, упрочняющий эффект реализуется благодаря дисперсным частицам $\gamma - Al_2O_3$ [4,5].

На рисунке 1.2 приведены результаты прочностных испытаний на разрыв (σ_B) прутков из порошкового сплава СПАК 4 (кривая 1) и из деформируемого сплава аналогичного состава – без оксидной фазы (кривая 2) при комнатной температуре после нагрева и выдержки образцов в течение 500 часов в температурном интервале от 100 до 400 °С.

Видно, что после изотермической выдержки при 250 °С происходит резкое снижение прочности деформируемого сплава, что обусловлено коагуляцией упрочняющей метастабильной S – фазы [5].

При этом в порошковом сплаве, после такой же выдержки, эффект старения также устраняется, однако его достаточно высокая прочность (300 МПа) сохраняется также после выдержки при 400 °С благодаря блокированию дислокаций частицами стабильной фазы Al_9FeNi и алюмооксидными частицами.

Установлено также, что после выдержки образцов в интервале 100 – 200 °С прочность порошкового сплава ниже, чем у деформируемого, что связывают [4,5] с ускорением диффузионных процессов (распада пересыщенного твердого раствора, коагуляции частиц метастабильной фазы и их превращения в стабильную) в присутствии дисперсных частиц $\gamma - Al_2O_3$.

Сплав СПАК 4 применяется для изготовления поршней длительно работающих на форсированных режимах, юбки и днища поршня [5, 38].

Таблица 1.3 -Механические свойства САП в сравнении с алюминиевым сплавом Д16Т

Марка сплава	Вид полуфабриката	Al ₂ O ₃ , %	T °C	σ _B , МПа	σ _{0,2} , МПа	δ, %	НВ, МПа
Д16Т	прессованный профиль толщиной 5-10 мм.	-	20	450	325	20	1050
			100	400	315	20	
			150	380	305	20	
			200	345	275	18	
			250	275	245	-	
САП-1	прутки и полосы	6 – 9	20	300	240	12	850
			100	260	200	10	
			200	200	170	8	
			300	180	140	7	
			400	110	110	7	
			500	70	60	6	
САП-1	листы 1,5 мм.	6 – 9	20	340	300	4	
			100	260		6	
			200	200		12	
			300	120		14	
			400	60		8	
			500	40		8	
САП-2	прутки и полосы	9 – 13	20	360	250	8	1000
			100	300	220	8	
			200	260	200	6	
			300	180	160	6	
			400	130	120	6	
			500	90	90	3	
САП-3	прутки и полосы	13 – 18	20	450	360	6	1200
			100	380	280	6	
			200	320	260	7	
			300	210	160	7	
			400	160	120	6	
			500	120	100	4	
САП-3	штамповки	13 – 15	20	390	330	6	1100
			350	130	110	8	
			500	80	60	6	

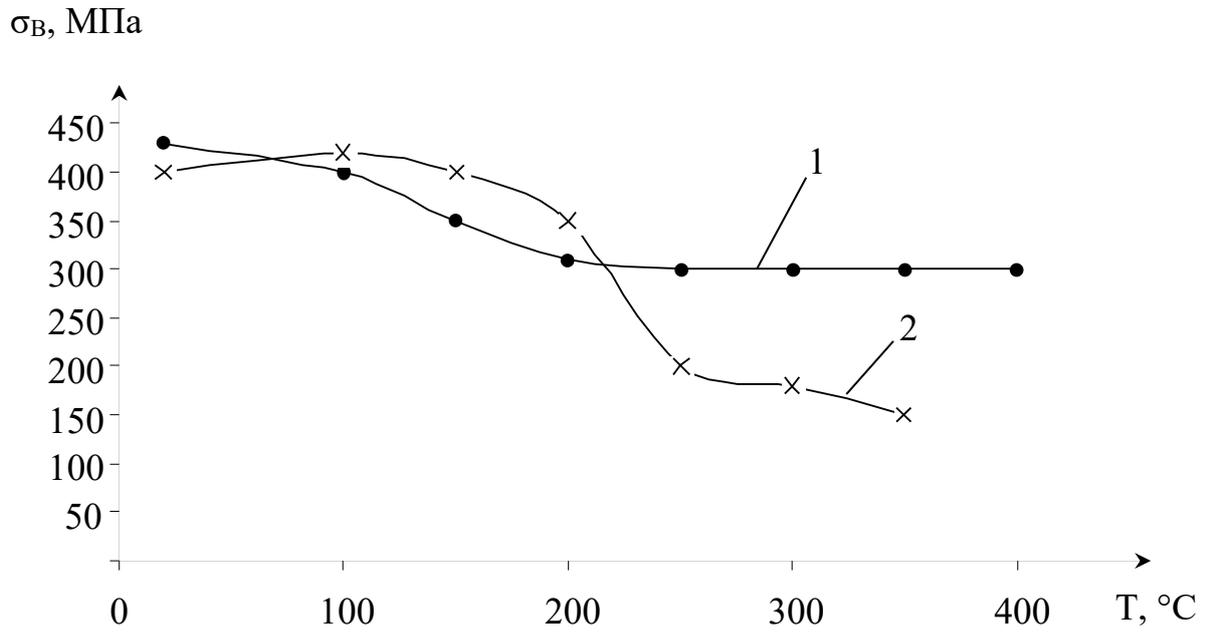


Рисунок 1.2 Зависимость прочности от температуры испытания прутков из порошкового сплава СПАК-4 (кривая 1) и прутков из слитков аналогичного химического состава без оксидной фазы (кривая 2).

1.3 Технологические подходы, используемые для изготовления алюмоматричных дисперсно-упрочненных композиционных материалов

Алюмоматричные дисперсно-упрочненные композиционные материалы (АМДУКМ) могут изготавливаться как твердофазными методами, принятыми в порошковой металлургии, так и жидкофазными методами литья расплавов на основе алюминия [9].

Твердофазные методы чаще всего включают приготовление композитной порошковой смеси из алюминия и упрочняющего компонента (оксида, карбида, бориды, интерметаллида, тугоплавкого металла, углерода, алмаза), ее компактирование, дополнительную обработку давлением и спекание [39].

Важным аспектом данной технологии является получение композитной порошковой смеси, которую приготавливают в высокоэнергетических мельницах при ударно-истирающем воздействии твердосплавных помольных тел на измельчаемое сырье.

Этот процесс во многих источниках называют механическим легированием [40].

Он может быть реализован с использованием обычных шаровых (барабанных) мельниц [41– 44], вибромельниц [42,45] атриторов [42, 46 – 49] и планетарных мельниц [45].

Максимальная энергонапряженность, достигаемая в рабочем объеме указанных агрегатов при механическом легировании, различна: она, в общем случае, возрастает в ряду перечисленных выше агрегатов.

При этом наибольшая степень передачи кинетической энергии от помольных тел к обрабатываемому материалу обеспечивается в планетарных мельницах благодаря сложной кинематике движения используемых тел и отсутствию «мертвых» зон [40].

Можно полагать, что в силу указанной причины использование различных агрегатов для проведения механического легирования одинаковых композиций, будет приводить к получению материалов с разной структурой и свойствами.

Известно, что в процессе механического легирования наблюдаются два основных явления: разрушение частиц и холодная сварка частиц металлического компонента. Их многократное повторение приводит к возникновению композитных частиц с многослойной структурой [41, 50].

При этом на хрупкие компоненты равномерно «намазывается» пластичный металл и в результате композитные частицы имеют тонкую гомогенную структуру [51-54].

Следует также отметить, что в зависимости от вида газовой среды (кислород, воздух, азот, углеродсодержащий газ), в которой производится размол исходного сырья, можно добиваться синтеза в объеме композитных частиц наноразмерных включений оксидов, нитридов или карбидов алюминия – соответственно.

Это достигается благодаря непрерывному образованию свежих (ювенильных) поверхностей алюминия в результате ударно-истирающего воздействия твердосплавных помольных тел. Такие поверхности активно взаимодействуют с атомами определенной газовой среды, обеспечивая механическое легирование алюминия соответствующими нановключениями (Al_2O_3 , AlN или Al_4C_3) [52, 55].

Жидкофазные методы литья, используемые для изготовления АМДУКМ [56-58], способны обеспечить образование прочной межфазной связи для достижения высоких показателей механических свойств получаемых композитов.

Известно, что жидкофазное совмещение компонентов АМДУКМ может осуществляться как введением готовых армирующих частиц в матричный расплав (ex-situ - экзогенное армирование), так и за счет проведения химической реакции синтеза упрочняющих частиц непосредственно в расплаве (in-situ - эндогенное армирование) [59].

Можно полагать, что поскольку в случае in-situ – армирования упрочняющая фаза синтезируется непосредственно в объеме расплава, то она не загрязнена адсорбированными газами, влагой и не содержит поверхностных

оксидных пленок. Вследствие этого данный способ армирования способен обеспечить наилучшую адгезию по сравнению с *ex-situ* – армированием.

Однако *ex-situ* – армирование является наиболее распространенным, при этом армирующие частицы могут быть в виде непрерывных или дискретных волокон (так называемых вискеров или нитевидных кристаллов), микрочастиц или частиц наноразмерного диапазона [60, 61].

Показано [62-65], что в случае использования седиментационно-устойчивых наночастиц в объеме матричного расплава возникает возможность значительного повышения числа центров кристаллизации при его охлаждении и, как следствие, формирования мелкокристаллической структуры матрицы.

Известно также, что эффективное жидкофазное совмещение компонентов АМДУКМ достигается при условии смачивания металлическим расплавом армирующих частиц (краевой угол смачивания - $\theta = 15 - 30^\circ$) [66].

Это условие является определяющим, так как только при хорошем смачивании обеспечивается прочная адгезионная связь между компонентами композита.

В работе [67] показано, что для улучшения смачивания на армирующие частицы следует наносить специальные покрытия для снижения поверхностного натяжения по границе «жидкость – твердое», или вводить в состав матричного компонента поверхностно-активные добавки (Mg, Ca, Li, Na), уменьшающие поверхностное натяжение по границе «жидкость – газ».

Известно также [68], что повышению равномерности распределения армирующих частиц в матричном расплаве способствует наложение ультразвуковых колебаний на расплав благодаря чередующимся полупериодам сжатия и растяжения в жидкой среде. Кроме того этому способствует кавитационное схлопывание газовых пузырьков в расплаве [69].

Исследование различных вариантов подачи армирующих частиц в матричный расплав показало, что при их вдувании газовым или плазменным потоками происходит перемешивание расплава и достигается чрезвычайно равномерное распределение данных частиц [70,71]

Установлено, что в этом случае при использовании вдувания плазменным потоком газа наблюдается увеличение температуры частиц, что приводит к оплавлению их поверхности и химическому взаимодействию частиц с металлом с образованием на поверхности контакта интерметаллидов. Это способствует повышению прочности по формирующимся межфазным границам.

Кроме того показано, что при введении в расплав в качестве армирующих частиц тугоплавких металлов, целесообразно проводить его обработку наносекундными электромагнитными импульсами для создания высокодисперсной микроструктуры с равномерно распределенными армирующими частицами [72 -76].

1.3.1 Твердофазное компактирование механолегированных композитных порошковых смесей

Эффективность метода механического легирования для получения АМДУКМ была продемонстрирована исследователями [77,78], разработавшими алюмоматричный композит со структурой, аналогичной материалу САП.

Для этого использовали исходный алюминиевый порошок с размерами частиц 2,0 мм, содержащими тонкую поверхностную алюмооксидную пленку. Его механическую обработку проводили в атриторе (при соотношении объема шаров к объему порошка 20:1) в присутствии поверхностно-активного вещества (метанола), обеспечивающего равномерное распределение оксидной дисперсии в объеме матричного алюминия [79]. Для увеличения количества оксидной дисперсии в составе композитного порошка его механическую обработку проводили в инертной газовой среде с регулируемым содержанием кислорода.

Полученный продукт механического легирования Al – Al₂O₃ представлял собой равномерную композитную смесь, в составе которой размер равноосных

оксидных включений составлял 10 – 200 нм, а расстояние между ними – 50 – 300 нм.

После его компактирования был получен алюмоматричный композит, в котором при невысоком содержании алюмооксидной фазы (3 – 5% масс) достигались достаточно высокие показатели механических свойств: $\sigma_B = 310$ МПа, $\sigma_{100\text{ ч}}^{300} = 82,4$ МПа, $\sigma_{100\text{ ч}}^{425} = 54,9$ МПа (аналогичные свойства для САП – 1: $\sigma_B = 290 - 310$ МПа, $\sigma_{100\text{ ч}}^{316} = 80$ МПа, $\sigma_{100\text{ ч}}^{430} = 45$ МПа, содержание оксидной фазы 6 – 9 % масс [80]).

Можно предположить, что улучшение свойств полученного АМДУКМ, по сравнению с САП – 1, связано с более эффективным торможением дислокаций в продольном и поперечном направлении равноосными изометричными оксидными включениями (в полученном материале), по сравнению с чешуйчатыми, плоскими оксидными включениями (в САП – 1).

В работе [81] также получали материал типа САП, для этого алюминиевый порошок подвергали механической обработке в шаровой мельнице, варьируя состав газовой среды (воздух, аргон, гелий), а также применяли в качестве ПАВ высокомолекулярное соединение – $C_2H_2 - 2(C_{18}H_{36}ON)$. Зафиксировано, что углеродный остаток этого соединения участвует в синтезе наноразмерных (~ 10 нм) кристаллических частиц Al_4C_3 , которые наряду с частицами $\gamma - Al_2O_3$ выполняют функцию дисперсно-упрочняющей фазы.

В результате разработанный материал имеет более высокие показатели прочностных характеристик, по сравнению с материалами САП, полученными по известной традиционной технологии (рисунок 1.3).

Следует отметить, что для образования упрочняющих дисперсных частиц карбида алюминия в алюминиевой матрице широко используют механическую обработку смеси порошка алюминия с сажей в атриторе при скорости вращения импеллера 160 – 740 об / мин (содержание углеродного компонента варьировали от 1 до 5 % масс) [5,82].

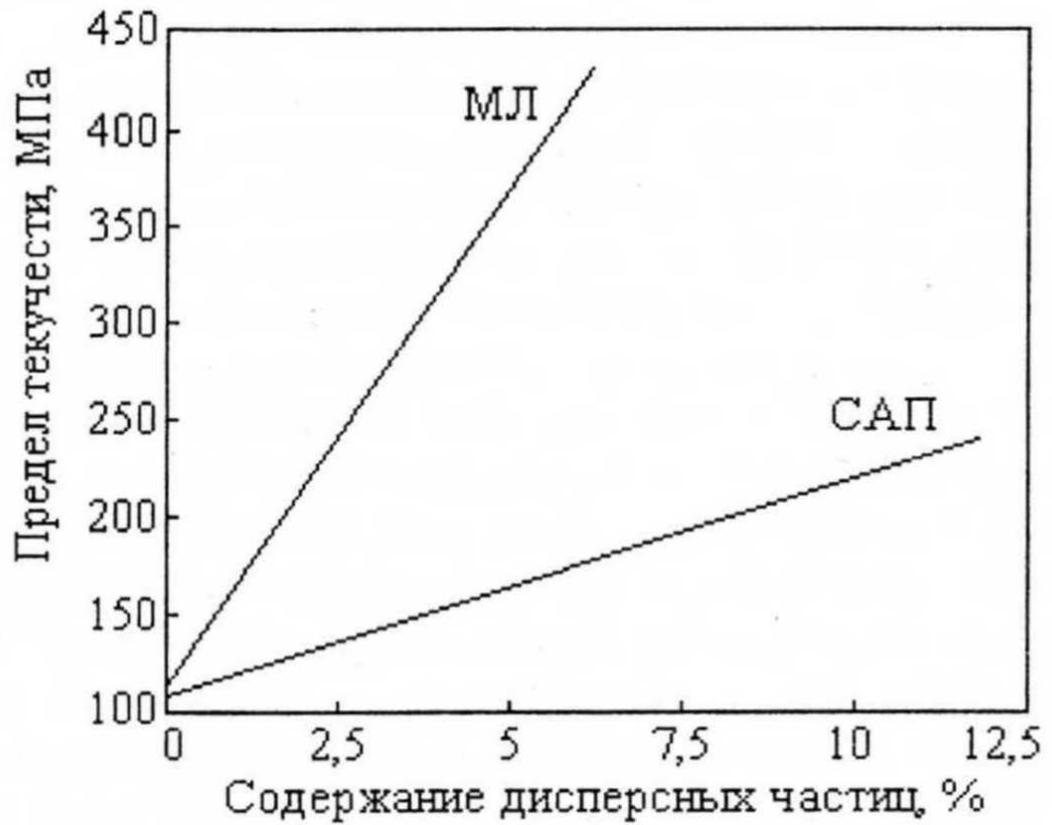


Рисунок 1.3 Зависимость предела текучести ($\sigma_{0,2}$) алюмоматричных материалов от содержания упрочняющих дисперсных частиц (% масс), МЛ – материал, полученный с использованием механического легирования, САП – материал «спеченная алюминиевая пудра», полученный по традиционной технологии [40].

Установлено, что в результате нагрева полученной механолегированной порошковой смеси при температуре 430 °С карбидная фаза возникает только после 50 - часовой изотермической выдержки, при температуре 480 °С – через 10 часов изотермической выдержки, а при 530 °С – через 1 час [5].

Также зафиксировано, что в результате горячего прессования данной порошковой смеси (без предварительного нагрева) при температуре 530 °С и весьма малой изотермической выдержке (1 – 2 минуты) в структуре материала были зафиксированы равномерно распределенные нановключения Al_4C_3 в мелкозернистой алюминиевой матрице (размеры зерен – менее 1 мкм) [5].

В таблице 1.4 приведены прочностные характеристики этого материала в сравнении с САП – 2 (13 % масс Al_2O_3) [82]. Видно, что для алюмоматричного материала, упрочненного дисперсными частицами карбида алюминия, они выше, чем для САП – 2 (лучшие свойства достигаются при содержании углеродного компонента в количестве 3 – 5% масс).

Это объясняется, по-видимому, синтезом равноосных упрочняющих наночастиц - Al_4C_3 , размер которых значительно меньше, чем размер частиц Al_2O_3 в материале САП, что обеспечивает более эффективное торможение дислокаций. К тому же, благодаря предварительной механической обработке порошковой смеси (Al+C) дисперсия частиц Al_4C_3 чрезвычайно равномерно распределена в алюминиевой матрице, что также создает более высокое сопротивление движению дислокаций.

Можно полагать также, что высокая степень равномерности распределения наноразмерных частиц Al_4C_3 в матрице закладывается на стадии механоактивации взаимодействия алюминия с углеродом в процессе механообработки порошковой смеси (Al+C).

В этом случае в порошковой смеси формируются равномерно распределенные центры начальной кристаллизации карбидной фазы.

Указывается, что перспективы повышения механических свойств «САП – подобных» материалов связаны с введением в состав обрабатываемой порошковой шихты добавок, образующих дисперсные карбидные фазы,

например, титана [83], либо мелкодисперсных высокотвердых частиц карбида кремния или бора [84-88].

Таблица 1.4 – Прочностные характеристики алюмоматричного КМ, упрочненного наночастицами Al_4C_3 [82]							
Материал	20 °С			400 °С		450 °С	
	σ_B , МПа	$\sigma_{0,2}$ МПа	δ , %	σ_B , МПа	δ , %	σ_B , МПа	δ , %
Al – 1% C	260	220	7,5	120	7,0	90	6,0
Al – 3% C	500	470	4,0	150	4,0	100	3,5
Al – 5% C	520	500	3,5	180	2,0	110	1,5
САП-2 (13% Al_2O_3)	320	210	7,0	190	6,0	80	3,1

Наличие таких частиц, равномерно распределенных в алюминиевой матрице, обеспечивает усиление эффекта дисперсионного упрочнения.

Для получения «САП – подобных» материалов применяют метод непосредственного введения алюмооксидных частиц в матричный алюминиевый порошок с последующей механической обработкой смеси в высокоэнергетических мельницах [89 – 98]. При этом алюмооксидные частицы, вводимые в количестве 5 – 10 % об, могут принадлежать наноразмерному диапазону (4 – 80 нм), либо используется смесь наноразмерных Al_2O_3 – частиц с микронными (0,5 – 1 мкм) алюмооксидными частицами.

Полученные порошковые смеси подвергали последовательно горячему прессованию и горячей экструзии [89], либо изостатическому прессованию, спеканию полученных заготовок в вакууме и горячей экструзии [90], возможно также горячее прессование порошковых смесей при высоком давлении (400 МПа)

и температуре (500 °C) [95]. Кроме того проводят их прессование (140 МПа) с последующей горячей экструзией при температуре (600 °C) [97] или изостатическое прессование при повышенном давлении (1 ГПа) с последующим спеканием заготовок в аргоне при значительной температуре (640 °C) [98].

Однако все эти технологические приемы не позволяли избежать агломерирования наноразмерных алюмооксидных частиц, что служило причиной понижения механических свойств получаемых материалов (приводится предел прочности при сжатии композитов, равный 661 – 723 МПа [96]).

Большой интерес представляет разработка механолегированных алюмоматричных материалов, состав которых аналогичен составу литейных деформируемых сплавов.

В составе порошковой шихты, используемой для получения таких материалов, помимо основных компонентов, часто присутствуют кислород и углерод (кислород вводится путем контролируемого окисления алюминия при механическом легировании, а углерод является остатком термического разложения ПАВ).

Примеры состава порошковой шихты являются нижеследующими: Al – основа, Cu – 4%, Mg – 1,5%, O – 0,8%, C – 1,1%; Al – основа, Mg – 4,8%, O – 0,8%, C – 1,1% [99];

После компактирования указанных композиций их подвергают горячей экструзии для изготовления высокопрочных ($\sigma_{\text{в}} = 500$ МПа) и коррозионностойких изделий, в которых дисперсно-упрочняющими фазами являются Al_4C_3 и $\gamma - \text{Al}_2\text{O}_3$.

Для получения легких, высокопрочных алюмоматричных композитов механическим легированием получают порошковые композиции следующего состава: Al – Li, Al – Li – Mg, Al – Cu – Li и Al – Cu – Mg [100, 101].

Для материала, полученного из механически легированной смеси (Al – основа, Li – 1,5%, Mg – 4%) путем экструзии иковки, размер зерен алюминиевой матрицы составлял 0,3 – 1,5 мкм, а упрочняющими дисперсными частицами являлись Al_4C_3 , α и $\gamma - \text{Al}_2\text{O}_3$, распределенные по границам зерен (этот материал является аналогом сплава АД 33).

Он обладает сочетанием невысокой плотности и значительных прочностных свойств: плотность – $2,58 \text{ г/см}^3$, $\sigma_B = 520 \text{ МПа}$, $\sigma_{0,2} = 450 - 470 \text{ МПа}$, $\delta = 9\%$.

Широко используется метод механического легирования для изготовления алюминий-магниевых сплавов, которые по уровню достигаемых механических свойств не уступают соответствующим деформируемым сплавам (например, сплаву В 95).

Установлено [102], что на свойства получаемого сплава в значительной степени влияют параметры механической обработки исходной порошковой смеси: Al – 96% масс, Mg – 4% масс.

При соотношении массы шаров к массе порошка ($M_{ш} : M_{п} = 20 : 1$), при скорости вращения шаровой мельницы (V_m) – 65 % от критической и продолжительности обработки (t) – 11,5 часов, были получены следующие свойства: $\sigma_B = 455 \text{ МПа}$, $\sigma_{0,2} = 359 \text{ МПа}$, $\delta = 17\%$, $\psi = 42\%$, $E = 70,3 \text{ ГПа}$.

В результате уменьшения $M_{ш} : M_{п}$ до 15:1 при сохранении скорости вращения шаровой мельницы и увеличении t до 46 часов свойства сплава изменились: $\sigma_B = 586 \text{ МПа}$, $\sigma_{0,2} = 552 \text{ МПа}$, $\delta = 7\%$, $\psi = 25\%$, $E = 78,6 \text{ ГПа}$.

По-видимому, в данном случае увеличение показателей механических свойств и снижение пластичности объясняется повышением степени нагартовки частиц алюминиевого матричного компонента с возрастанием t .

В работах [103-106] показана возможность получения алюмоматричных композитов, армированных дисперсными частицами интерметаллидов.

Для этого проводят механическое легирование в системах: Al – Ti, Al – Fe, Al – Ni, Al – Cu. Такие материалы считаются перспективными для использования в температурном диапазоне $250 \text{ }^\circ\text{C} - 450 \text{ }^\circ\text{C}$ благодаря термической стабильности интерметаллидов в алюминиевой матрице.

Много публикаций посвящено изучению технологии алюминиевых сплавов, армированных частицами SiC (β – модификации), с использованием механической обработки порошковой смеси - Al + SiC [107, 108].

Следует отметить, что разработка данного материала первоначально выполнялась по программе ВВС США с целью получения алюмоматричного композита с допустимой температурой эксплуатации до 482 °С [10].

Было установлено, что тип применяемого оборудования, параметры механического легирования и состав исходной порошковой шихты, используемой с целью получения композитных порошков, значительно влияют на структуру и свойства материала.

Например, при механическом легировании шихты (Al – основа, 15 – 20% SiC, 2,2% Li, 4,5% Mg, 1,5% Cu, 0,2% Zr) на начальной стадии происходило образование пересыщенных твердых растворов, из которых затем наблюдали выделение некоторого количества мелкодисперсных метастабильных фаз.

При последующем горячем брикетировании и экструдировании смеси образовывались высокоплотные полуфабрикаты, в структуре которых имел место активный распад пересыщенных твердых растворов с выделением частиц упрочняющих фаз. В этом случае армирующий эффект достигался благодаря аддитивному влиянию частиц метастабильных фаз и частиц SiC [101].

Обнаружено также, что при использовании планетарной мельницы порошковый алюминиевый сплав 2024 (в системе Al – Mg – Cu) формировался после 60 часов обработки (используемый ПАВ – метанол), а равномерное распределение частиц SiC (3 мкм) в полученном алюминиевом матричном порошке наблюдается уже через 1 час механического легирования при скорости вращения 434 об/мин [109].

Применение атритора позволяло достичь того же результата за меньшее время обработки - 5 часов, и при меньшей скорости вращения барабана – 150 об/мин [110]. Это можно объяснить большей энергонапряженностью процесса механического легирования во втором случае в выбранных условиях эксперимента.

Образцы в виде стержней из механически легированной порошковой смеси (порошковый сплав 2024 + SiC – 15 % об) получали методом экструзии. После их

закалки и старения были зафиксированы следующие свойства (при 25 °С): $\sigma_B = 627$ МПа, $\sigma_{0,2} = 580$ МПа, $\delta = 2-3\%$, $E = 103$ ГПа.

Те же свойства при 230 °С: $\sigma_B = 241$ МПа, $\sigma_{0,2} = 172$ МПа, $\delta = 26\%$, $E = 74$ ГПа [110].

Понижение свойств при нагреве связано с процессами коагуляции метастабильных фаз, однако сохранение достаточно высоких показателей механических свойств обеспечиваются за счет блокирования дислокаций частицами SiC.

Установлено также [111], что свойства алюмоматричных композитов, содержащих частицы SiC, зависят от объемной доли этих частиц в матрице и от их размера (рисунок 1.4).

Относительная плотность композитов и величина их деформации до разрушения снижаются по мере увеличения количества частиц в матрице.

Падение плотности образцов обусловлено, по-видимому, снижением локальной плотности по границам раздела «упрочняющие частицы SiC – Al матрица» в данном композите, для которого имеет место механический тип связи между матрицей и частицами.

Снижение деформации до разрушения в этом случае связано с наполнением матрицы хрупким, непластичным компонентом, препятствующим ее удлинению (в продольном направлении) и сужению (в поперечном направлении).

Возрастание σ_B и $\sigma_{0,2}$ можно объяснить увеличением центров – частиц SiC, оказывающих сопротивление скольжению дислокаций при нагружении.

К тому же следует учесть, что коэффициент термического расширения алюминия значительно превышает к.т.р. SiC (в 3 – 4 раза), что может приводить в возникновению радиальных сжимающих напряжений, передающихся от матрицы

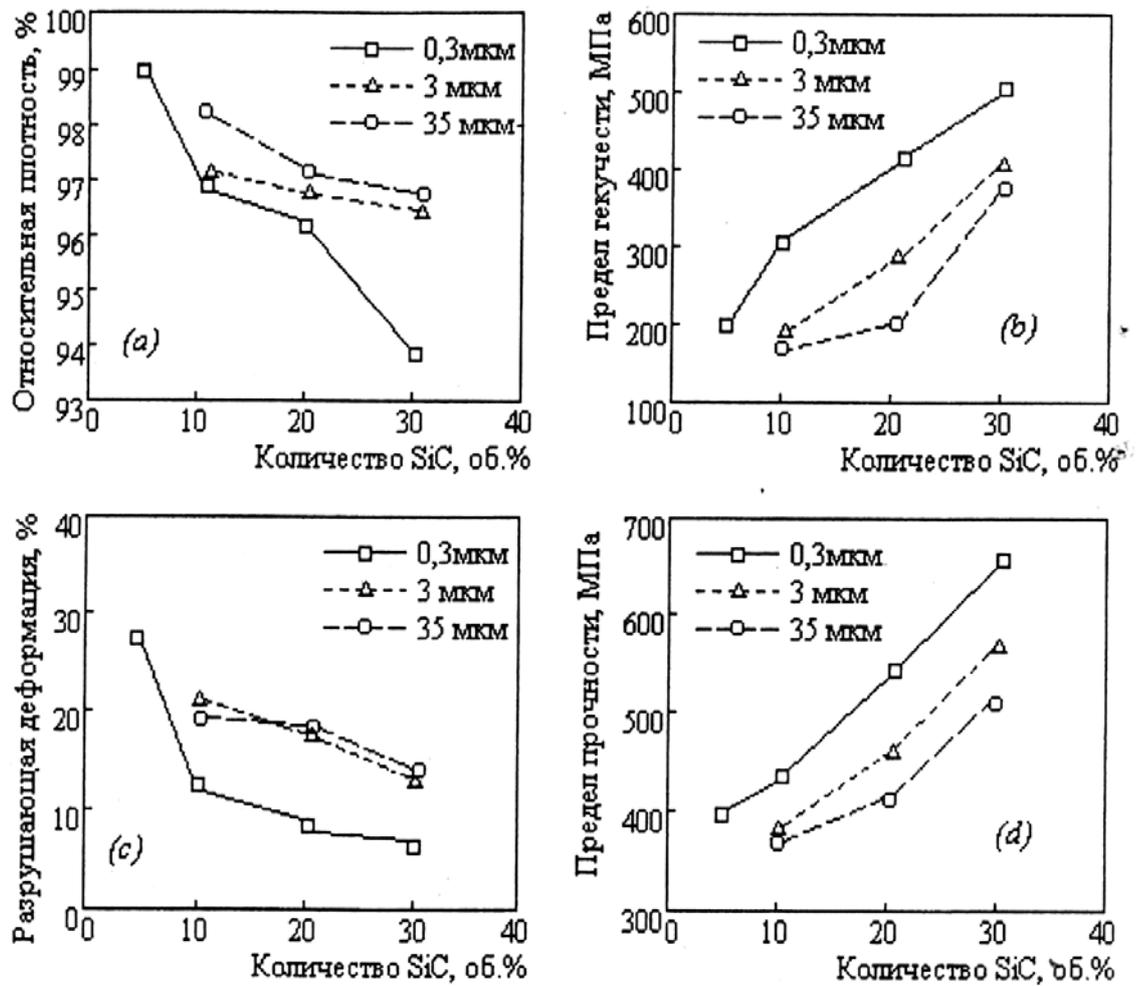


Рисунок 1.4. Зависимость физико-механических свойств алюмоматричного композиционного материала, армированного дисперсными частицами SiC_p , от объемной доли и размера армирующих частиц [40].

на частицы. Это является причиной возникновения локальных полей напряжений, препятствующих зарождению трещины.

При этом все указанные эффекты проявляются в большей степени с уменьшением размера частиц, что не является противоречивым.

В работе [112] показано, что перспективы повышения механических свойств рассматриваемого алюмоматричного композита связаны с одновременным введением в матрицу в качестве армирующих элементов частиц карбида кремния (SiC_p) и его нитевидных кристаллов (так называемых вискерсов или «усов») SiC_w .

Введение SiC_p в матрицу реализовывали путем механического легирования порошка алюминиевого сплава порошковыми частицами карбида кремния в атриторе. Затем механолегированную композицию ($\text{Al} + \text{SiC}_p$) и нитевидные кристаллы SiC_w смешивали в водной суспензии во избежание разрушения нитевидных кристаллов от воздействия мелющих тел.

Здесь важным технологическим аспектом является исключение образования сrostков (агломератов) из нитевидных кристаллов SiC_w и их равномерное распределение в механолегированной порошковой композиции ($\text{Al} + \text{SiC}_p$).

Полученную смесь высушивали и подвергали горячей экструзии, добиваясь возможной 100 % теоретической плотности композита [112].

Установлено, что модуль нормальной упругости и предел прочности при растяжении композита $\text{SiC}_w/\text{SiC}_p/\text{Al}$ увеличиваются с ростом объемной доли SiC_w и с уменьшением их диаметра (от 1,2 мкм до 0,45 мкм).

Лучшие свойства полученного композита: $\sigma_B = 565$ МПа, $E = 105$ ГПа, σ_B при 300 °С – 233 МПа. Кроме того, наличие в составе матрицы SiC_w позволяет обеспечить значительный показатель трещиностойкости – не менее 30 МПа · м^{1/2} [112].

Это может быть связано, как было указано выше, с возникновением локальных полей напряжений вокруг SiC_w , препятствующих зарождению трещины.

1.3.2 Жидкофазные методы получения алюмоматричных дисперсно-упрочненных композиционных материалов

Пропитка пористых каркасов расплавом на основе алюминия (infiltration process) [113 – 117].

Можно полагать, что это самый простой ex-situ метод получения алюмоматричных дисперсно-упрочненных композитов, который предполагает изготовление пористых каркасов, поровое пространство которых проницаемо для алюминиевого расплава.

Такие каркасы могут быть сформированы из свободной засыпки изометричных керамических частиц (10 – 100 мкм), либо из нитевидных кристаллов, чаще всего β -SiC (диаметром 0,1 – 3,0 мкм и длиной 10 – 100 мкм) [113, 114].

Они также могут быть изготовлены путем спекания пористых сырых заготовок, полученных прессованием либо шликерным литьем.

Сам процесс пропитки может быть гравитационным, либо принудительным [9]. В первом случае требуется обеспечение условия смачивания расплавом керамических частиц, а во втором случае, в условиях ограниченного смачивания, расплав заполняет поровое пространство под действием внешнего давления (50 – 200 МПа), передаваемого пуансоном или инертным газом.

Для осуществления пропитки пористый керамический каркас, находящийся в специальной оснастке, нагревают до температуры 700 – 720 °С, после чего подают перегретый алюминиевый расплав.

Кристаллизацию расплава проводят под приложенным давлением во избежание образования усадочных раковин и трещин [115, 116].

В процессе пропитки, для улучшения ее качества, возможно приложение к расплаву ультразвукового поля. С этой же целью в состав расплава вводят добавки, снижающие поверхностное натяжение [117].

Замешивание упрочняющих частиц наполнителя в алюминиевый расплав [9, 39, 66, 68, 118, 119].

Это также ex-situ метод, который реализуется в двух вариантах: замешивание упрочняющих частиц в перегретый жидкий расплав на основе алюминия (stir casting) и в соответствующий расплав в твердожидком состоянии (compo - casting) [9].

В случае варианта stir casting важно обеспечить седиментационную устойчивость системы во избежание осаждения вводимых в расплав упрочняющих частиц. Для этого предложено проводить обработку расплава ультразвуком при одновременном его барботировании инертным газом [39, 66, 68].

Известен способ [118, 119], обеспечивающий достижение значительной равномерности распределения армирующих алюмооксидных частиц в матричном алюминиевом расплаве.

Он предполагает изготовление в шаровой мельнице механически легированной порошковой смеси алюминия (размеры частиц – 16 мкм) и его оксида (размеры частиц – 50 нм), прессование из нее брикетов, их измельчение и протирку измельченного продукта через сито 60 меш и, наконец, замешивание полученного гранулята в алюминиевый расплав состава (% масс): Si (7,5), Mg (0,38), Zn (0,02), Cu (0,001), Fe (0,106), Al – остальное.

В данном случае обеспечивалось равномерное распределение алюмооксидной фазы в алюминиевой матрице. При этом электронно-микроскопический анализ фиксирует интегрирование гранул из механолегированной смеси Al - Al₂O₃ в зернистую структуру матрицы.

В работе [68] опробован эффективный подход для равномерного распределения малого количества (2 % масс) наноразмерного алюмооксидного порошка (средний размер частиц - 10 нм) в алюминиевом расплаве состава (% масс): Fe (0,96), Mg (0,43), Si (0,26), Al – остальное.

Для этого к нагретой емкости подводили ультразвуковые колебания (35 кГц), после чего в нее вливали алюминиевый расплав и вводили наночастицы алюмооксидного порошка.

Важно при этом было подогревать поверхность расплава нагревателем во избежание его затвердевания из-за естественного отвода тепла в окружающее пространство. Кроме того, ультразвуковую обработку не прекращали вплоть до момента кристаллизации слитка.

Считается, что в данном случае гомогенность структуры композита достигалась вследствие кавитации и акустического течения при ультразвуковой обработке алюминиевого расплава.

В случае варианта *compo – casting* [120 - 124] расплав на основе алюминия нагревают до температуры 700-750 °С, после чего его медленно охлаждают, выдерживая в температурной области «ликвидус – солидус».

В этой области расплав имеет повышенную вязкость, соответствующую «полузатвердевшему состоянию». В этом состоянии его перемешивают с заданной скоростью, добиваясь определенной тиксотропности, позволяющей равномерно распределять в нем вводимые частицы упрочняющей фазы (Al_2O_3 , SiC) [120].

Отличительной особенностью этого метода на данном этапе является исключение седиментации частиц в таком высоковязком расплаве при перемешивании.

Затем температуру данного расплава снова увеличивают (700 – 720°С), повышая его текучесть, после чего его выливают в матрицу штампа и производят штампование. При этом имеет место кристаллизация композитного расплава и получение изделия [121 – 124]. Кроме того, такой композитный расплав можно подвергать инъекционному формованию, прокатке или экструзии [120].

В работе [125] методом *compo – casting* получали алюмоматричное композитное изделие, наполненное частицами графита.

Первоначально производили замешивание порошка графита (размеры частиц - менее 20 мкм) в количестве 5 % масс с помощью импеллера в

алюминиевый расплав в атмосфере аргона в температурной области «ликвидус – солидус», после чего расплав подавали в устройство, состоящее из винтовых шнеков.

Высоковязкая композиция при прохождении вращающихся шнеков подвергалась значительной сдвиговой деформации, благодаря чему наблюдалась дезагрегация частиц и их равномерное распределение в расплаве. После обработки в шнеках композитный расплав подвергали штамповке, в результате чего формировали алюмоматричное изделие.

Данные композиты применяются, в основном, в качестве легких триботехнических изделий с повышенными эксплуатационными свойствами [126 – 128].

Самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС) в алюминиевом расплаве.

Это *in – situ* метод, в котором используются реакционно-активные смеси, компоненты которых взаимодействуют с большим тепловыделением, то есть реализуются экзотермические реакции.

Имеются сведения о применении порошковой смеси Ti+V или Ti+C со стехиометрическим соотношением компонентов, обеспечивающим синтез упрочняющих дисперсных частиц TiV₂ или TiC в алюминиевой матрице [129].

Существуют две разновидности данного метода.

В одном случае проводят традиционный СВС – процесс. Для этого приготавливают трехкомпонентную порошковую смесь Al+Ti+V или Al+Ti+C, из которой путем прессования получают заготовку заданной плотности и производят ее зажигание.

СВС – процесс может протекать как в режиме послойного горения со скоростью перемещения его фронта 0,1 - 15,0 см/с, так и в режиме одновременного сгорания всего объема смеси порошков [129].

Максимальная температура горения заготовки может превышать температуру плавления алюминия в 2 – 3 раза. В результате синтез армирующих фаз происходит в объеме перегретого алюминиевого расплава.

После завершения горения при остывании происходит кристаллизация алюминиевой матрицы, включающей упрочняющие дисперсные частицы [129].

Показано [130 - 136], что лучшие свойства композитов достигались при использовании в качестве армирующих частиц – TiC.

Это связано с тем, что карбид титана имеет кристаллическую решетку ГЦК, совпадающую с решеткой Al и отличающуюся от нее размером всего на 6,93 % (TiC: $a = 4,3596 \text{ \AA}$; Al: $a = 4,0413 \text{ \AA}$).

Вследствие этого при охлаждении расплава алюминия частицы TiC служат центрами его кристаллизации и являются барьерами, сдерживающими рост зерен алюминиевых сплавов.

В результате достигается получение мелкозернистой структуры матрицы с повышенными механическими свойствами [137-139].

Установлено также, что предварительная механоактивация смеси порошков титана и углерода способствует увеличению тепловыделения при СВС - реакции в расплаве алюминия [140, 141].

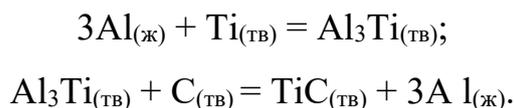
В соответствии с другой разновидностью описываемого СВС – метода порошковую стехиометрическую смесь (Ti+C) подвергали механоактивации и вводили в перегретый выше температуры плавления алюминиевый расплав, при этом в объеме микрочастиц инициировалась экзотермическая реакция между титаном и углеродом [142].

В работах [134,135] показано, что температура алюминиевого расплава, в который вводится механоактивированная порошковая смесь (Ti+C), существенно влияет на фазовый состав получаемого композита.

Так, при температуре алюминиевого расплава – 800 °С преимущественно формируется фаза Al_3Ti по реакции: $3Al_{(ж)} + Ti_{(ТВ)} = Al_3Ti_{(ТВ)}$.

При повышении температуры алюминиевого расплава до 900 °С фиксируется незначительное количество мелкокристаллических частиц TiC при преобладании частиц Al_3Ti с блочной структурой.

При температуре алюминиевого расплава 1050 °С образуется только карбид титана в соответствии с последовательностью реакций:



В работах [143,144] показана возможность получения композита Al-TiC путем ввода углеродсодержащего газа (смеси аргона с метаном) в расплав Al с добавкой титана. В данном случае в объеме расплава реализовывалась экзотермическая реакция синтеза упрочняющих частиц карбида титана: $\text{Ti}_{(\text{ж})} + \text{CH}_4_{(\text{газ})} = \text{TiC}_{(\text{ТВ})} + 2\text{H}_2_{(\text{газ})}$.

Данный подход имеет недостаток, связанный со сложностью его реализации и заданием точного количества армирующей фазы в композите.

Ланксайд – процесс (Lanxide process).

Он может рассматриваться как разновидность in – situ метода получения алюмоматричных дисперсно-упрочненных композитов, открытие которого относится к началу-сердине 80 – х годов минувшего столетия.

Первые патенты принадлежат группе американских исследователей - Марку С. Ньюкирку, Кристоферу Робину Кеннеди, Дэйни Р. Уайту, Ратнешу К. Дживеди, Джеку Эндрю Казину, Роберту С. Катнеру и др.

Первоначально ими было замечено, что при обдувке кислородом или воздухом поверхности алюминий-магниевого сплава (АМгб), взятого в виде плотного блока, при температуре выше температуры плавления алюминия (в интервале от $T_{\text{пл Al}}$ до 1350 °С) наблюдается миграция алюминиевого расплава в направлении воздействующего на него газа [145, 146].

Было установлено [146], что расплав движется через микротрещины в поверхностном оксидном слое блока, имеющем дуплексную структуру MgO-MgAl₂O₄ (микротрещины формируются из-за отличия к.т.р. указанных фаз, возможность образования дуплексного слоя подтверждается термодинамическим расчётом [147]) и выносится на поверхность блока.

При этом в расплаве формируется плотная сетка наноразмерных алюмооксидных кристаллов вследствие моментальной реакции атомарного кислорода с зеркалом расплава: $\text{Al}_{(\text{расплав})} + \text{O}^{\bullet} \rightarrow \text{Al}_2\text{O}_3_{(\text{кристаллы})}$.

Благодаря этому имеет место непрерывная подача расплава к фронту реакции с газообразным окислителем через микротрещины в дуплексном слое и далее через каналы микронного сечения между выросшими нанокристаллами алюмооксидной фазы [148]. Поскольку в этих каналах на расплав алюминия продолжает действовать капиллярное давление, то он вновь поднимается навстречу газообразному окислителю.

Такое направленное перемещение расплава под действием капиллярных сил идет до полного исчерпания алюминиевого расплава в объеме блока и рассматривается как направленная реакционная пропитка (НРП) каркаса из алюмооксидных нанокристаллов алюминиевым расплавом.

После завершения НРП структура композита представлена двумя взаимопроникающими объёмными каркасами оксида и металла (оксидные нанокристаллы называют «прорастающий керамический каркас», а весь композит в целом - «самонесущее тело») [148].

Механизм НРП подробно рассмотрен в работах [27, 149].

Вариантом реализации Ланксайда – процесса при воздействии кислородсодержащего газа является пропитка пористого каркаса (infiltration process), который устанавливают на пути мигрирующего расплава. Тогда поровое пространство каркаса заполнялось смесью алюмооксидных нанокристаллов и расплавом алюминия.

При этом пористые каркасы изготавливают из тугоплавких соединений (оксидов, карбидов, боридов, нитридов) или продукта взаимодействия металлического расплава с газом [150 - 153].

Частицы, слагающие пористый каркас, могут быть представлены изометричными зёрнами различных размеров, нитевидными кристаллами, сплошными или полыми сферами [154, 155].

Кроме того, пористый каркас можно изготавливать из дискретных и образующих трёхмерный каркас волокон [151, 156, 157].

Следует отметить, что Ланксайд-процесс имеет много возможностей.

Например, в качестве металла, помимо алюминия, можно использовать кремний, цирконий, гафний, титан, олово, цинк. А в качестве газовой среды, помимо воздуха и кислорода, можно применять азот, метан, формиргаз, смесь окиси углерода с углекислым газом, водорода с водяным паром [155, 156, 158 – 160].

При этом, варьируя состав газа в процессе пропитки, авторы [149] добивались образования смешанных упрочняющих нанокристаллических фаз.

Реализуя Ланксайд-процесс в кислородсодержащей газовой среде, можно варьировать соотношение окисленного и неокисленного металла в объеме пористого каркаса, задавая определенные температурно-временные параметры процесса.

Например, по данным работ [153, 157] количество алюминия в композите может составлять от 5 до 30% об, что даёт возможность «управлять» пластичностью композита (хрупкий композит - с малой долей алюминия, пластичный композит - с большой долей алюминия).

Материалы, полученные таким методом, находят широкое применение [150, 156, 158, 161, 162] благодаря высоким физико-механическим свойствам.

Их прочность при изгибе достигает 1000 МПа, а трещиностойкость ~ 30 МПа·м^{1/2} [150]. Следует отметить, что обычно достигаемый уровень механических свойств для них составляет 300-500 МПа (предел прочности при изгибе) и 5-8 МПа·м^{1/2} (трещиностойкость) [157, 162 – 164].

Следует отметить, что важным достоинством рассматриваемого метода является отсутствие усадки, что существенно снижает брак на стадии термообработки и затраты на финишную механическую обработку с использованием алмазного инструмента.

Поэтому он широко используется для получения сложнопрофильных и крупногабаритных изделий [152, 160, 165].

Термодинамическая трактовка Ланксайд - процесса при получении алюмоматричных дисперсно-упрочненных композитов $Al_{(матрица)}$ – Al_2O_3 (нанокристаллы).

Нами предложена трактовка, объясняющая возможность протекания Ланксайд - процесса с использованием положений классической термодинамики [27, 149].

Первоначально алюминиевый расплав защищён от газообразного окислителя твёрдым оксидным слоем с дуплексной структурой, являющимся продуктом реакции этих двух компонентов: расплав + окислитель = оксидный слой (1).

Он формируется над поверхностью расплава постепенно, при нагреве алюминиевого сплава в контакте с окислителем от комнатной температуры в течение достаточно длительного времени. Этот слой предотвращает непосредственное воздействие окислителя на перегретый расплав.

Для качественной оценки протекания процесса договоримся считать гетерогенную систему (1) условно закрытой, т.е. не будем учитывать изменение массы системы и количеств образующихся компонентов в реакции.

Если принять её равновесной, то это соответствует нулевому изменению энергии Гиббса – (ΔG), которое определяется известным соотношением: $\Delta G = \Delta H - T \times \Delta S$ (где ΔH – энтальпия реакции, $T \times \Delta S$ – энтропийный фактор).

Положим, что при некотором, сколь угодно малом увеличении парциального давления окислителя (внешнее воздействие) происходит незначительное отклонение от состояния равновесия ($\Delta G < 0$). Оно смещается в сторону образования продукта реакции. Последнее происходит путём диффузии окислителя через слой оксида к поверхности расплава и приводит к увеличению толщины оксидного слоя. Этим достигается ослабление внешнего воздействия. После этого состояние равновесия восстанавливается.

При этом, убыль энергии системы за счёт выделения теплоты реакции окисления ($\Delta H < 0$) компенсируется снижением её энтропийного фактора ($\Delta S < 0$, т.к. степень неупорядоченности системы уменьшается вследствие образования твёрдого слоя продукта реакции). Назовём такой процесс “слабо неравновесным”.

После нарушения сплошности дуплексного слоя за счет образования в нем микротрещин значительная доля перегретого расплава выносится навстречу

окислителю капиллярными силами. Это приводит к резкому воздействию окислителя на расплав. Система становится “сильно неравновесной” ($\Delta G \ll 0$).

Для восстановления равновесия в системе развивается процесс, ослабляющий воздействие окислителя путём его химического связывания в дискретные нановключения оксидных фаз в мигрирующем расплаве (равновесие значительно смещено вправо, в сторону продукта реакции).

Динамика процесса такова, что образующиеся нанокристаллы оксидов всегда покрыты слоем расплава. Это эквивалентно отводу продуктов реакции из реакционной зоны. Последнее перманентно поддерживает смещение равновесия вправо в течение всего процесса пропитки (при этом $\Delta G < 0$, т.к. $\Delta H < 0$, а убыль энтропийного фактора в зоне реакции чрезвычайно мала и не компенсирует величину ΔH).

Таким образом, непрерывное протекание химической реакции “расплав-газ” обеспечивается постоянной капиллярной подпиткой расплавом фронта реакции и закончится после его израсходования, либо в результате прекращения доступа окислителя в зону реакции.

Следует отметить, что в данном случае весьма важным фактором процесса является скорость миграции подпитывающего расплава.

Если она будет недостаточна (при определенной температуре и высоком парциальном давлении окислителя), то может произойти закупоривание каналов микронного сечения между выросшими в расплаве алюмооксидными нанокристаллами новой оксидной фазой вследствие стремления системы к равновесию ($\Delta G = 0$).

Выводы по главе 1

На основании анализа информации, приведенной в главе 1, можно сделать следующие выводы:

1. Алюминиевые конструкционные сплавы (АКС) и алюмоматричные дисперсно-упрочненные композиционные материалы (АМДУКМ) находят

широкое применение благодаря высоким показателям удельной прочности, коррозионной стойкости, сопротивления усталостному разрушению и ударной вязкости, что позволяет изготавливать легкие и высокопрочные изделия для эксплуатации в широком температурном интервале (от - 196 °С – до 500 °С), востребованные в различных областях техники.

В связи с этим разработка новых технологических подходов, позволяющих получать такие материалы с улучшенными физико-механическими свойствами, является весьма актуальной.

2. Показано, что эффект упрочнения АКС достигается за счет выделения дисперсных метастабильных фаз в сплаве в процессе его старения, а армирование АМДУКМ реализуется за счет введения в состав алюминиевой матрицы равномерно распределенных высокомодульных микронных или наноразмерных частиц оксидов, карбидов или боридов (Al_2O_3 , SiC, TiC, B_4C , TiB_2). Механизмы торможения разрушения в этих материалах на стадии зарождения трещины – одинаковы, и базируются на блокировании движущихся дислокаций дисперсными включениями в полосах скольжения.

3. Важным преимуществом АМДУКМ перед АКС является термостабильность их структуры благодаря отсутствию коагуляции армирующих частиц и их взаимодействия с матрицей, что определяет повышенную жаропрочность АМДУКМ и возможность использования при температурах, близких к температуре плавления алюминия. Максимальной жаропрочностью обладают порошковые алюминиевые сплавы типа САП и СПАК-4, сохраняющие конструкционную прочность до 400 – 500 °С.

4. Показано, что изготовление АМДУКМ может производиться как твердофазными методами, принятыми в порошковой металлургии, так и жидкофазными методами литья расплавов на основе алюминия.

При этом твердофазные методы получают значительное распространение благодаря использованию высокопроизводительного метода механического легирования для получения композитных порошковых смесей из алюминия (или его сплавов) и упрочняющего компонента.

Также перспективным считается жидкофазное совмещение компонентов АМДУКМ за счет синтеза упрочняющих частиц непосредственно в расплаве (*in-situ* - эндогенное армирование), обеспечивающее прочную связь по границе раздела «матрица-упрочнитель».

5. Показано, что среди АМДУКМ, полученных твердофазным методом, значительные прочностные характеристики демонстрируют композиты, армированные частицами карбида кремния (SiC_p) или карбидкрениевыми нитевидными кристаллами (так называемыми «вискерсами») - SiC_w .

Повышенные свойства таких композитов ($\sigma_B = 627$ МПа, $\sigma_{0,2} = 580$ МПа, $\sigma_{B(230-300^\circ\text{C})} = 233 - 241$ МПа, $E = 105$ ГПа, K_{Ic} – не менее $30 \text{ МПа} \cdot \text{м}^{1/2}$) связывают с возникновением радиальных сжимающих напряжений, передающихся от матрицы на SiC – частицы и нитевидные кристаллы вследствие превышения коэффициента термического расширения алюминиевого сплава к.т.р. карбида кремния (в 3-4 раза), что приводит к возникновению локальных полей напряжений, препятствующих зарождению трещины.

6. Можно констатировать, что в случае жидкофазных методов получения АМДУКМ чрезвычайно важным является условие смачивания армирующих частиц матричным расплавом и их равномерного распределения в расплаве при исключении агломерирования. Для улучшения смачивания используют метод создания покрытий на поверхности армирующих частиц, снижающих поверхностное натяжение по границе «жидкость-твердое», а также вводят в состав расплава поверхностно-активные вещества, уменьшающие поверхностное натяжение по границе «жидкость-газ».

С целью равномерного распределения армирующих частиц проводят обработку расплава ультразвуком при одновременном барботировании инертным газом, осуществляют вдувание армирующих частиц в расплав газовым или плазменным потоком, а также реализуют обработку расплава наносекундными электромагнитными импульсами.

7. Среди жидкофазных способов получения АМДУКМ можно выделить метод *compro-casting* и Ланксайд – процесс (*Lanxide process*).

Важным достоинством compo – casting - метода является обеспечение седиментационной устойчивости системы «расплав - частицы наполнителя» вследствие высокой вязкости расплава в температурной области «ликвидус-солидус» и возможности эффективного перемешивания благодаря свойству тиксотропности расплава.

Ланксайд – процесс позволяет получать сложнопрофильные, крупногабаритные изделия при отсутствии усадки. Это существенно снижает брак при получении изделий и затраты на их финишную механическую обработку с использованием алмазного инструмента. Получаемые ланксайд – материалы в системе Al – Al₂O₃ имеют достаточно высокие механические свойства ($\sigma_{изг} = 1000$ МПа, $K_{1c} = 30$ МПа·м^{1/2}) при относительно простой технологии их изготовления.

8. Можно полагать, что одним из перспективных направлений является разработка новых экономичных технологий получения алюмоматричных композиционных материалов с высокими показателями функциональных и физико-механических свойств, сохраняющимися при нагреве до температуры, близкой к температуре плавления алюминия.

Глава 2. Объекты и методы исследования

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

Это высокодисперсный порошок, его часто классифицируют как алюминиевую пудру, состоящую из чешуйчатых частиц. При этом, как продукт промышленной поставки, он содержит стеарин (~ 3% масс), называемый жировой добавкой.

Стеарин распределен в порошке в виде тонкого поверхностного слоя на его чешуйчатых частицах. Его добавляют к измельчаемому в шаровой мельнице алюминиевому сырью (газовая среда в объеме мельницы: смесь азота с малой

добавкой кислорода – 2-8% об) в качестве поверхностно-активного вещества для обеспечения наиболее эффективного диспергирования [28].

Он выполняет также еще две функции: пассивирует поверхность алюминиевых частиц, предотвращая возгорание порошка при выгрузке из мельницы, и препятствует агрегированию его частиц.

Следует отметить, что порошок ПАП-2 имеет широкое применение, например, в качестве наполнителя в красках, эмалях [167] и в синтетических клеях [168]. Его используют как источник газообразования при получении пористых ячеистых бетонов [169]. Кроме того, известно его применение для изготовления взрывчатых веществ [170], твердого ракетного топлива [171, 172] и теплоаккумулирующих материалов [173].

Однако в настоящее время отсутствуют сведения об использовании ПАП-2 как исходного сырья при производстве изделий по технологии, принятой в порошковой металлургии.

В работе также были использованы следующие материалы:

1. Поливиниловый спирт (ПВС) марки Mowiol 4-88, молекулярная масса – 31000, вязкость 3,5 – 4,5 МПа · с (4% в H₂O при 20 °С), линейная формула полимера [-CH₂СНОН-]_n.

С целью гранулирования ПАП-2 (см. раздел 5.2) применяли 5% водный раствор данного полимера.

2. Глинозем технический промышленной марки Г – 00 (ГОСТ 30558 -98).

Этот порошковый продукт состоит из так называемых «сферолитов» - пористых частиц (~ 50%) сферической формы с преобладающими размерами 50 – 100 мкм.

Промышленное получение технического глинозема производится с использованием метода Байера [27,174,175].

В данной работе сферолиты использовали для изготовления термостойкой керамики с применением метода фильтрационного горения (см. раздел 5.2).

3. Волокна каолиновые (ГОСТ 23619 – 79), или так называемая каолиновая вата.

Приводится [176] следующий химический состав данных волокон (% 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); $\text{K}_2\text{O}+\text{Na}_2\text{O}$ (0,2-2).

Их средний диаметр - 2,3 – 2,8 мкм, а длина характеризуется значительным разбросом: от единиц и десятков миллиметров до 250 мм.

В рамках данного исследования каолиновые волокна использовали для получения ультралегковесной теплоизоляции путем фильтрационного горения порошковых заготовок (см. раздел 5.4).

4. Стальной трос из аустенитной стали торговой марки А4. Химический состав этой стали, используемой для изготовления троса, приведен в таблице 2.1, а тип ее плетения на рис. 2.1.

Диаметр троса А4 (1х19) составляет 0,98 мм, диаметр проволок, используемых для плетения – 0,19 мм.

Он использовался в качестве армирующего элемента в слоистой матрице $\text{Al}-\text{Al}_2\text{O}_3$ (см. раздел 6.3).

Химический состав стали, используемой для изготовления троса Таблица 2.1

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

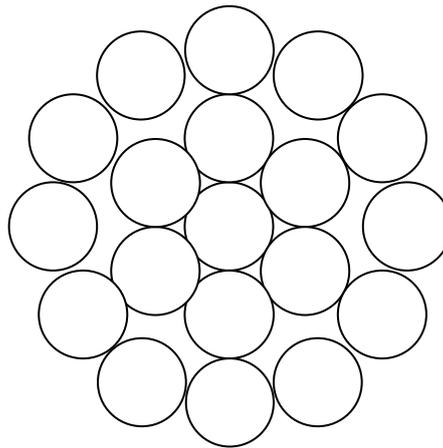


Рис. 2.1 Вид сечения стального троса, тип плетения - 1x19 (марка стали - А4);

Для изучения свойств получаемых материалов были использованы следующие методики:

Плотность (ρ , г/см³) полученных спеченных образцов правильной геометрической формы определяли путем непосредственного измерения их линейных размеров (для последующего расчета объема – V , см³) штангенциркулем с ценой деления 0,05 мм, а также массы (m) с точностью 0,005 г. Плотность вычисляли по формуле: $\rho = m / V$.

Открытую пористость (P_o , %) определяли методом гидростатического взвешивания в соответствии с ГОСТ 2409 – 80.

Относительную линейную усадку ($\Delta l/l_0$, %), **относительную объемную усадку** ($\Delta V/V_0$, %) и **относительное изменение массы** ($\Delta m/m_0$, %) образцов после спекания рассчитывали по формулам:

$\Delta l/l_0 = (l_0 - l_1) / l_0 \cdot 100$, где l_0 - линейный размер образца до спекания, l_1 – линейный размер спеченного образца; $\Delta V/V_0 = (V_0 - V) / V_0 \cdot 100$, где V_0 – объем сырого образца, V – объём спеченного образца; $\Delta m/m_0 = (m - m_0) / m_0 \cdot 100$, где m_0 – масса сырого образца, m – масса спеченного образца.

Прессуемость шихты изучали по методу М.Ю. Бальшина [177, 178]. 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 $\lg P - \lg \beta$, используя методику непрерывной регистрации высоты сжимаемого в пресс-форме порошкового тела при заданном давлении [179].

Предел прочности при поперечном изгибе определяли на образцах прямоугольного сечения в соответствии с ГОСТ 18228 – 94. Испытания проводили при комнатной температуре на установке TIRATEST – 2300.

Данную характеристику при нагреве образцов на воздухе (в интервале 300 – 600 °С) получали, используя машину Instron 3382, оснащенную печью с нихромовыми нагревателями.

Предел прочности при растяжении определяли на пропорциональных цилиндрических образцах по ГОСТ 1497 – 84 (ИСО 6892 – 84, СТ СЭВ 471 – 88). Испытания проводили на испытательной универсальной машине ИР 5082 – 100. Данную характеристику при нагреве на воздухе (в интервале 300 – 600 °С) получали, используя испытательную машину ИМ – 12 А.

Предел прочности при осевом сжатии определяли в соответствии с ГОСТ 4071.2 – 94 (ИСО 8895 – 86) с использованием установки TIRATEST – 2300.

В рамках этой методики регистрировали напряжение смятия цилиндрических образцов (диаметром 20 мм и высотой 50 мм), содержащих каолиновые волокна. Скорость деформирования – 0,1 мм/мин.

Ударная вязкость (КСУ) была определена согласно ГОСТ 9454-78.

Данную характеристику определяли, используя маятниковый копер Zwick HIT50P.

Критический коэффициент интенсивности напряжений – K_{Ic} (коэффициент трещиностойкости) определяли с использованием ГОСТ 25.506-85.

Параметр K_{Ic} , характеризующий сопротивление иницированию 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 - 2300 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 [180]:

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

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

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

Твердость по Роквеллу определяли в соответствии с ГОСТ 9013 – 59 (ИСО 6508-86) на приборе Nexus 610RS при вдавливании стального шарика диаметром 1,5875 мм (1/16 дюйма).

Твердость по Бринеллю определяли в соответствии с ГОСТ 9012-59 (ИСО 6506-81) на приборе ТБ 5005А при вдавливании стального шарика диаметром 1,25 мм.

Коэффициент трения-скольжения определяли в испытательной лаборатории функциональных поверхностей (ИЛФП [260]) НИТУ «МИСиС» на автоматизированной машине трения TRIBOMETER фирмы CSM Instruments (Швейцария) с использованием вращательного движения по схеме “стержень-диск” (в соответствии с методикой выполнения измерений коэффициента трения и износа на трибометре “Tribometer”). Условия испытания приведены ниже:

Радиус дорожки	8 мм
Прикладываемая нагрузка	1 Н
Максимальная скорость	10 см/с
Контртело	шарик диаметром 3мм
Материал контртела	сталь 100Cr6 (аналог ШХ15)
Пробег	400 об/20 м
Среда	воздух

Термостойкость керамического материала, полученного путем фильтрационного горения порошковой заготовки, оценивали с использованием новой методики, разработанной в рамках данной работы (см. раздел 5.1.2).

Теплопроводность определяли методом горячей проволоки с применением измерительного креста в соответствии с международным стандартом ISO 8894-1 на установке, созданной в РХТУ им. Д.И. Менделеева [181].

Согласно данной методике испытуемый образец выдерживают при заданной температуре до установления стационарного теплового состояния. Затем через проволоку, находящуюся внутри исследуемого образца, подают ток постоянной мощности и фиксируют увеличение её температуры.

Теплопроводность образца рассчитывают по формуле:

$$\lambda = \frac{1}{4\pi} \cdot \frac{UI}{L} \cdot \frac{1}{t_2 - t_1} \cdot \ln \frac{\tau_2}{\tau_1}$$

где λ - теплопроводность образца, Вт/(м · К); U - падение напряжения на рабочем участке горячей проволоки, В; I - сила тока, проходящего через проволоку, А; L - длина рабочего участка, м; t_2 и t_1 - температура проволоки К, в моменты времени τ_2 и τ_1 с начала включения тока, с.

Электронномикроскопический анализ и локальный рентгеноспектральный анализ (EDX) проводили на растровом электронном микроскопе Nova NanoSem 650 (США) с использованием системы EDAX.

Анализировали геометрическую форму и размеры частиц порошков, а также спеченные образцы (с поверхности их излома и с поверхности шлифов).

Для обеспечения электропроводности на анализируемые пробы напыляли слой золота толщиной 0,02 мкм. Исследование проводили в смеси вторичных и обратно-рассеянных электронов при ускоряющем напряжении 15-20 кв.

Кроме того, для изучения структуры частиц порошка ПАП-2 использовали просвечивающий электронный микроскоп EM – 301 фирмы «Philips» (Нидерланды).

Рентгенофазовый анализ порошковых проб проводили на установке ДРОН – 4 (Россия). Съемку дифрактограмм вели на $\text{CuK}\alpha$ отфильтрованном излучении (фильтр – никелевый) при напряжении на трубке 30 кВ и силе тока 20 мА. Для идентификации фаз использовали данные картотеки ASTM.

Также для съемки дифракционных спектров использовали дифрактометр ARLXTRA (Швейцария).

В этом случае дифракционные спектры были получены при $U = 40 \text{ kV}$ и $I = 40 \text{ mA}$. Сканирование дифракционной картины проводилось в диапазоне $2\theta = 20 \div 100^\circ$ с шагом $\Delta\theta = 0,02^\circ$ и временем экспозиции 4 с.

Качественный фазовый анализ выполнялся с помощью пакета компьютерных программ “Match!” и базы Международного центра дифракционных данных (ICDD) PDF-2. Полуколичественный фазовый анализ осуществлялся в программе “Match!”.

Дифференциальный термический анализ проводили на дифференциальном сканирующем калориметре DSC404F3 NETZSCH *Pegasus* (Германия), скорость нагрева пробы массой 10 мг на воздухе составляла $10^\circ\text{C}/\text{мин}$. Компьютерная обработка данных производилась с использованием программного обеспечения NETZSCH *Proteus*.

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

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

Статистическую обработку результатов измерения прочностных характеристик и твердости проводили по общепринятой методике [261]. Для этого определяли доверительный интервал (ΔX) при заданных доверительной вероятности ($\alpha = 0,95$) и объеме выборки ($n = 6-10$): $\Delta X = S_n \cdot t_{cr} / n^{1/2}$, где S_n –

среднее квадратичное отклонение, $t_{ст}$ – коэффициент Стьюдента при заданных n и α .

Глава 3. Изучение свойств высокодисперсного алюминиевого порошка промышленной марки ПАП–2, используемого в технологии композиционного материала Al-Al₂O₃

Для получения композиционного материала (КМ) Al – Al₂O₃, в качестве исходного сырья предложено использовать промышленно производимый алюминиевый порошок марки ПАП – 2, по своей дисперсности относящийся к классу пудр.

Предварительные исследования показали, что частицы данной пудры пассивированы алюмооксидными пленками и имеют чешуйчатую (пластинчатую) форму. Толщина таких чешуек относится к наноразмерному диапазону (100 – 500 нм). Также, в силу технологических условий производства этой пудры, ее частицы являются наклепанными, обладают повышенной плотностью и прочностью, при этом покрыты тонким слоем стеарина.

По нашему мнению, представлялось целесообразным, используя пудру ПАП-2, получить композиционный КМ в фазовой системе Al – Al₂O₃, применяя традиционные технологические подходы порошковой металлургии.

В этом случае появлялась возможность впервые создать материал с нанослоистой структурой (при условии укладки чешуйчатых частиц по сопрягаемым плоскостям при формовании пудры).

А также, за счет реализации определенных режимов предварительной термообработки пудры и сырых заготовок, полученных путем ее прессования, становилось возможным создать на поверхности частиц пудры наноразмерные включения оксида алюминия (в результате эффекта «сфероидизации» поверхностных оксидных пленок) и карбида алюминия (вследствие взаимодействия алюминия с углеродом – коксовым остатком от термического разложения стеарина).

Таким образом, согласно идее, сочетание нано-слоистой структуры и дисперсионного упрочнения наноразмерными включениями оксида и карбида алюминия, может позволить получить легкий КМ (кермет $Al - Al_2O_3$) с повышенными технико-экономическими характеристиками.

Для реализации указанной идеи, на данном этапе работы, необходимо было исследовать структуру частиц пудры ПАП-2, изучить закономерности ее термообработки на воздухе и в вакууме, а также исследовать закономерности прессования шихты, полученной на основе этой пудры.

3.1 Распределение частиц ПАП-2 по размерам, особенности их структуры

Насыпная плотность алюминиевой пудры ПАП-2 характеризуется весьма низким значением, как при свободной засыпке, так и после утряски (0,17 - 0,2 г/см³).

Вид чешуйчатых частиц ПАП-2 (1) показан на рисунке 3.1. 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.

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.

Методом просвечивающей электронной микроскопии установлено, что толщина (δ) поверхностной алюмооксидной пленки на торце частицы (1) в среднем составляет - 5 нм (рисунок 3.2). Зафиксированы также межзеренные границы (3) между плоскими зернами в составе чешуйчатой частицы (2).

Распределение частиц ПАП-2 по размерам (рисунок 3.3), полученное методом акустической спектроскопии, характеризуется их варьированием в пределах 0,03 – 10 мкм с максимальной массовой долей, соответствующей 0,6 мкм.

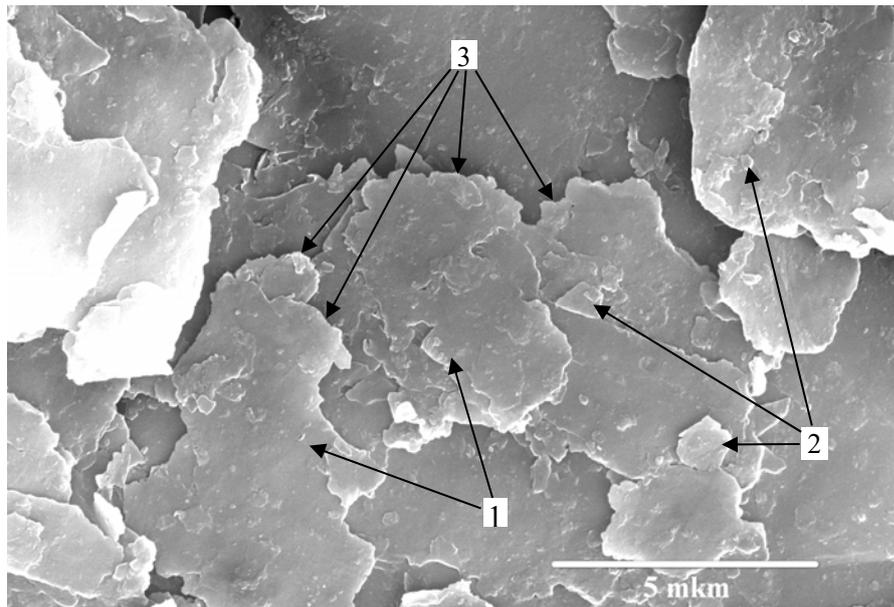


Рисунок 3.1 - Вид частиц алюминиевой пудры ПАП-2; 1,2 – чешуйчатые частицы, 3 –кромка частиц (длина масштабной линии - 5 мкм).

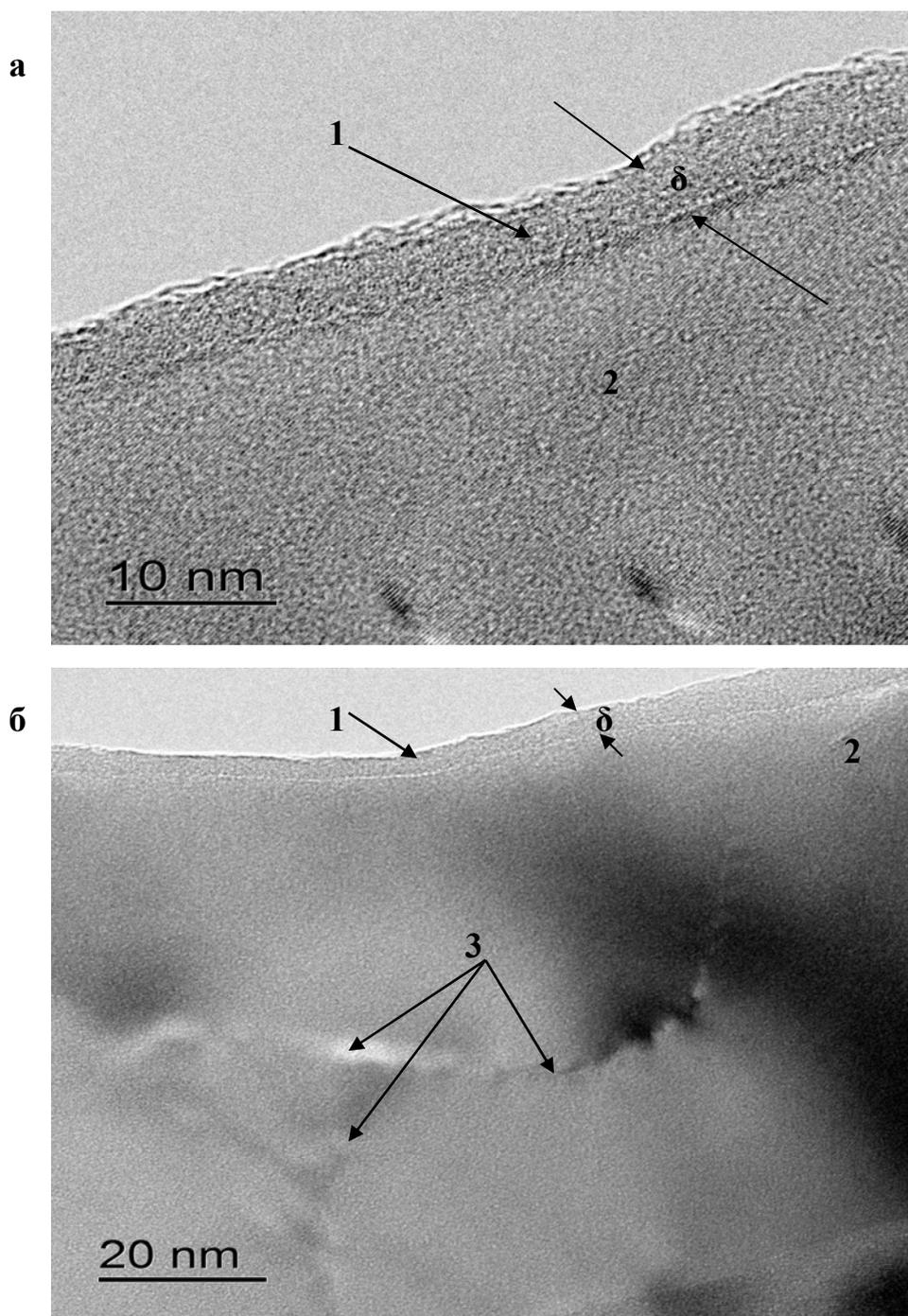


Рисунок 3.2 – Структура поверхности чешуйчатой частицы пудры ПАП-2; а, б) 1 – алюмооксидная пленка на торце чешуйчатой частицы (δ – толщина алюмооксидной пленки), 2 – поверхность оксидированной чешуйчатой частицы, 3 – межзеренные границы («стык» трех плоских зерен в составе чешуйчатой частицы), длина масштабной линии: а) 10 нм, б) 20 нм.

Методом лазерной дифракции установлено распределение частиц ПАП-2 по размерам, близкое к представленному выше, в соответствии методом акустической спектроскопии. Однако кривая распределения является бимодальной (рисунок 3.4). Первый максимум на данной кривой соответствует содержанию частиц размером 0,9 мкм, а второй максимум – содержанию частиц 3,5 мкм. Компьютерная обработка полученных данных представляет также содержание частиц (% масс) в интервале (0,1 – 1,0 мкм) – 23,09 %, в интервале (1,0 – 10 мкм) – 76,0 % и в интервале (10 – 100 мкм) – 0,91 %.

Отличия результатов, полученных методом акустической спектроскопии и лазерной дифракции, обусловлены, по-видимому, спецификой данных методов, а также статистическим аспектом.

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 [88] $d_{ср} = 6/\gamma_{и} \cdot S_{уд}$ (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.

С использованием электронной микроскопии показано, что скопление частиц пылевидной фракции приводило к образованию агломератов (1) (рисунок 3.5), в объеме которых частицы удерживаются дисперсионными (Ван-дер-Ваальсовскими) силами.

Кроме того, косвенно зафиксировано проявление достаточно высокой пластичности, сохраняемой для наклепанных чешуйчатых частиц (1) (рисунок 3.6). Это проявляется в возможности загиба кромки частиц без ее квази-хрупкого разрушения.

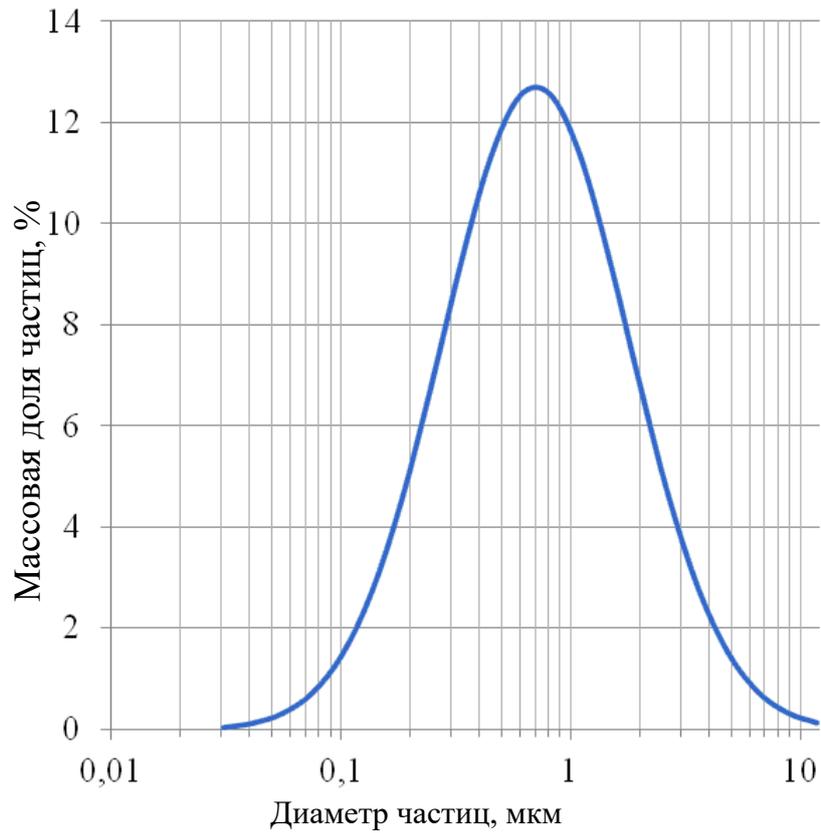


Рисунок 3.3 - Распределение частиц алюминиевой пудры ПАП-2 по размерам, установленное методом акустической спектроскопии

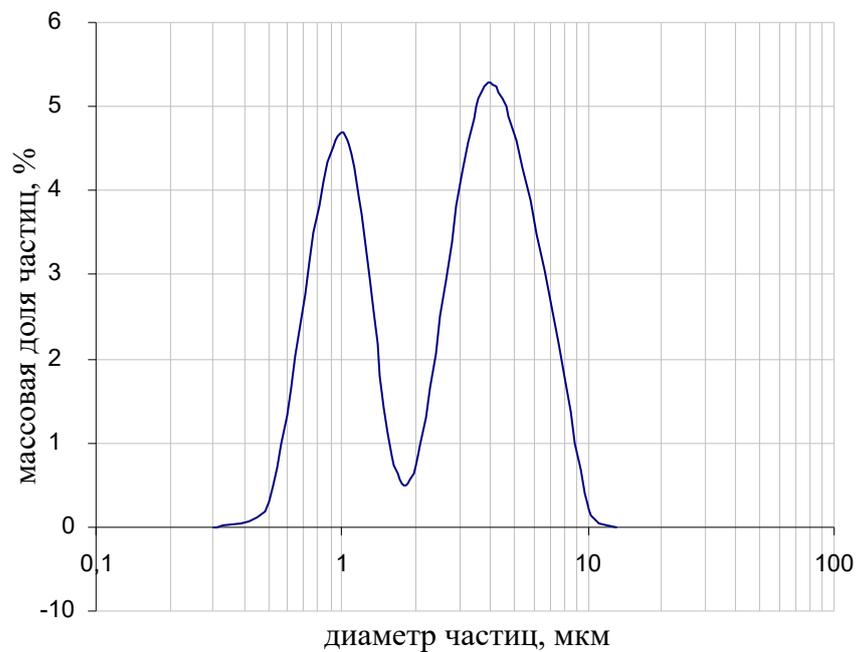


Рисунок 3.4 - Распределение частиц алюминиевой пудры ПАП-2 по размерам, установленное методом лазерной дифракции

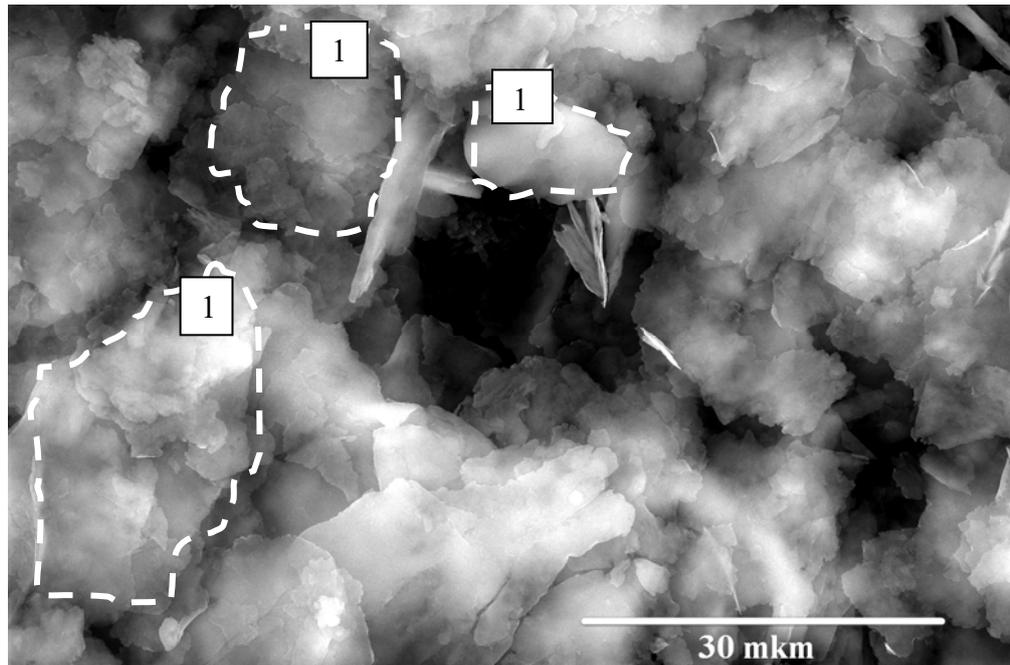


Рисунок 3.5 - Вид агломератов (1), образованных из частиц пылевидной фракции пудры ПАП-2 (длина масштабной линии - 30 мкм)

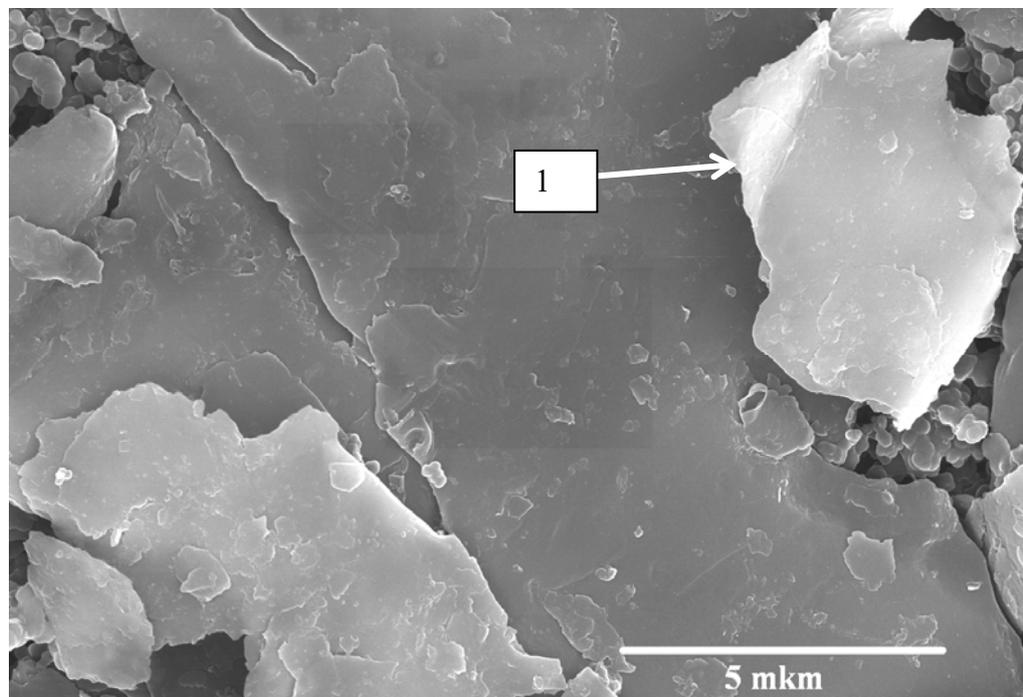


Рисунок 3.6 - Вид частицы пудры ПАП-2 (1) с загнутой кромкой (длина масштабной линии - 5 мкм)

Также следует указать, что в процессе помола в шаровой мельнице частиц пудры ПАП-2 происходит холодная сварка чешуйчатых частиц (1) и (2) по сопрягаемым плоскостям в результате локального разогрева вследствие ударно-истирающего воздействия помольных тел (рисунки 3.7, 3.8). Этот эффект может приводить к увеличению прочности сваренных частиц и, соответственно, прочности спеченного материала.

При весьма большом увеличении (рисунок 3.8) также можно увидеть, что чешуйчатые частицы лишены видимых поверхностных дефектов и имеют высокую плотность вследствие наклепа.

3.2 Разработка математической модели для оценки расчетным методом толщины оксидной пленки на поверхности плоских частиц ПАП-2

Для разработки данной математической модели проводили эксперимент по оксидированию на воздухе исходной навески ПАП-2.

Данную навеску ($m_0 = 0,5145$ г) пудры ПАП-2 после термообработки на воздухе при 350 °С (для замещения стеаринового покрытия на пассивирующую алюмооксидную пленку), распределяли в виде слоя толщиной 5-7 мм на поверхности плотной поликоровой ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) подложки (при этом начальную толщину - h_i образовавшейся пассивирующей алюмооксидной пленки на плоских чешуйчатых частицах предварительно оценивали следующим образом: принимали размеры среднестатистической чешуйчатой частицы ПАП-2 равными - $25 \times 55 \times 0,5$ мкм, тогда ее объем равен $687,5$ мкм³; если принять, что содержание оксидной фазы, согласно РФА, на поверхности этой частицы составляет 0,5% об, то объем, приходящийся на эту фазу, составит $3,437$ мкм³; тогда общая толщина оксидной пленки может быть рассчитана как: $3,437 / (25 \times 55) = 0,0025$ мкм = $2,5$ нм; то есть $h_i = 2,5$ нм : 2 = $1,25$ нм – толщина оксидной пленки с каждой стороны чешуйчатой частицы). Данный результат совпадает с литературными данными [258].

Затем поликоровую подложку со слоем пудры ПАП-2 (исходная навеска) помещали в муфельную печь и нагревали до заданной температуры - $T_{\text{зад}}$ (в интервале от 400 до 900 °С с шагом 50 °С) с последующей

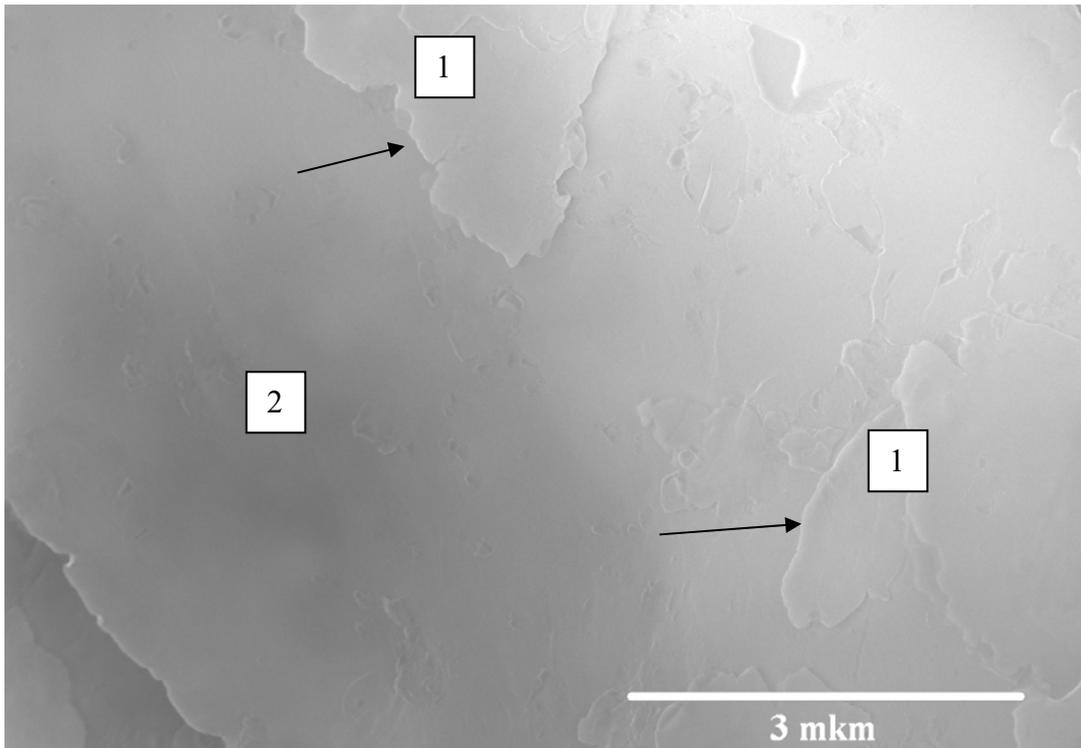


Рисунок 3.7 - Вид холодно-сваренных мелких чешуйчатых частиц (1) с поверхностью крупной чешуйчатой частицы (2) пудры ПАП-2 (стрелками указаны границы между частицами 1 и 2), (длина масштабной линии - 3 мкм)

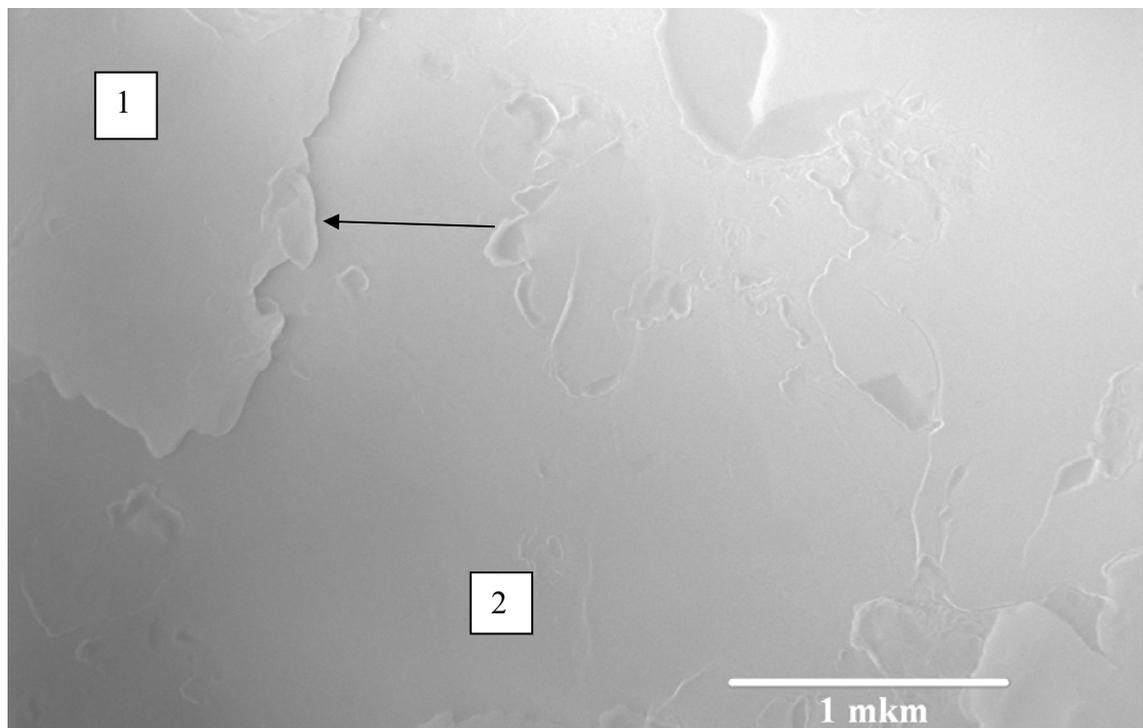


Рисунок 3.8 - Вид поверхности высокоплотных и наклепанных чешуйчатых частиц (1) и (2) пудры ПАП-2, стрелкой указана граница между холодно-сваренными частицами 1 и 2, (длина масштабной линии - 1 мкм)

изотермической выдержкой, равной 5 – и часам (рисунок 3.9). Суммарное время оксидирования данной исходной навески в интервале 400 – 900 °С составило 55 часов.

Приращение толщины алюмооксидной пленки на чешуйчатых частицах после каждой термообработки (Δh_t) исходной навески ПАП-2 рассчитывали, используя следующие параметры и зависимости:

$S_{уд}$ (m^2/g) – удельная поверхность ПАП-2, измеренная по методу БЭТ и равная 4,1322 m^2/g ;

$$S_n (m^2) – \text{поверхность исходной навески ПАП-2; } S_n = 0,5145 \cdot S_{уд} = m_0 \cdot S_{уд} \quad (1)$$

$A = (m_i - m_0) / m_0 \cdot 100, \%$ (2) - относительное приращение массы исходной навески ПАП-2 после термообработки на воздухе при $T_{зад}$ (m_i – текущее значение массы навески ПАП-2 после термообработки на воздухе при $T_{зад}$);

$B = A \cdot m_0 / 100, g$ (3) – количество образовавшейся оксидной фазы после термообработки на воздухе при $T_{зад}$;

$C = B / \rho, cm^3$ (4) – объем образовавшейся оксидной фазы после термообработки на воздухе при $T_{зад}$ ($\rho = 3,65 g/cm^3$ - теоретическая плотность образовавшейся $\gamma - Al_2O_3$);

$\Delta h_t = C / S_n \cdot 10^3, nm$ (5) – величина приращения толщины алюмооксидной пленки после каждой последующей термообработки на воздухе.

Далее, используя метод подстановки выражений (1) – (4) в зависимость (5), получаем:

$$\Delta h_t = [(m_i - m_0) / \rho \cdot S_n] \cdot 10^3, nm \quad (6)$$

Тогда, толщина оксидной пленки на поверхности плоской чешуйчатой частицы ПАП-2 составит:

$$h = h_i + \Delta h_t = 1,25 + [(m_i - m_0) / \rho \cdot m_0 \cdot S_{уд}] \cdot 10^3, nm \quad (7)$$

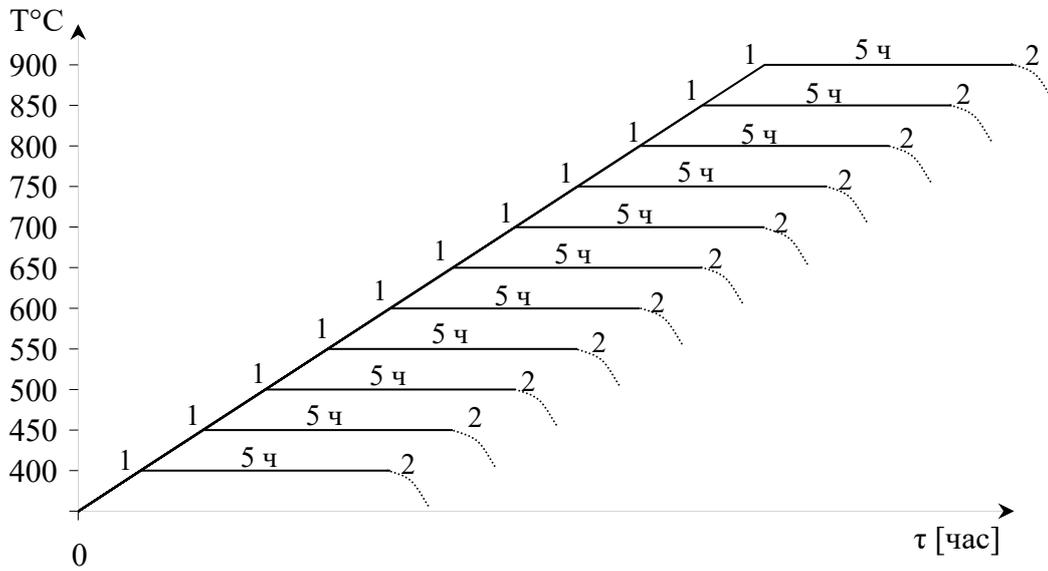


Рисунок 3.9 - Режим термообработки навески ПАП-2 на воздухе ($T^{\circ}\text{C}$ - заданная температура – τ час, время)

1 – начало изотермической выдержки при заданной температуре;

2 – окончание изотермической выдержки

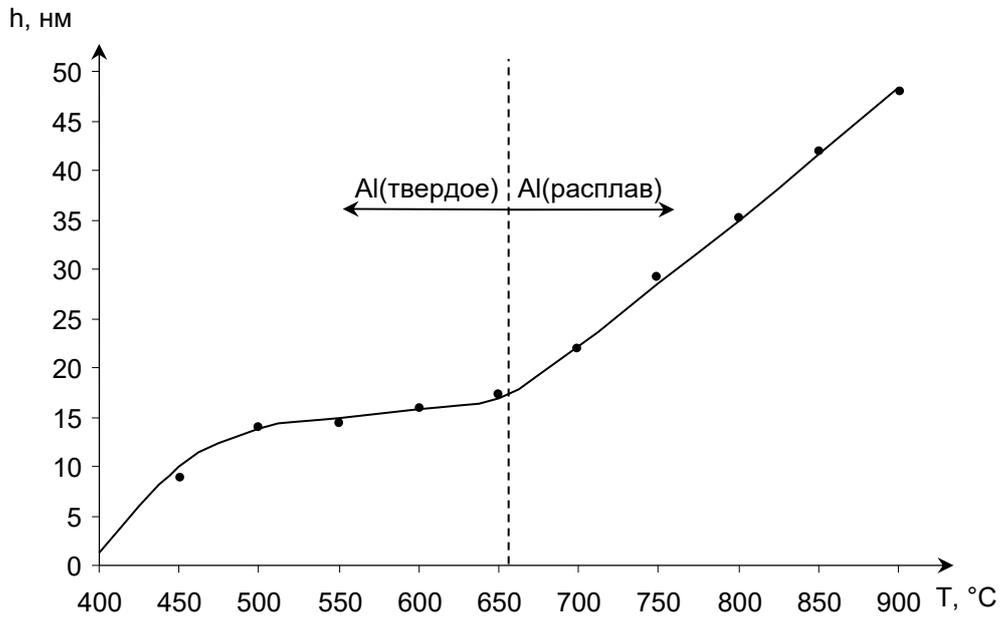


Рисунок 3.10 - Зависимость толщины (h) алюмооксидной пленки на плоских чешуйчатых частицах от заданной температуры термообработки (T°) на воздухе навески порошка ПАП-2 (время изотермической выдержки при каждой заданной температуре – 5 часов)

Следует отметить, что предложенная математическая модель (7) имеет ряд ограничений. Она, например, не учитывает возможное изменение удельной поверхности ПАП-2 вследствие его термообработки на воздухе (возможно, как некоторое агломерирование частиц вследствие их припекания, так и их диспергирование в результате образования мелкодисперсных продуктов сгорания в режиме тления).

Кроме того, в соответствии с данными РФА (таблица 3.1) установлено, что образование $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ в составе поверхностных пленок алюминиевых частиц наблюдалось только при нагреве на воздухе в интервале от 400 °С до 750° С.

А при реализации режима 900 °С (5 часов) происходит синтез в поверхностных пленках алюминиевых частиц многофазной оксидной составляющей и рентгеноаморфного вещества.

Таблица 3.1 - Фазовый состав порошка ПАП-2 в зависимости от режима его термообработки на воздухе

Режим термообработки ПАП-2	Содержание кристаллических фаз, % масс.				Al	Содержание рентгеноаморфной фазы, % масс.
	Al ₂ O ₃					
	δ	γ	Θ	α		
650 °С, 5 часов	-	60*/14**	-	-	40/100	-
750 °С, 5 часов	-	76/10	-	-	24/100	-
900 °С, 5 часов	26/29	17/10	16/20	10/100	3/100	28
1630 °С, 5 часов	-	-	-	100/100	-	-

* в числителе – содержание кристаллической фазы, ** в знаменателе – средний размер (нм) ее ОКР.

В этом случае расчет интегральной плотности многофазного оксидного компонента в этих пленках становится невозможным из-за неопределенности вклада рентгеноаморфного вещества в данное свойство (поэтому, при расчете толщины оксидной пленки (h) с использованием зависимости (7) всегда условно принимали величину ρ , равную 3,65 г/см³).

Однако, при реализации режимов оксидирования плоских чешуйчатых частиц, когда происходит синтез $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, либо определенной многофазной

оксидной системы, для подсчета плотности которой можно применить закон аддитивности, данная математическая модель может быть весьма полезной. Особенности этой модели проанализированы нами в работе [273].

Отметим также, что полного окисления алюминия добивались только при нагреве порошка на воздухе до 1630 °С с последующей изотермической выдержкой в течение 5 часов.

Геометрическая интерпретация предложенной математической модели (7) позволяет выявить некоторые особенности оксидирования плоских чешуйчатых частиц ПАП-2 (рисунок 3.10).

Видно, что возрастание h в интервале от 400 °С до 600 °С описывается «кривой насыщения». До 600 °С увеличение данного параметра «затормаживается» защитным действием плотных алюмооксидных пленок, формирующихся на поверхности чешуйчатых частиц и препятствующих диффузии кислорода воздуха к алюминию.

После превышения температуры плавления ($T_{пл}$) алюминия зависимость h от заданной температуры термообработки носит линейный характер (в точке, соответствующей $T_{пл}$ Al, наблюдается перегиб). При этом плотные алюмооксидные пленки удерживают перегретый (выше $T_{пл}$) алюминиевый расплав.

В этом температурном интервале (660 – 900 °С) наблюдается монотонное возрастание параметра h вследствие увеличения газопроницаемости поверхностных алюмооксидных пленок на алюминиевых частицах при повышении температуры в результате их термического расширения.

Вероятно, что выход алюмооксидной фазы, в данном случае, мог значительно возрасти при возникновении разрывов в оксидных пленках и выхода расплава на их поверхность. Тогда, по-видимому, происходила моментальная пассивация этой части расплава новой оксидной пленкой благодаря экзотермической реакции: алюминий (расплав) + кислород воздуха (газ).

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

3.3 Исследование закономерностей процессов термообработки алюминиевого порошка ПАП-2 на воздухе и в вакууме

Специфика термической обработки ПАП-2 на воздухе.

В данном случае (в отличие от эксперимента по оксидированию, описанному в разделе 3.2) использовали значительную навеску порошка ПАП-2 (500 грамм). Ее загружали в огнеупорный тигель из оксида алюминия и проводили термообработку, нагревая порошок до 1200 °С.

Некоторые особенности такой термообработки были рассмотрены нами ранее в работе [262].

Большая масса загрузки ПАП-2 определяла высокую длительность нагрева до максимальной температуры. Режим термообработки подбирали экспериментально.

В этом эксперименте применяли такие параметры термообработки (скорость нагрева до заданной температуры и время изотермических выдержек при заданной температуре), которые позволяли избегать возгорания частиц порошка при нагреве и обеспечивали выжиг с их поверхности стеарина. При этом происходила замена стеаринового покрытия на алюмооксидную пленку.

В результате реализации этого эксперимента предполагали оценить возможность увеличения насыпной плотности порошка благодаря значительному оксидированию его частиц при нагреве до высокой температуры ($\sim 1,8 \cdot T_{пл} Al$), а также изучить структуру частиц после нагрева до указанной температуры.

Использовали следующий режим (Реж*) нагрева порошка на воздухе: при температуре 100, 200, 250, 350 и 400 °С осуществляли изотермические выдержки продолжительностью (τ) 2 ч, при 450°С $\tau=8$ ч, в интервале 500-1200°С (с шагом 100 °С) $\tau=2$ ч. Скорость подъема температуры составляла 100 °С/час. Суммарная продолжительность изотермических выдержек при нагреве от 20 до 1200 °С 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 Реж* (например, в случае высокоскоростного нагрева в интервале 200-350°C) происходил быстрый отвод газообразных продуктов сгорания стеарина (CO/CO_2 , $\text{H}_2\text{O}_{\text{пар}}$) и резкое обнажение поверхности алюминиевых частиц с последующим зажиганием порошка (максимальная яркостная температура составляла $\sim 2000^\circ\text{C}$).

В случае реализации Реж* 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 (рисунок 3.11) 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 пористости порошковой засыпки вследствие образования «арок» при укладке чешуйчатых частиц.

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 этом наблюдается припекание чешуйчатых частиц по контактирующим плоскостям, что приводит к комкованию ПАП-2 (образуется комкованная пудра – КП).

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

В температурном интервале 400 - 450 °С 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 зажигание порошка.

При последующем подъеме температуры (от 500 до 1200°С) происходит дальнейшее нарастание толщины оксидной пленки на алюминиевых частицах вплоть до значительного превалирования оксидной фазы над металлической (таблица 3.2).

Следует отметить, что оксидирование поверхности алюминиевых частиц при температуре – ниже $T_{пл}^{Al}$, происходило по механизму диффузии атомов кислорода (O) через оксидную пленку к алюминию (экзотермическая реакция в системе «газ-твердое»), а при температуре – выше $T_{пл}^{Al}$, 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 $T_{пл}^{Al}$ необходимо учитывать проявление процессов возврата и первичной рекристаллизации [1], повышающих пластичность этих частиц. Это может обеспечить улучшение прессуемости порошка.

Важно также, что приращение параметра γ_c в интервале 350-1200 °С является незначительным (рисунок 3.11) вследствие малой плотности формирующихся агломератов (1), укладка которых в объеме засыпки отличается высокой пористостью (2) даже после максимальной температуры термообработки (рисунок 3.12 а).

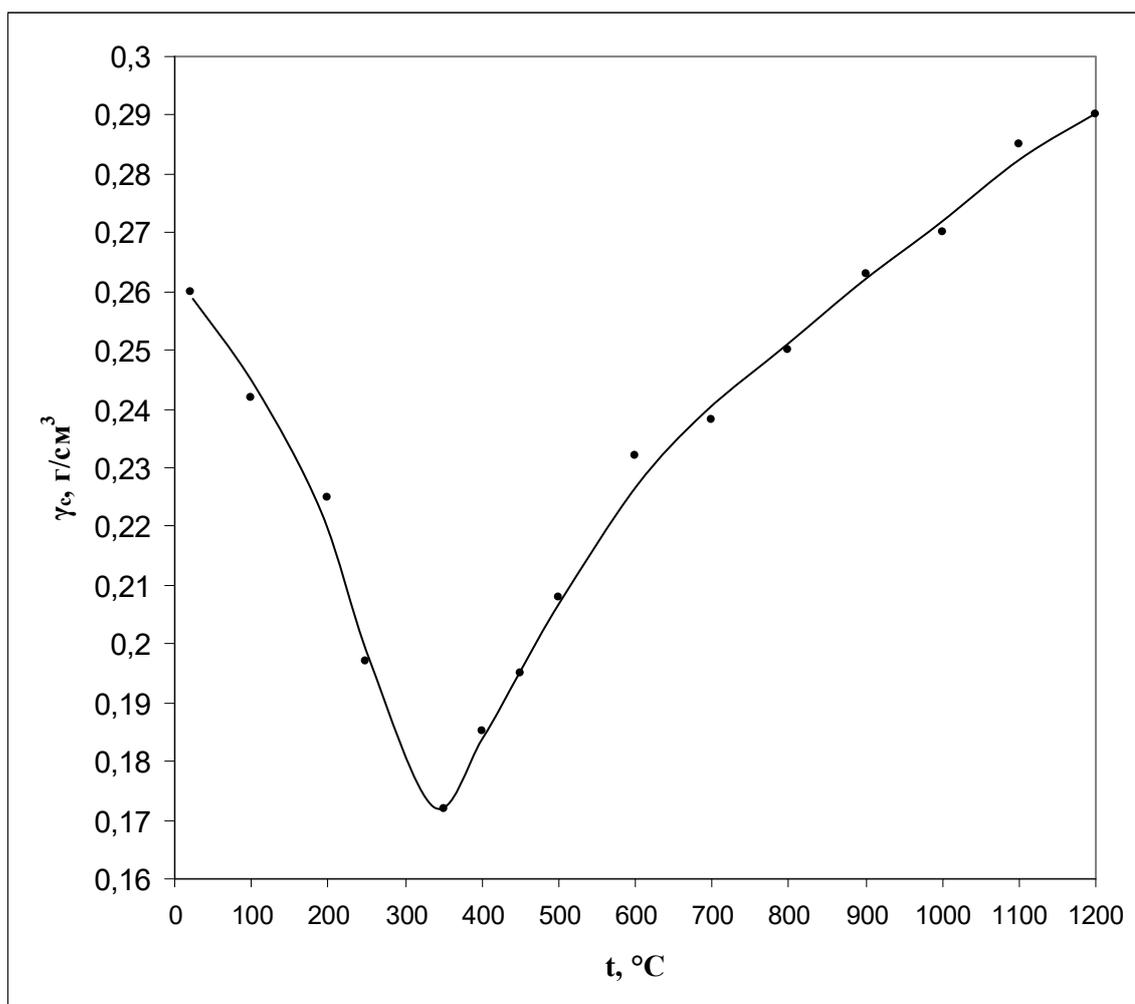


Рисунок 3.11 - Зависимость насыпной плотности (γ_c) свободной засыпки порошка ПАП-2 от температуры термообработки на воздухе (t°) после заданной изотермической выдержки (режим нагрева - Реж* порошка ПАП-2 см. по тексту)

Таблица 3.2 - Фазовый состав порошка ПАП-2 после термообработки на воздухе

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.

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) (рисунок 3.12 б). Данное 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 (рисунок 3.12 в). 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 °С (рисунок 3.11) не позволило существенно повысить γ_c . Данный параметр составил 0,29 г/см³.

Особенности термообработки ПАП-2 в вакууме.

Термообработке в вакууме подвергали пудру ПАП-2, на частицах которой стеарин был замещен на оксидную пленку (порошковый продукт КП) в результате ее термообработки на воздухе при температуре 350 °С (рисунок 3.11).

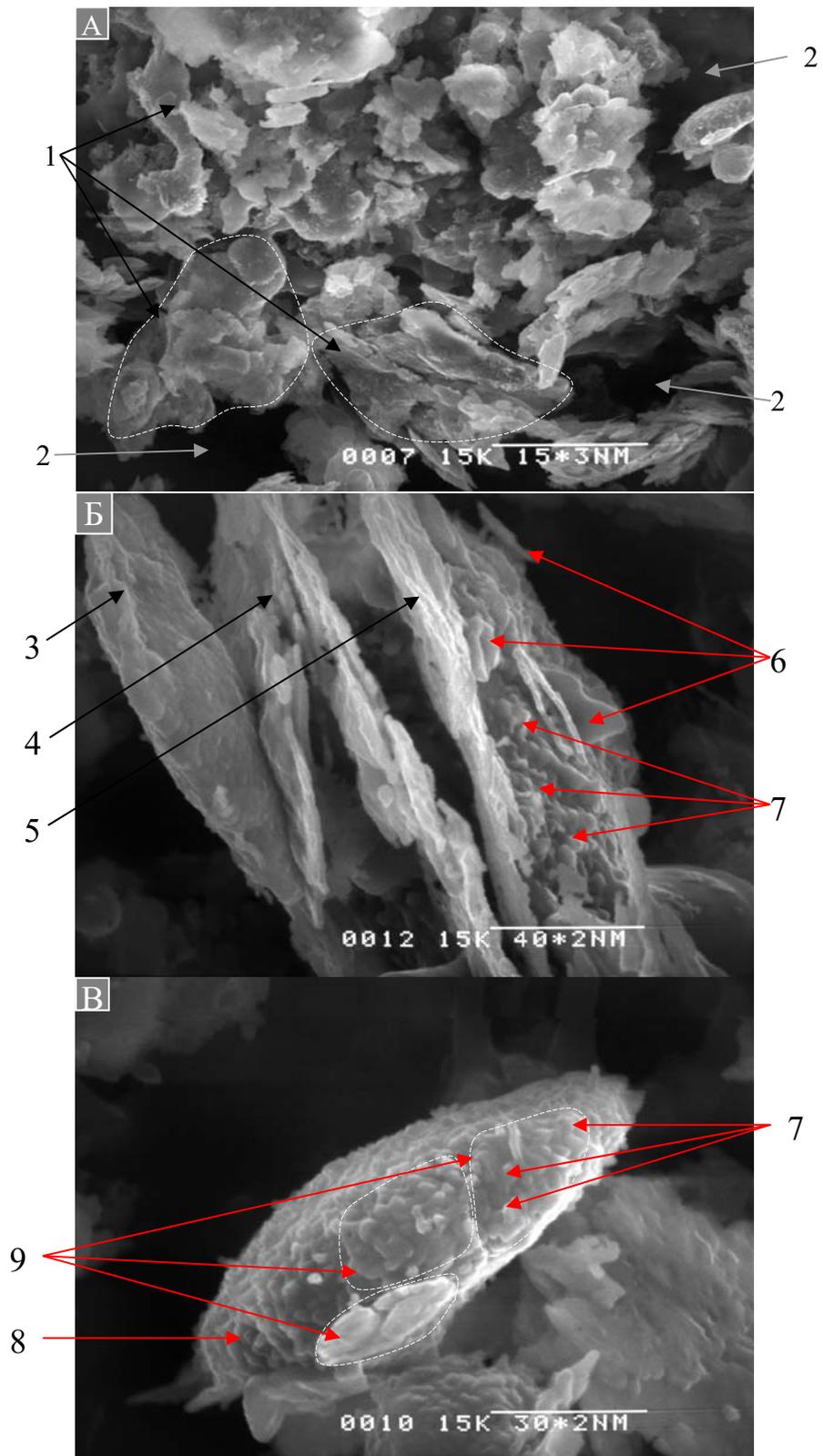


Рисунок 3.12 - Вид частиц порошка ПАП-2 после термообработки на воздухе при 1200°C, 2 часа

А) 1 – вид агломератов из чешуйчатых частиц и их обломков; 2 – пустоты между агломератами (длина масштабной линии - 15 мкм).

Б) 3-5 – чешуйчатые частицы в составе агломерата; 6 – припекшиеся обломки чешуйчатых частиц и частиц пылевидной фракции (7) (длина масштабной линии - 4 мкм).

В) 8 – индивидуальная чешуйчатая частица; 9 – плоские зерна с припекшимися частицами пылевидной фракции (7) (длина масштабной линии - 3 мкм).

Для такой пудры величина γ_c составляла $0,17 \text{ г/см}^3$. Полагали, что для нее возможно подобрать такие оптимальные температурно-временные параметры термообработки в вакууме, при которых будет достигаться значительное увеличение γ_c не за счет окислирования, а вследствие припекания чешуйчатых частиц по сопрягаемым плоскостям.

В результате эксперимента было установлено, что при температуре $650 \text{ }^\circ\text{C}$ и времени изотермической выдержки – 1 час (разрежение $10^{-5} \text{ мм.рт.ст.}$), происходило образование слоистых агломератов (1) размером 10 – 50 мкм (рисунок 3.13 а). Это обусловлено эффектом «зонального уплотнения», наблюдаемого при спекании высокодисперсных порошковых систем (такие агломераты могут рассматриваться как слоистые гранулы).

В этом случае система стремится к понижению поверхностной энергии, при этом возникают локальные зоны, в объеме которых происходит преимущественная усадка и уплотнение с образованием слоистых агломератов - гранул (1), отрывающихся друг от друга по межагломератным границам.

Каждый слоистый агломерат (рисунок 3.13 б) состоит из припеченных по плоскостям чешуйчатых частиц (2).

Кроме того, методом РФА и РЭМ установлено, что на поверхности чешуйчатых частиц (1), составляющих слоистые агломераты, фиксируются алюмооксидные включения (2) наноразмерного диапазона (рисунок 3.14).

Они образуются вследствие отличия коэффициентов термического расширения (к.т.р.) алюминиевой основы пластинчатой частицы ($37,3 \cdot 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$) и пассивирующей ее поверхностной алюмооксидной пленки ($7,33 \cdot 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$).

Указанное отличие к.т.р. (не менее, чем в 5 раз в интервале 20° - 600°С) приводит к растрескиванию алюмооксидной пленки с образованием алюмооксидных зерен - нановключений, которые в процессе термообработки стремятся к сфероидизации, что определяет их округлую форму.

Насыпная плотность полученных слоистых агломератов составляла 0,37 – 0,40 г/см³, содержание в них оксидной фазы, согласно данным РФА ($\gamma - \text{Al}_2\text{O}_3$) - 3,8 % масс (рисунок 3.15 а).

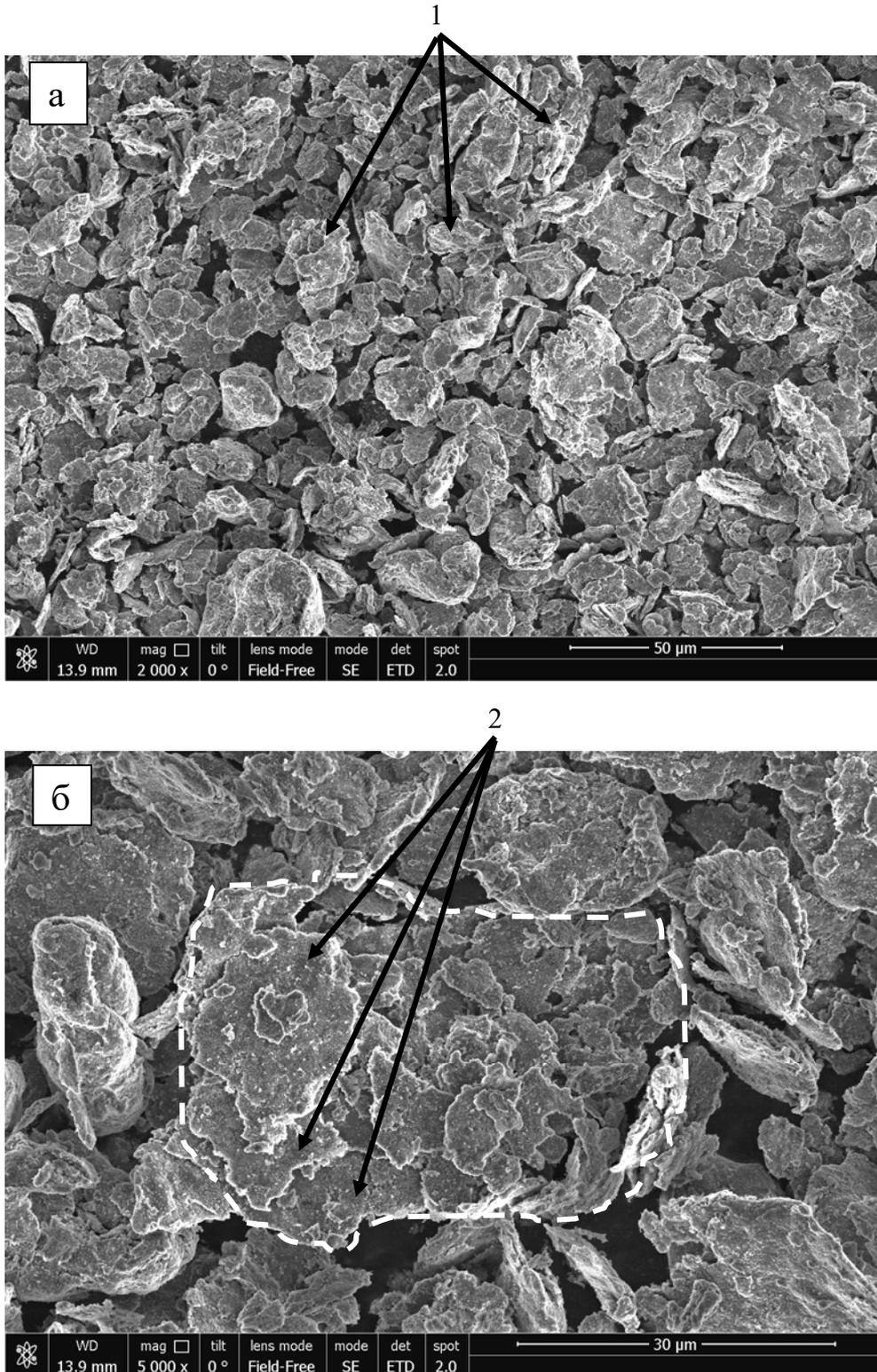


Рисунок 3.13 – Вид агломератов (гранул), образующихся после термообработки ПАП-2 в вакууме

а – вид гранул – агломератов (1) в составе порошка (длина масштабной линии - 50 мкм), б – чешуйчатые частицы (2) в составе гранулы – агломерата, выделенного белой пунктирной линией (длина масштабной линии - 30 мкм).

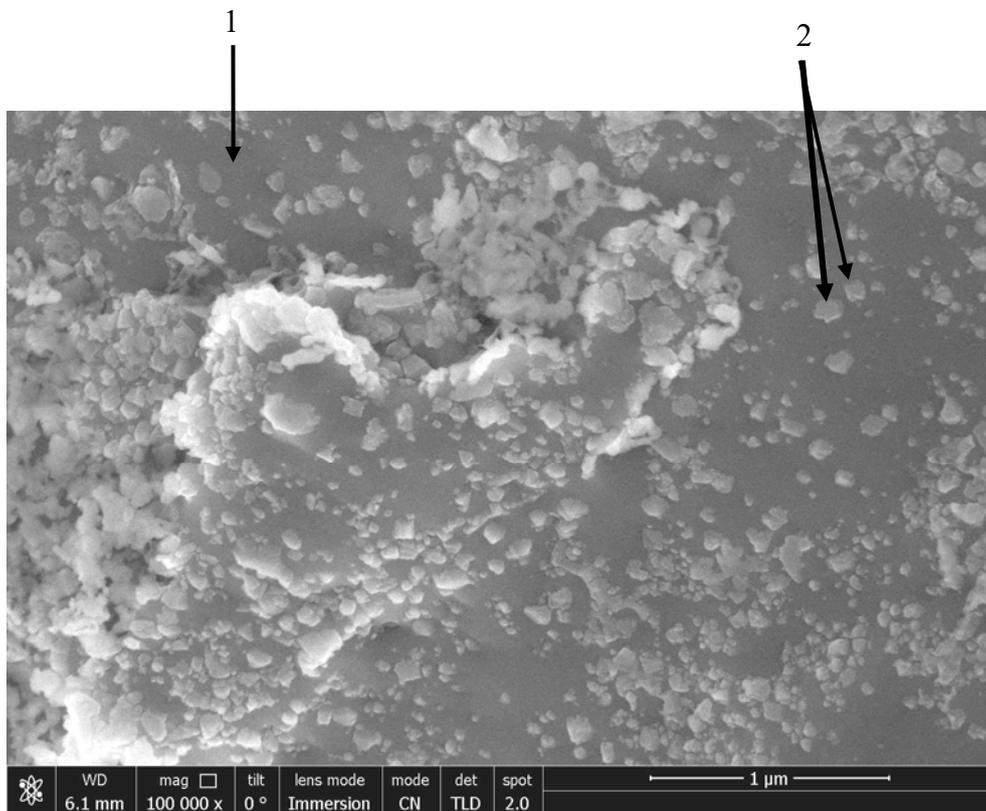


Рисунок 3.14 - Вид поверхности чешуйчатой частицы (1) в составе гранулы – агломерата, 2 – наноразмерные алюмооксидные частицы (длина масштабной линии - 1 мкм).

Изучение закономерностей поведения порошка ПАП-2 при термообработке на воздухе и в вакууме приводит к выводу, что последовательность этих термообработок («воздух – вакуум») может рассматриваться как один из эффективных методов его гранулирования, подробно описанный нами в работе [263].

3.4 Изучение закономерностей процесса прессования шихты на основе алюминиевого порошка ПАП-2

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

Поэтому для использования метода прессования с целью изготовления порошковых изделий, необходимо применять специальные методы подготовки пудры ПАП-2. К таким специальным методам можно отнести, например, ее гранулирование путем последовательных термообработок («воздух – вакуум»), описанных в разделе 3.3.

При этом было целесообразно оценить прессуемость получаемых порошков на основе пудры ПАП-2, используя теоретические подходы М.Ю. Бальшина.

В рамках данного исследования изучали прессуемость следующих видов порошков: ПАП-2 – продукт промышленной поставки (п.п.п.); п.п.п. – после термообработки на воздухе при температуре 350 °С для создания на поверхности

частиц алюмооксидной пленки, замещающей стеариновое покрытие (далее называемый – комкованная пудра: КП); КП после термообработки в вакууме (разрежение $\sim 10^{-5}$ мм. рт. ст.) при температуре 600 °С и 650 °С (время изотермической выдержки - τ составляло: 1ч, 5ч и 14ч). Также исследовали порошковую пробу, полученную в результате двух последовательных вакуумных термообработок (600 °С, 14 ч и 650 °С, 14ч).

Отметим, что некоторые аспекты этого исследования были рассмотрены нами ранее в работе [264].

Анализируя кривые, полученные в координатах $\lg P - \lg \beta$, принимали во внимание следующие основные положения теории М.Ю. Бальшина.

Параметр m – коэффициент прессуемости, определяемый как тангенс угла наклона полученной кривой в указанных координатах, является показателем сопротивления порошковой пробы упругопластической деформации при приложении давления сжатия. Иначе говоря, параметр m можно рассматривать как показатель «жесткости» прессуемого порошка. А также, характеристика $\lg P_{\max}$ определяет предел текучести материала порошковой пробы.

Кроме того, полученные для порошковых проб значения параметров m и $\lg P_{\max}$ сопоставляли с их фазовым составом, с показателями их насыпной плотности, плотностью сырца и спеченного материала, а также с механическими характеристиками (твердостью и прочностью) спеченного материала (таблица 3.3). Зафиксировано, что по сравнению с КП наблюдается снижение показателя прессования m и $\lg P_{\max}$ порошка после вакуумной термообработки (при 600 °С и 650 °С). Данный эффект объясняется, вероятно, существенным отжигом наклепанных частиц исходного порошка и рекристаллизацией в их объеме. Это приводит к улучшению прессуемости порошка.

Из таблицы 3.3 также видно, что увеличение τ порошковых проб, как при температуре 600 °С, так и при 650 °С, приводит к возрастанию показателей m и $\lg P_{\max}$. Также выявлены экстремально высокие показатели этих характеристик для порошковой пробы после термообработки - (600 °С, 14 часов + 650 °С, 14 часов), которые превышают их значения для КП.

Это, вероятно, связано с окисдированием частиц порошка в результате их взаимодействия с остаточными молекулами кислорода воздуха в печном пространстве в течение продолжительного времени. Такое окисдирование подтверждается результатами РФА (рисунок 3.15 а-в). Оно существенно ухудшает прессуемость порошка.

Следует отметить, что именно по этой причине наблюдается также заметное снижение $\rho_{\text{сыр.}}$, $\rho_{\text{спеч.}}$, HRB и σ_r для материалов с увеличением τ при 650 °С, а также для материала из порошковой пробы после ее термообработки по режиму - (600 °С, 14 часов + 650 °С, 14 часов).

Однако, увеличение τ при 600 °С не фиксирует указанную тенденцию в явном виде вследствие значительно меньшего выхода оксидной фазы в результате окисления частиц порошка при данной температуре.

Кроме того, из полученных результатов (таблица 3.3) видно, что насыпная плотность (γ) порошковых проб (по сравнению с «исходным ПАП-2») с увеличением времени изотермической выдержки - τ (от 1 до 14 часов) возрастает как при температуре 600 °С, так и при 650 °С. При этом вакуумная термообработка при 600 °С дает несколько меньшее приращение γ , чем при 650 °С (после τ , равной 14 часов при 600 °С, значение γ превышает данный показатель для КП в 1,6 раза, а при температуре 650 °С и указанной τ - в 2,8 раза). Это, по-видимому, связано с активированием процесса припекания пылевидной фракции порошка ПАП-2 к поверхности чешуйчатых частиц и собственно этих частиц по сопрягаемым плоскостям. Он приводит к агломерированию порошка, что в большей степени выражено при температуре 650 °С вследствие более высокого коэффициента диффузии.

Следует также отметить, что среди всех исследуемых порошковых проб оптимальным сочетанием показателей m , $\lg P_{\text{max}}$ и остальных физико-механических свойств (таблица 3.3) обладает порошковая проба, полученная вакуумной термообработкой КП при температуре 650 °С в течение 1 часа. Для нее характерно проявление эффекта «зонального уплотнения» после термообработки в вакууме с образованием слоистых гранул – агломератов (см. раздел 3.3).

Таблица 3.3 - Зависимость физико-механических свойств и фазового состава материала от режима вакуумной термообработки исходного алюминиевого порошка ПАП-2

Режим термо- обработки Свойства и фазовый состав	600 °С			650 °С			600 °С, 14 ч + 650 °С, 14 ч	КП
	1 ч	5 ч	14 ч	1 ч	5 ч	14 ч		
Насыпная плотность γ , г/см ³	0,19	0,23	0,28	0,43	0,45	0,47	0,44	0,17
Плотность сырца $\rho_{\text{сыр.}}$, г/см ³	2,34	2,40	2,40	2,43	2,40	2,33	2,26	2,34
Плотность спеченного материала $\rho_{\text{спеч.}}$, г/см ³	2,43	2,48	2,43	2,46	2,44	2,34	2,28	2,39
Показатель прессования m	4,18	4,50	4,51	4,18	4,36	4,52	4,80	4,63
$Lg P_{\text{max}}/ P_{\text{max}}$, МПа	$\frac{0,79}{626}$	$\frac{0,83}{682}$	$\frac{0,84}{688}$	$\frac{0,79}{626}$	$\frac{0,85}{714}$	$\frac{0,87}{741}$	$\frac{1,05}{1128}$	$\frac{0,89}{790}$
Твердость по Роквеллу, HRВ*	65	78	76	70	66	52	36	57
Предел прочности при растяжении σ_r^* , МПа	75	60	62	80	55	45	30	68
Содержание кристал- лических фаз в порошковой пробе, % масс.	-	-	-	Al-96,2 $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ – 3,8	-	Al-94,7 $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ – 5,3	Al-93,7 $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ - 6,3	-

* Определяли на образцах диаметром 12 мм и высотой 5мм, полученных прессованием под давлением 500 МПа и спеченных на воздухе при 600 °С (1 час).

Прочность при растяжении определяли по методике диаметрального сжатия.

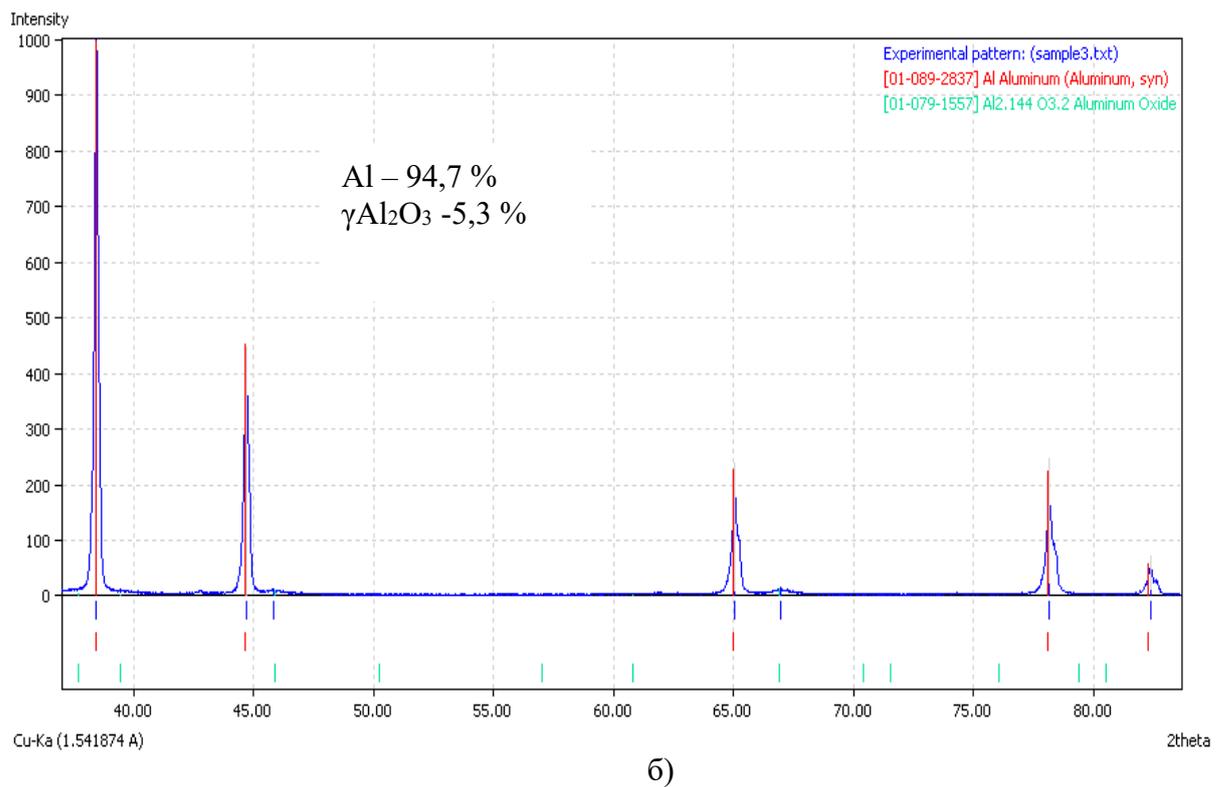
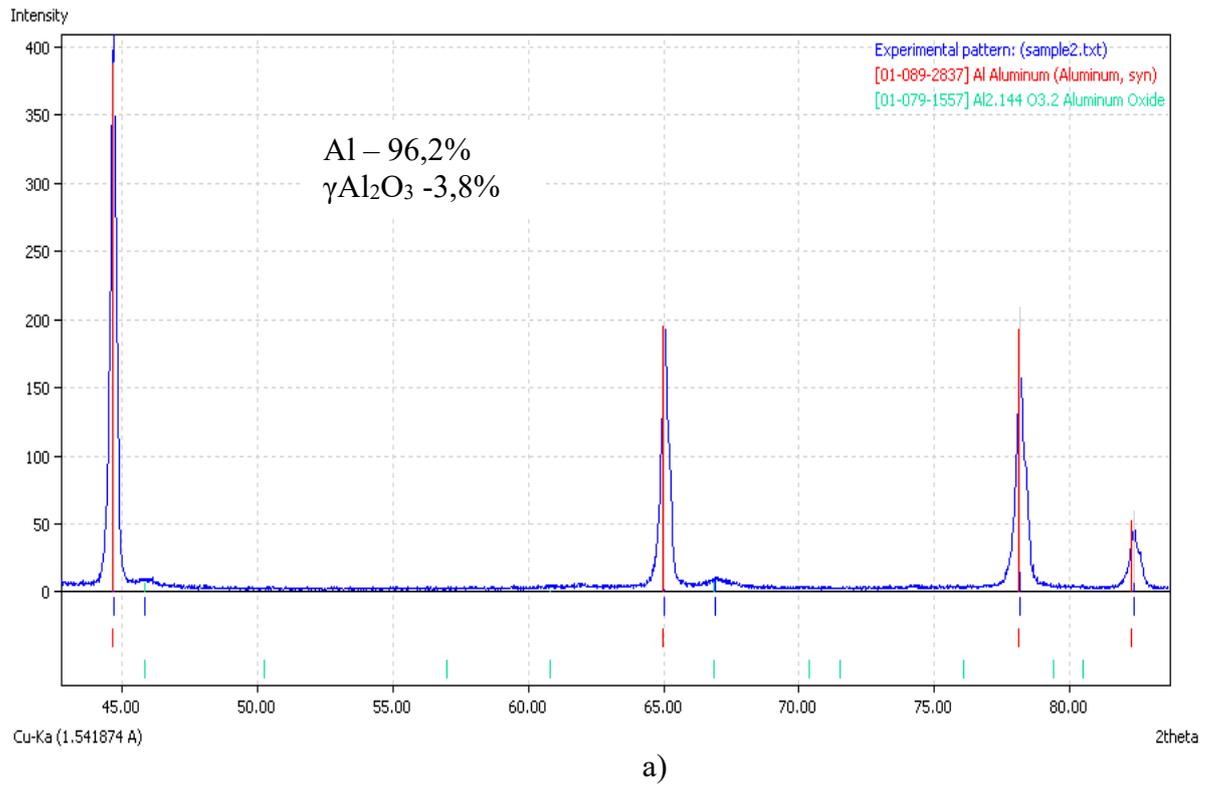


Рисунок 3.15 - Дифрактограммы порошковых проб после термообработки в вакууме: а) 650 °С, 1 час; б) 650 °С, 14 час

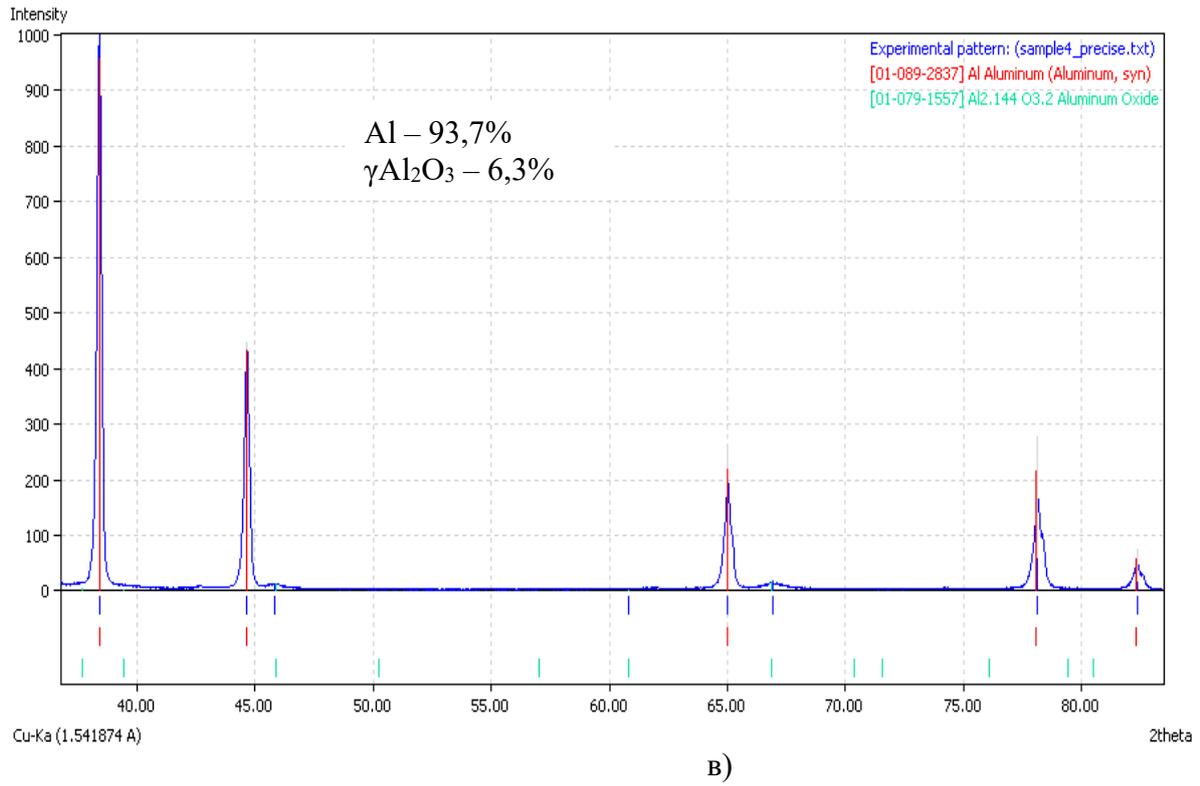


Рисунок 3.15 - Дифрактограммы порошковых проб после термообработки в вакууме: в) 600 °С, 14 час + 650 °С, 14 час

Засыпка из таких гранул, при приложении давления прессования, демонстрирует минимальные значения показателей m и $\lg P_{\max}$, что способствует наиболее плотной укладке гранул-агломератов в сырце и получению высоких показателей физико-механических свойств спеченного материала.

При этом надо полагать, что в этом случае невысокие значения m и $\lg P_{\max}$ связаны с малой степенью оксидирования гранул-агломератов ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ – 3,8 %) и снятием наклепа при термообработке, что определяет их незначительную «жесткость» при сжатии в пресс-форме.

Таким образом, из приведенных выше экспериментальных данных следует (таблица 3.3), что лучшими показателями технологических свойств шихты обладает порошковая проба после термообработки в вакууме при 650 °С в течение 1 часа (ей свойственно незначительное оксидирование и самопроизвольное образование гранул-агломератов вследствие эффекта «зонального» уплотнения).

Анализируя полученные логарифмические диаграммы прессования порошковых проб (рисунок 3.16 а-г), можно выделить следующие результаты.

Из диаграммы прессования ПАП-2 - п.п.п. (рисунок 3.16 а) видно, что для этой порошковой пробы характерны весьма высокие показатели m (10,7) и $\lg P_{\max} / P_{\max}$ (1,5/3200 МПа). Это обеспечивается упругостью стеаринового покрытия на частицах ПАП-2 и их значительным наклепом.

При этом теоретически, для разрушения стеаринового покрытия на частицах при прессовании, формирования металлических мостиков (Al – Al) между контактирующими соседними частицами и, в конечном итоге, получения беспористого материала, требуется чрезвычайно высокое напряжение ($P_{\max} = 3200$ МПа). В соответствии с теорией М.Ю. Бальшина оно соответствует пределу текучести данного порошкового тела.

В этом случае, также за счет высокой упругости стеарина, реализуется максимальное сопротивление порошковой пробы упругопластической деформации при сжатии (наблюдается высокое значение показателя m).

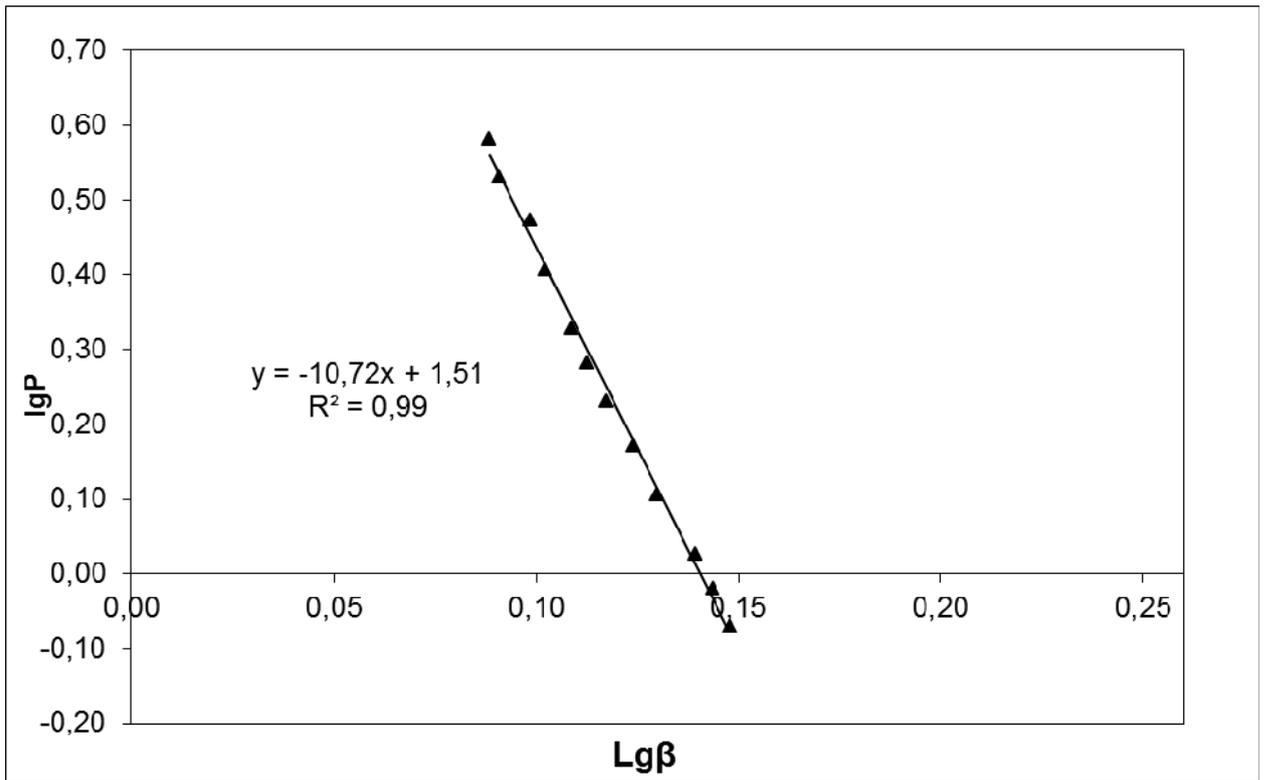
Выжиг на воздухе стеарина с поверхности частиц (КП) приводит закономерно к снижению показателя m порошка (в 2,3 раза) и P_{\max} порошкового тела (в 4 раза) (рисунок 3.16 б).

После термообработки в вакууме КП при 650 °С, 1 ч, вследствие отжига его частиц, имеет место дальнейшее понижение его показателя m (в 1,1 раза) и P_{\max} порошкового тела (в 1,26 раз) (рисунок 3.16 в).

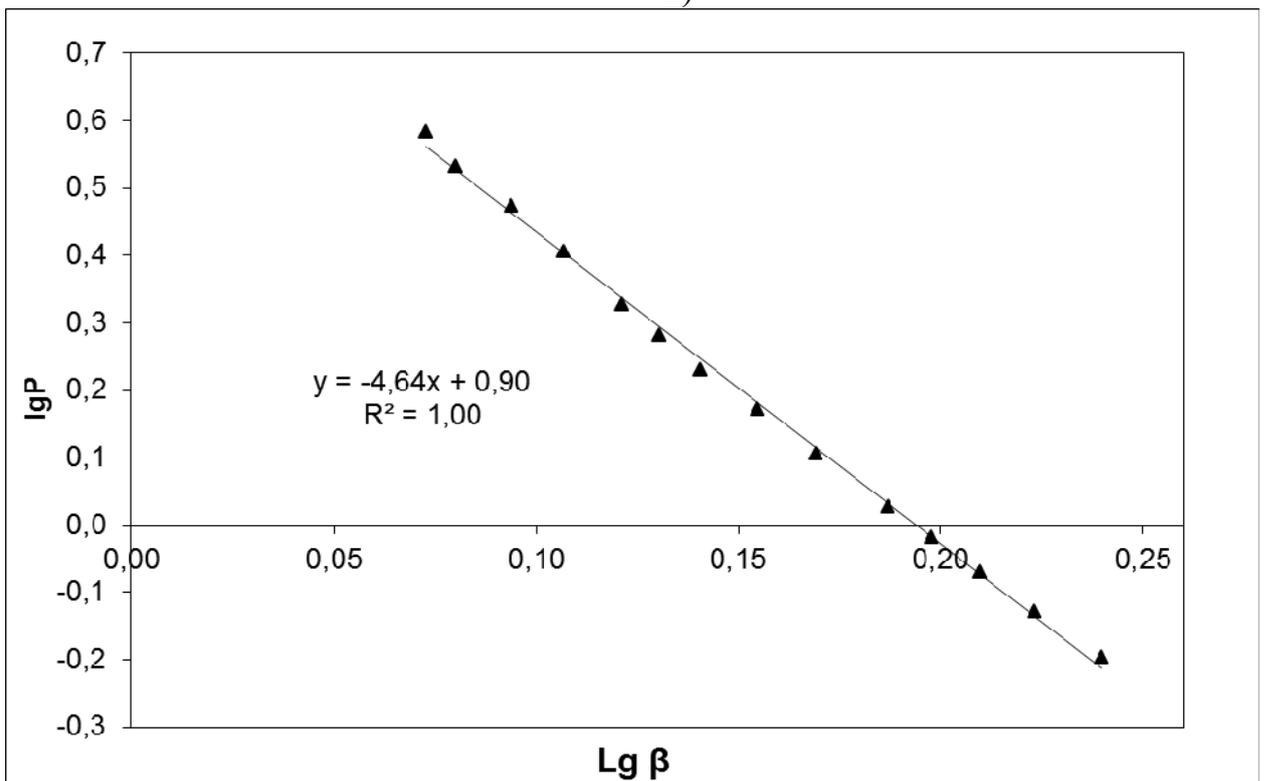
В результате оксидирования порошковой пробы после длительной вакуумной термообработки (600 °С, 14 ч + 650 °С, 14 ч) (рисунок 3.16 г) наблюдается возрастание показателя m (в 1,14 раза) и P_{\max} (в 1,8 раза), по сравнению с этими показателями для порошка после вакуумной термообработки (650 °С, 1 ч).

На основании проведенного исследования можно заключить, что получение бездефектной порошковой заготовки методом прессования возможно при использовании обычно применяемого интервала давления прессования, принятого в технологии порошковой металлургии.

Лучшей прессуемостью обладает шихта, полученная в результате термообработки в вакууме КП по режиму: 650 °С, 1 час.



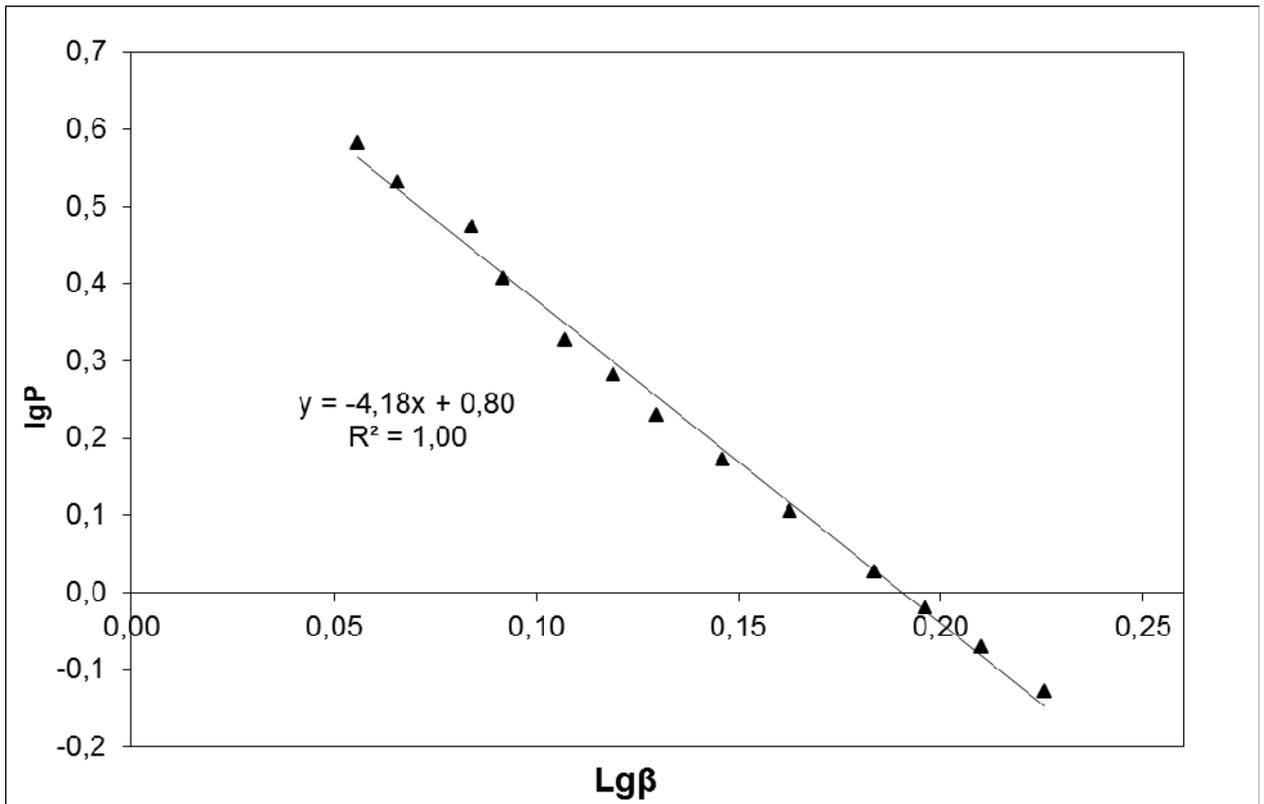
a)



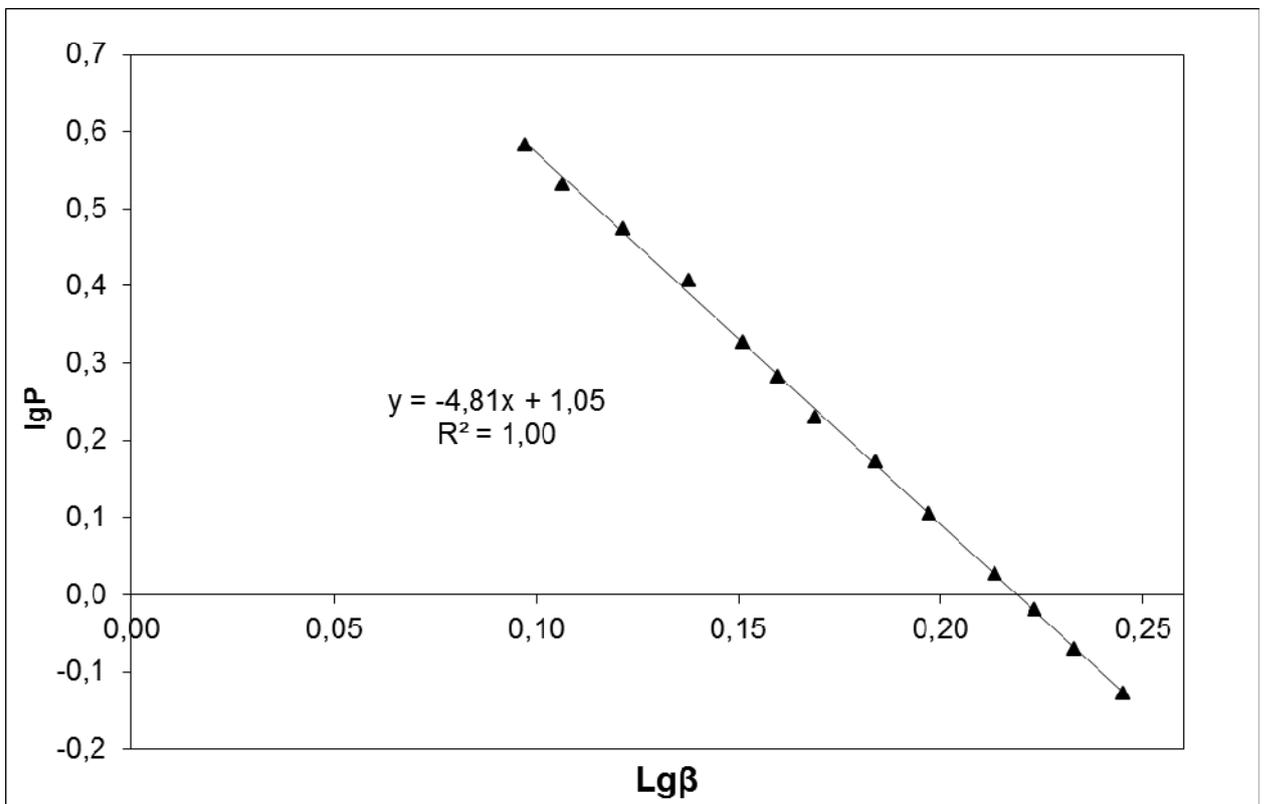
б)

Рисунок 3.15 - Логарифмические диаграммы прессования порошковых проб:

а) – ПАП-2 – продукт промышленной поставки (п.п.п.) со стеариновым покрытием на частицах, б) – КП



в)



г)

Рисунок 3.16 - Логарифмические диаграммы прессования порошковых проб:

в) – КП после вакуумной термообработки (650 °С, 1 ч), г) – КП после вакуумной термообработки-(600°С,14ч+650°С,14ч)

Выводы по главе 3

1. Предложена идея создания нанослоистого дисперсно-упрочненного композиционного материала в системе $Al - Al_2O_3$ при использовании в качестве исходного сырья промышленно производимого высокодисперсного алюминиевого порошка (пудры) марки ПАП – 2, состоящего из плоских чешуйчатых частиц наноразмерной толщины со стеариновым покрытием.

2. Разработана математическая модель для оценки расчетным методом толщины оксидной пленки на поверхности плоских частиц ПАП-2 в температурном интервале 400 – 900 °С:

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

где h_i – начальная толщина образовавшейся пассивирующей алюмооксидной пленки на поверхности плоских алюминиевых частиц после выжига стеарина на воздухе, принятая равной 1,25 нм согласно среднестатистической оценке; Δh_t – величина приращения толщины алюмооксидной пленки после каждой последующей термообработки при заданной температуре ($T_{зад}$); m_0 (г) – масса исходной навески ПАП-2; m_i (г) – значение массы навески ПАП-2 после каждой последующей термообработки при $T_{зад}$; ρ – теоретическая плотность синтезируемой алюмооксидной ($\gamma - Al_2O_3$) пленки на поверхности частиц, равная 3,65 г/см³; $S_{уд}$ – удельная поверхность ПАП-2, измеренная методом БЭТ, равная 4,1322 м²/г.

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

3. Изучены особенности процесса термообработки алюминиевой пудры ПАП-2 на воздухе в температурном интервале 100 – 1200 °С.

Показано, что при медленном нагреве ПАП-2 по специальному режиму до температуры 350 °С с последующей изотермической выдержкой происходит постепенный отвод газообразных продуктов сгорания стеарина (CO/CO_2 , $H_2O_{пар}$) и медленное окисление поверхности алюминиевых частиц в режиме тления, что обеспечивает замещение стеаринового покрытия на пассивирующую

алюмооксидную пленку. При этом наблюдается комкование пудры вследствие припекания ее частиц по контактирующим плоскостям (продукт КП).

Установлено, что вследствие защитного действия образующейся высокоплотной алюмооксидной пленки ($\alpha - Al_2O_3$) наблюдается сохранение неокисленного алюминия (3% об) в объеме частиц ПАП-2 при значительной температуре - 1200 °С.

4. На основании изучения процесса термообработки алюминиевого порошка ПАП-2 (продукта КП) в вакууме (разряжение 10^{-5} мм.рт.ст.), были установлены следующие закономерности.

При температуре 650 °С и времени изотермической выдержки – 1 час, происходило образование слоистых агломератов размером 10 – 50 мкм из чешуйчатых алюминиевых частиц, что обусловлено эффектом «зонального уплотнения», наблюдаемого при спекании высокодисперсных порошковых систем. При этом на поверхности чешуйчатых частиц, составляющих слоистые агломераты, фиксируются алюмооксидные включения наноразмерного диапазона, образующиеся вследствие растрескивания поверхностной алюмооксидной пленки на поверхности алюминиевой частицы из-за отличия коэффициентов термического расширения Al и Al_2O_3 и последующей сфероидизации образующихся плоских алюмооксидных зерен.

5. Изучение закономерностей поведения ПАП-2 при термообработке на воздухе и в вакууме приводит к выводу, что последовательность этих термообработок («воздух – вакуум») может рассматриваться как один из эффективных методов гранулирования, улучшающий технологические свойства ПАП-2 (насыпная плотность гранулированного порошка - 0,37 – 0,40 г/см³).

6. С использованием теоретических подходов М.Ю. Бальшина изучены закономерности процесса прессования шихты на основе алюминиевой пудры ПАП – 2.

Показано, что ПАП-2 – продукт промышленной поставки (п.п.п.) характеризуется весьма высоким значением коэффициента прессуемости m (10,7) и $\lg P_{\max} / P_{\max}$ (1,5/3200 МПа), после выжига стеарина на воздухе с поверхности

частиц наблюдается улучшение прессуемости (показатель m снижается в 2,3 раза, а P_{\max} в 4 раза), последующая термообработка полученного порошка (продукта КП) в вакууме (650 °С, 1 час, разрежение 10^{-5} мм.рт. ст.) приводит к дополнительному улучшению прессуемости (достигается снижение показателя m в 1,1 раза, а P_{\max} в 1,26 раза). Установлено также, что значительное увеличение времени вакуумной термообработки порошка приводит к ухудшению его прессуемости вследствие продолжительного взаимодействия алюминия с остаточными молекулами кислорода воздуха.

Глава 4. Получение композиционного материала в системе Al-Al₂O₃ методом реакционного спекания порошковых заготовок из ПАП-2 на воздухе в режиме фильтрационного горения

Различные аспекты способа получения данного композиционного материала Al-Al₂O₃ запатентованы автором (патенты РФ № 2266270, № 2319678, № 2398037, № 2461530, № 2521009, № 2583966, № 2592917). Кроме того, они описывались ранее в работах [265, 266].

На начальной стадии эксперимента стояла задача проверить возможность получения КМ - кермета Al-Al₂O₃ путем реакционного спекания (РС) на воздухе сырых порошковых заготовок из ПАП-2, полученных прессованием. При этом описать механизм фильтрационного горения (ФГ), обеспечивающий РС данных порошковых заготовок. Кроме того, изучить особенности РС, некоторые физико-механические свойства, а также фазовый состав и структуру разрабатываемого кермета.

Для изготовления материала использовали ПАП-2, на частицах которого стеариновое покрытие замещено алюмооксидными пленками в результате термообработки на воздухе при 350 °С (продукт КП, содержание оксидной фазы ~ 0,5% об).

В данной технологии весьма важным является представление закономерностей формирования структуры прессовок при приложении давления прессования к используемому порошку.

Экспериментально установлено, что уплотнение прессовки достигается вследствие пластической деформации чешуйчатых Al частиц. При нагружении в поверхностных оксидных пленках (1) этих частиц (2) происходят разрывы (3) в результате действия сдвиговых напряжений (рисунок 4.1 а).

Перекрытие локальных областей разрывов контактирующих частиц приводит к возникновению между ними контактных металлических мостиков (4) (алюминий – алюминий). По возникающим контактам, вследствие трения, происходит холодная сварка частиц.

В итоге, структура прессовки представлена уложенными плоскими чешуйчатыми Al частицами с поверхностной оксидной пленкой. Между этими частицами имеются контактные металлические мостики «Al-Al».

Важно также отметить, что за счет неплотного прилегания чешуйчатых Al частиц в местах их стыков в прессовке имеются воздушнонаполненные поры микронного сечения (5). Их совокупность может рассматриваться как система открытых сообщающихся щелевидных пор. При этом воздух в объеме щелевидных пор является реагентом, обеспечивающим протекание РС в режиме ФГ. Механизм этого процесса будет подробно рассмотрен ниже.

Кроме того установлено, что с увеличением давления прессования (P) возрастает количество и площадь контактных металлических мостиков «Al-Al», обеспечивающих повышение плотности прессовок (рисунок 4.2, кривая 1).

Надо отметить, что в этом случае также снижается доля воздушнонаполненных пор. При повышении P более 600 МПа происходит подавление системы сообщающихся открытых щелевидных пор. Они становятся воздушнонаполненными изолированными щелевидными порами микронного сечения (рисунок 4.1. б).

4.1 Физико-химические аспекты реакционного спекания порошковых заготовок из ПАП-2 на воздухе в режиме фильтрационного горения

Экспериментально показано, что непременным условием реализации РС порошковых заготовок в режиме ФГ является наличие в них системы открытых сообщающихся и воздухом наполненных щелевидных пор.

В этом случае кислород воздуха является газообразным реагентом, благодаря которому при нагреве порошковых заготовок на воздухе до 600⁰С происходит зажигание их поверхности и распространение фронта горения внутрь объема.

При данной температуре наблюдается инициирование экзотермической реакция горения алюминия. Яркостная температура ($T_{я}$) поверхности образцов (измеренная пирометром), отпрессованных при 100 МПа составляла 1400 – 1500 °С, а при 500 МПа – 700 – 800 °С (рисунок 4.3, кривые 1 и 2).

При этом видно, что значение $T_{я}$ превосходит температуру зажигания порошковой заготовки - (600 °С), заданную в печном пространстве и контролируруемую термопарой.

Указанная разница температур (ΔT) обеспечивается значительным тепловыделением протекающей экзотермической реакции горения алюминия.

Понижение $T_{я}$ при повышении давления прессования связано с уменьшением доли воздухом наполненных пор (и соответственно воздуха – газообразного компонента реакции горения).

Механизм ФГ описывается следующим образом.

ФГ начинается вследствие расходования кислорода воздуха из порового пространства, в результате чего возникает некоторый перепад парциального давления кислорода между объемом воздуха, обтекающим образец, и его объемом, содержащимся в открытых порах. Это служит причиной притока воздуха внутрь образца (или его фильтрации образцом) до тех пор, пока в его порах и по его поверхности не образуется достаточного количества

алюмооксидной фазы, снижающей проницаемость для газообразного компонента реакции.

В данном случае поверхности сопряжения плоских частиц по алюмооксидным пленкам рассматриваются как тонкие щелевидных 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 прочности 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.

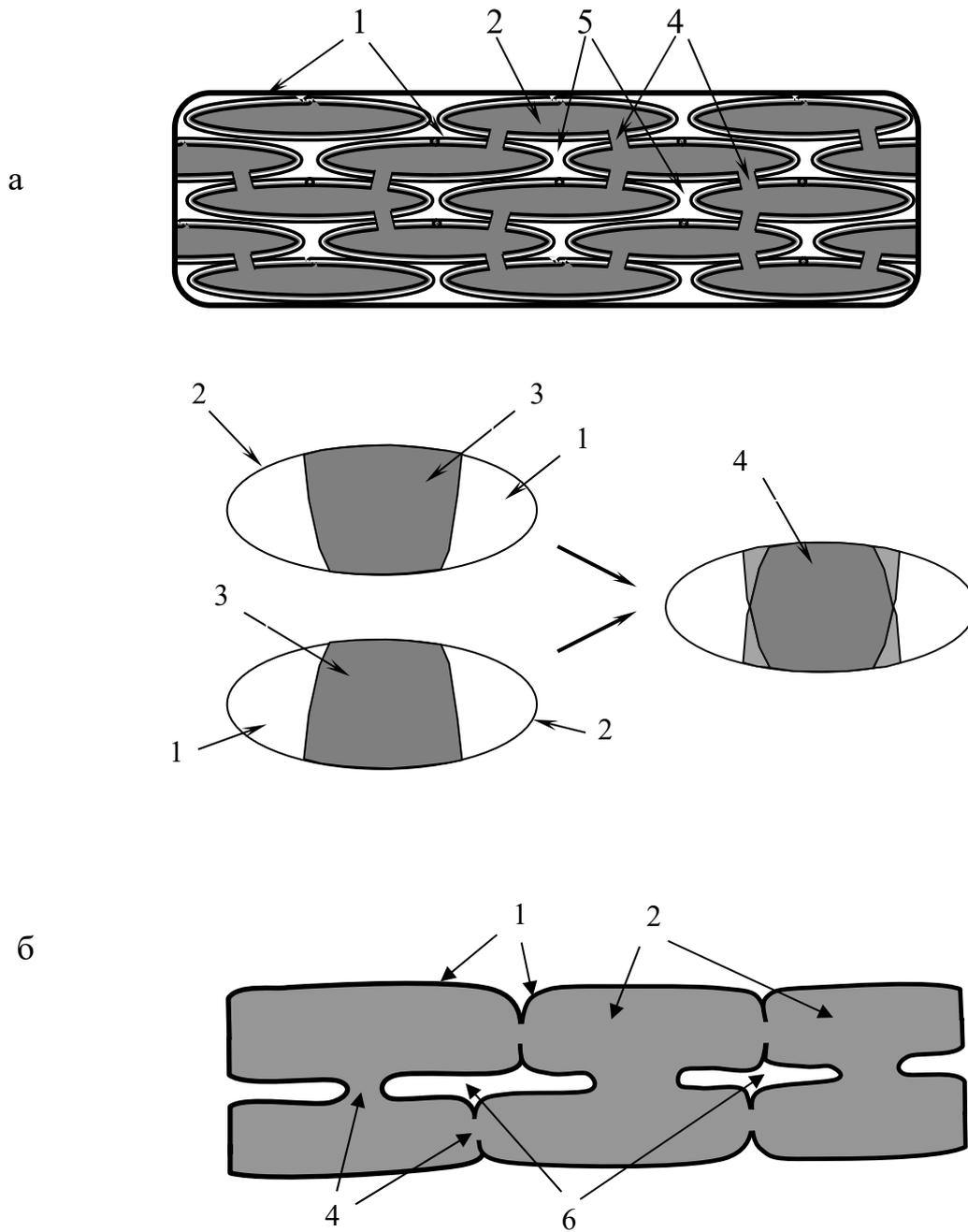


Рисунок 4.1. Схематическое изображение структуры прессовки. а — $P=100 - 500$ МПа; б — $P=600 - 1000$ МПа.

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.

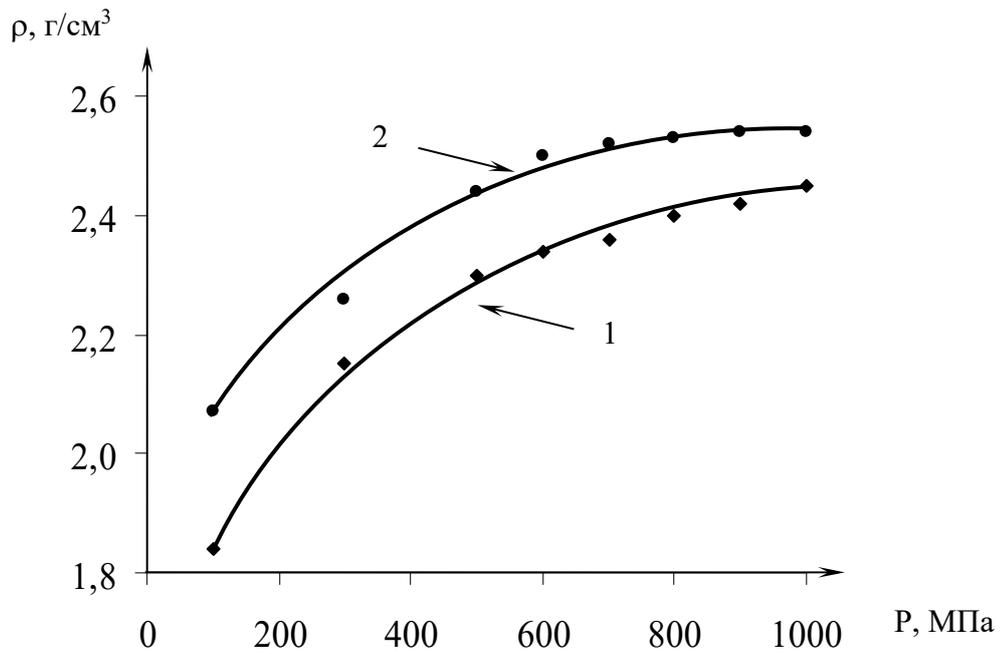


Рисунок 4.2. Зависимость плотности (ρ) от давления прессования (P). 1 – для сырца, 2 – для спеченного материала.

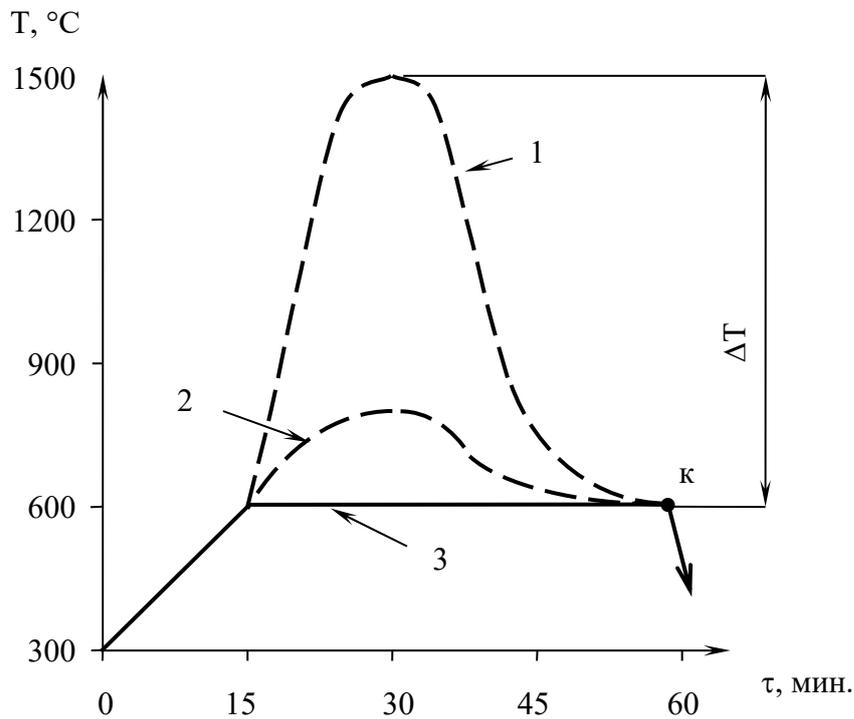


Рисунок 4.3. Режимы спекания образцов: кривые 1 и 2 – РС в режиме ФГ, кривая 3 – твердофазное спекание - ТС. (T^0 – температура, τ - время, ΔT – приращение температуры в объеме спекаемого образца за счет экзотермической реакции горения алюминия, точка К – окончание ФГ).

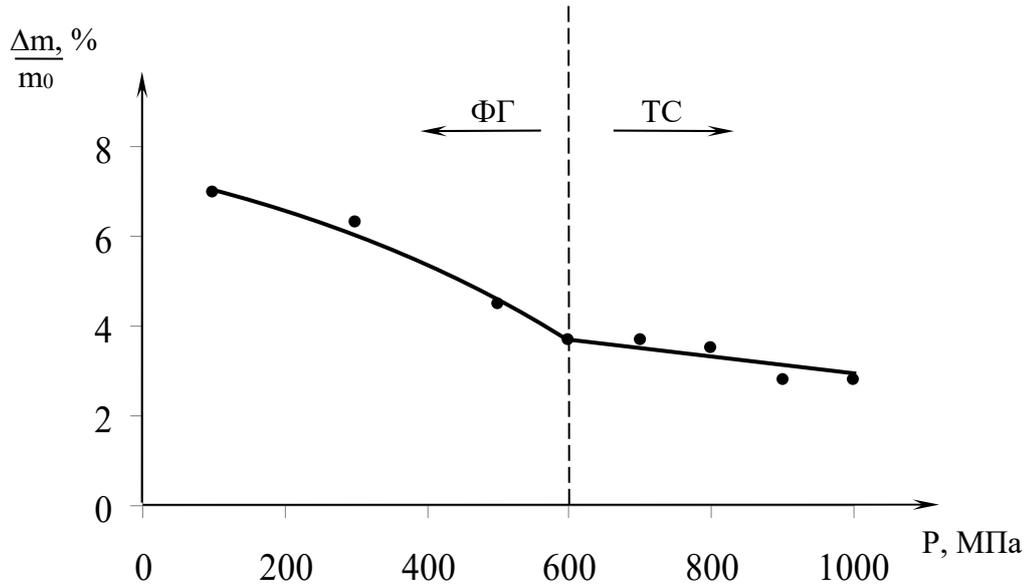


Рисунок 4.4. Изменение относительной массы ($\Delta m/m_0$) образцов в результате ФГ и ТС. (при давлении прессования - $P < 600$ МПа реализуется ФГ, при $P > 600$ МПа происходит ТС).

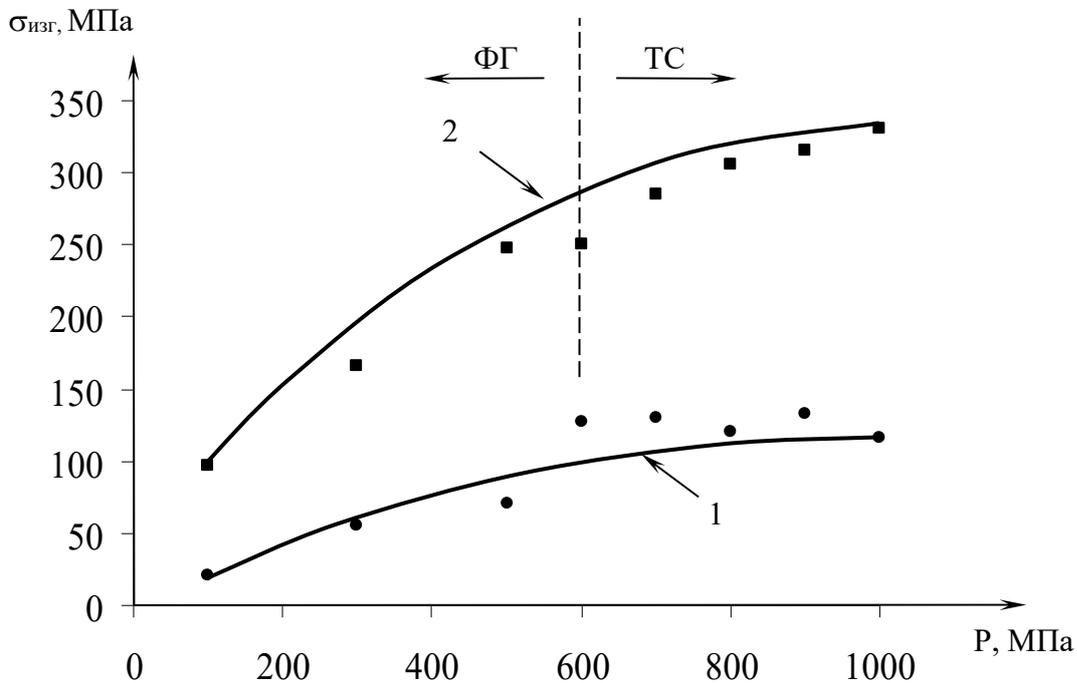


Рисунок 4.5. Зависимость предела прочности при изгибе ($\sigma_{изг}$) от давления прессования (P). 1 – для сырца, 2 – для спеченного материала.

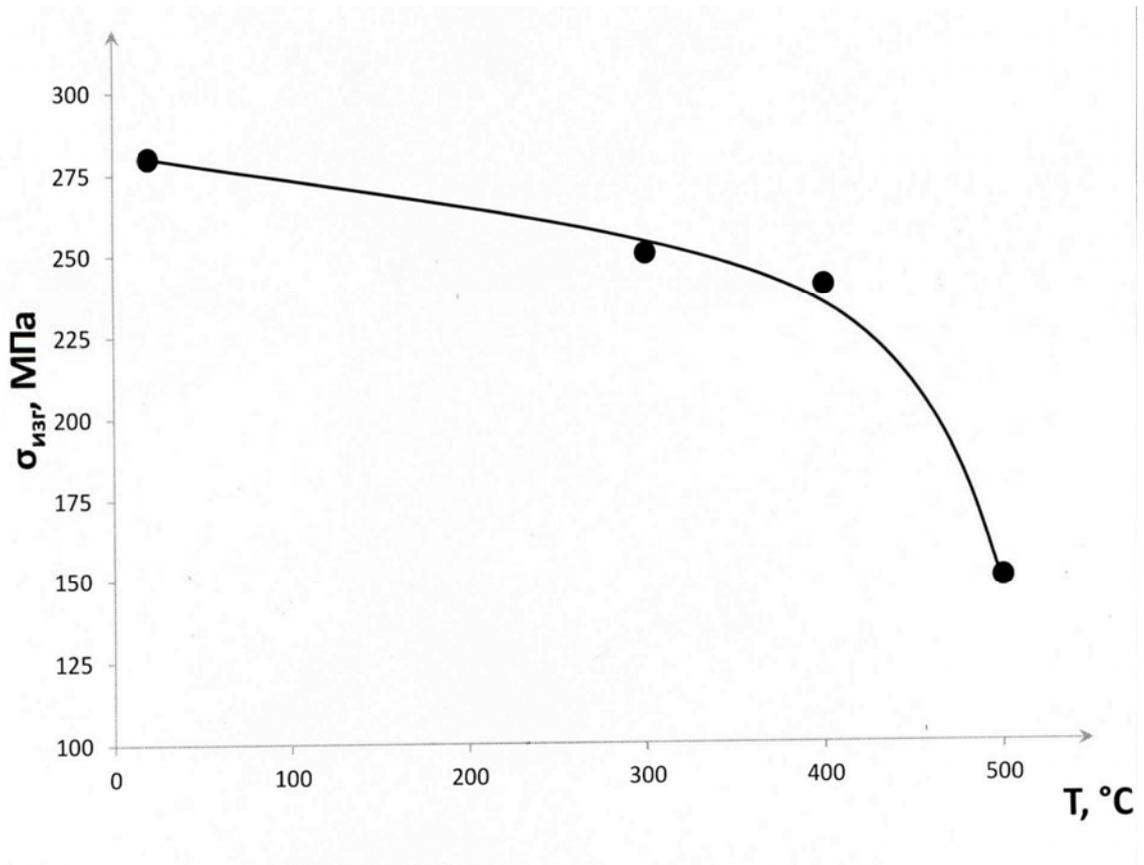


Рисунок 4.6. Зависимость предела прочности при изгибе ($\sigma_{\text{изг}}$) спеченных образцов от температуры испытания (T , °С) на воздухе (давление прессования сырца - P – 700 МПа).

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 контактными мостикам «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. 4.3, кривая 3). В этом случае отсутствие ФГ объясняется подавлением системы сообщающихся открытых пор при выбранных значениях давления прессования.

Важным физико-химическим аспектом РС в режиме ФГ образцов является фиксируемое увеличение прироста их массы при снижении давления прессования (рис.4.4). Это связано с тем, что при снижении P от 500 до 100 МПа постепенно увеличивается объемная доля сообщающихся открытых воздушнонаполненных пор. Это приводит к увеличению выхода алюмооксидной фазы, накапливающейся в порах в результате горения алюминия.

При этом имеет место расширение образцов (отрицательная объемная усадка - $\Delta V/V_0$), которое возрастает с понижением давления прессования (при P=500 МПа $\Delta V/V_0 = - 2\%$) и (при P=100 МПа $\Delta V/V_0 = - 6\%$). В итоге наблюдалось возрастание их плотности при увеличении P от 100 до 500 МПа (кривая 2, рисунок 4.2).

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. Отметим, что объемная усадка образцов в указанном интервале P – весьма незначительна и снижается по мере увеличения P (от 1,4% до 0,95%).

Увеличение давления прессования закономерно приводит к повышению плотности и прочности при изгибе как сырого, так и спеченного материала (рисунок 4.2 и рисунок 4.5).

Показатели этих свойств для спеченных образцов выше, чем для сырых. Это объясняется дополнительным возрастанием локальной плотности и прочности границ между чешуйчатыми частицами за счет «жидкофазного срачивания» при ФГ по контактными мостикам «Al-Al», которые образованы путем холодной сварки на этапе прессования порошковой заготовки. В этом случае также имеет место диффузионное срачивание по сопрягаемым алюмооксидным пленкам.

Прочность и плотность кермета, спеченного в режиме ФГ, уступает этим показателям данного материала, полученного при ТС. Этот эффект объясняется образованием в открытых порах «рыхлого» алюмооксидного продукта реакции горения алюминия, количество которого растет при снижении P . Также при снижении P (от 500 МПа до 100 МПа) резко сокращается суммарная площадь контактных мостиков «Al-Al», определяющая прочность спеченного материала.

Следует отметить, что кермет, полученный путем ТС ($P = 700$ МПа), характеризуется сохранением значительной прочности (150 МПа) при нагреве до 500°C (рисунок 4.6). Это объясняется, по-видимому, эффективным торможением

дислокаций на границах между нанослоями при условии повышения температуры, близкой к температуре плавления алюминия.

Изучение фазового состава кермета показало следующие результаты.

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).

Изучение структуры кермета, полученного спеканием в режиме ФГ ($P=500$ МПа) показало, что она представлена слоистыми пакетами (1), состоящими из припеченных по плоскостям сопряжения чешуйчатых частиц (рисунок 4.7 а).

Между слоистыми пакетами наблюдаются границы раздела (2). Особенностью разрушения таких образцов при изгибе сосредоточенной нагрузкой является наличие полостей (3), образованных в результате сдвига и вырыва слоистых пакетов (рисунок 4.7 б). Это связано, по-видимому, с ослаблением границ между слоистыми пакетами за счет синтеза «рыхлой» алюмооксидной фазы в процессе ФГ.

Для образцов, спеченных по твердофазному механизму, характерно, главным образом, разрушение путем поперечного излома слоистых пакетов (рисунок 4.8) в плоскости приложения нагрузки.

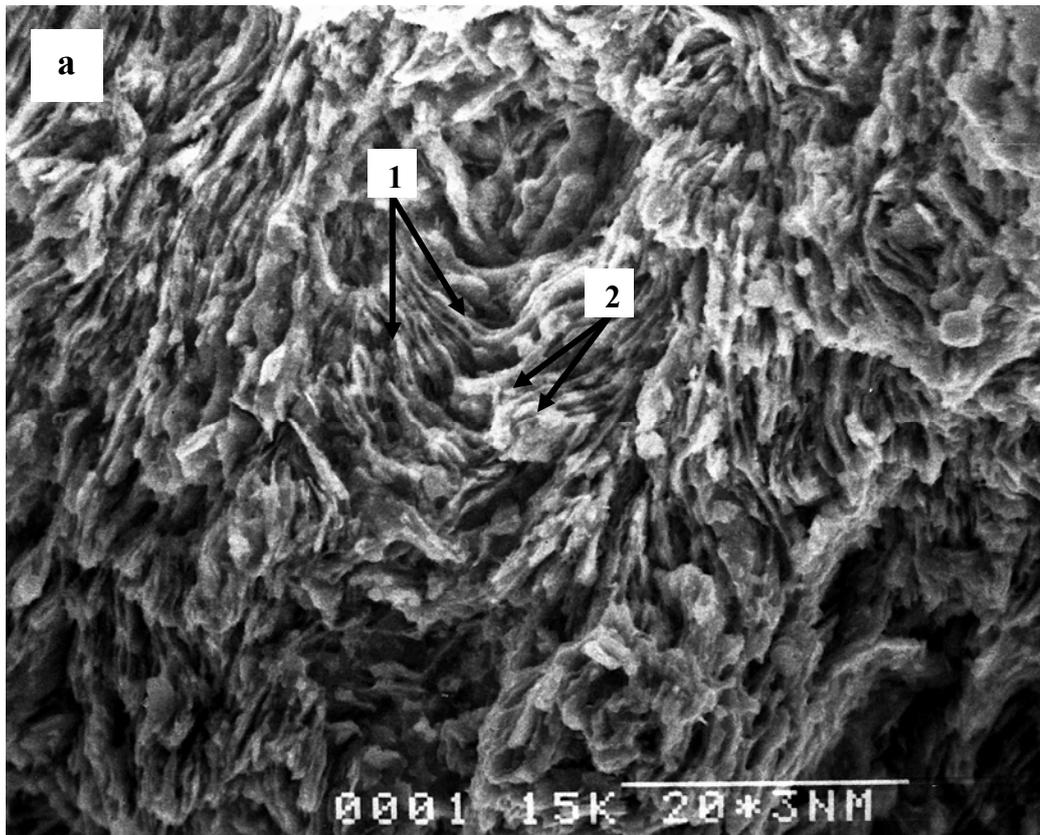


Рисунок 4.7 а. Вид поверхности излома кермета Al-Al₂O₃, полученного спеканием в режиме ФГ (длина масштабной линии - 20 мкм).

1 – слоистые пакеты из припеченных по плоскостям чешуйчатых частиц, 2 – границы раздела между слоистыми пакетами (1).

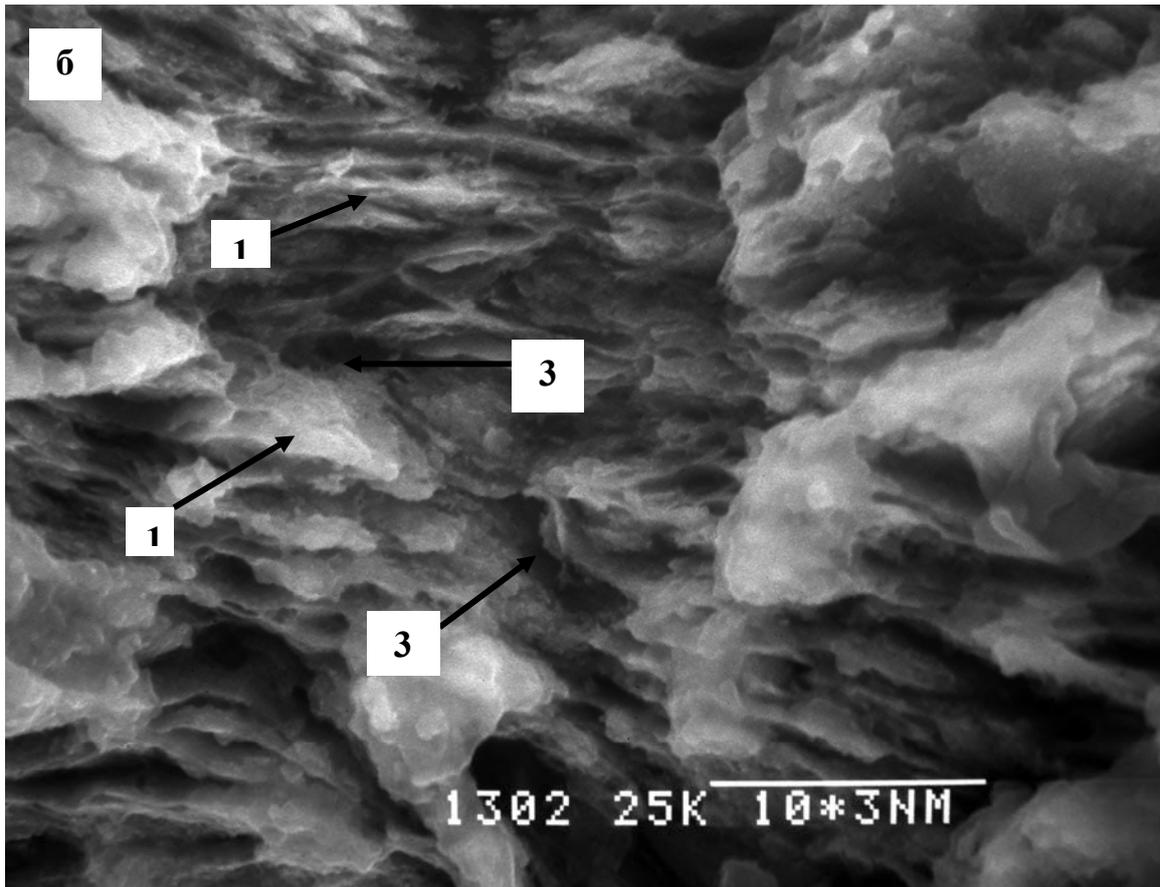


Рисунок 4.7 б. Вид поверхности излома кермета $Al-Al_2O_3$, полученного спеканием в режиме ФГ (длина масштабной линии - 10 мкм).

1 – слоистые пакеты из припеченных по плоскостям чешуйчатых частиц, 3 – полости, образованные за счет сдвига слоистых пакетов (1).

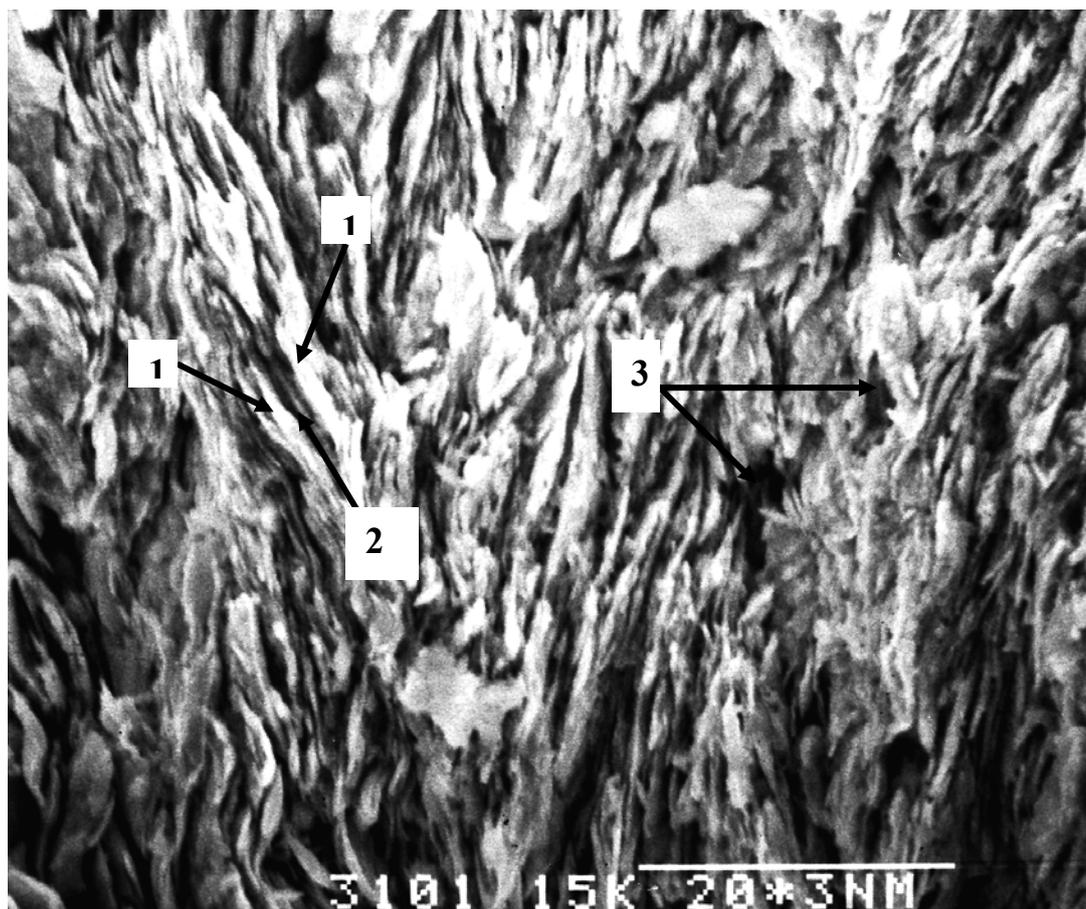


Рисунок 4.8. Вид поверхности излома кермета $Al-Al_2O_3$, полученного твердофазным спеканием (длина масштабной линии - 20 мкм).

1 – слоистые пакеты из припеченных по плоскостям чешуйчатых частиц, 2 – границы раздела между слоистыми пакетами (1), 3 – полости, образованные за счет сдвига слоистых пакетов (1).

При этом доля полостей (3), возникающих за счет сдвига слоистых пакетов, весьма мала. Это можно объяснить высокопрочным диффузионным сращиванием чешуйчатых частиц внутри слоистых пакетов при ТС и отсутствием эффекта ослабления границ между ними за счет оксидирования.

4.2 Изучение процесса формирования мелкокристаллического α - Al_2O_3 - покрытия на поверхности порошковой заготовки из ПАП-2 в результате ее фильтрационного горения на воздухе

Способ получения композиционного материала $Al - Al_2O_3$ с мелкокристаллическим покрытием α - Al_2O_3 запатентован автором (патент РФ № 2226516). Кроме того, некоторые особенности получения такого покрытия рассматривались нами в работах [267, 268].

Задачей данного исследования была разработка КМ $Al - Al_2O_3$ с мелкокристаллическим алюмооксидным покрытием для использования в качестве абразивного инструмента.

При этом следует указать, что создание на поверхности изделий различных покрытий, в том числе и оксидных, имеет многоцелевое назначение.

Это - модифицирование их поверхностного слоя для придания ему совокупности полезных эксплуатационных свойств, таких как, высокая износостойкость, твердость, трещиностойкость, прочность, жаростойкость и химическая стойкость по отношению к различным агрессивным средам.

Кроме того, такие покрытия обеспечивают также «залечивание» поверхностных микродефектов и восстановление изношенных и поврежденных рабочих поверхностей деталей после определенного периода их использования.

Для их создания широко применяют различные методы газотермического напыления оксидных покрытий [182,183] и микродуговое оксидирование [184, 185].

Также имеются сведения о технологии газотранспортных СВС – покрытий [186].

В данном случае в состав СВС – шихты, включающей компоненты (А+В), реагирующие между собой с экзотермическим эффектом, дополнительно вводят легко сублимирующую при нагреве галогенсодержащую добавку (G), пары которой выполняют функцию газотранспортного вещества.

Тогда, для получения СВС – покрытия на изделии, его помещают в объем составленной шихты и производят ее зажигание. В результате на начальной стадии, в зоне прогрева волны горения, происходит образование газообразных соединений - галогенидов (AG и BG), обтекающих поверхность изделия. На последующей стадии, вследствие значительного повышения температуры горения, летучие галогениды разлагаются. При этом компоненты А и В конденсируются по поверхности изделия и реагируют с образованием соединения АВ.

Таким методом могут быть получены покрытия из боридов, силицидов и интерметаллидов толщиной 5 – 150 мкм.

В связи с вышеизложенным, разработка новых технологических подходов для создания специальных покрытий на поверхности различных изделий, является весьма актуальной.

На основании предварительных экспериментов было установлено, что для формирования мелкокристаллического алюмооксидного покрытия на поверхности кермета Al-Al₂O₃, необходимо было в состав исходной порошковой заготовки (ПЗ) из ПАП-2 (продукт КП – ПАП-2, в котором стеарин на поверхности частиц замещен на алюмооксидные пленки) ввести тонкомолотое (с размером частиц 5-50 мкм) натрий-силикатное листовое стекло в количестве 1% (об).

Химический состав стекла представлен следующими оксидами (% масс): SiO₂ (71,8 – 72,4), Na₂O (14,5 – 14,9), CaO (6,4 – 6,8), MgO (3,9 – 4,3), Al₂O₃ (1,8 – 2,2), K₂O (0,5 – 1,5), SO₃ (0,3 – 0,4), Fe₂O₃ (не более 0,2) [187].

Роль доминирующих оксидов, входящих в состав тонкомолотого стекла, при ФГ исходной ПЗ будет рассмотрена ниже.

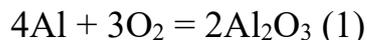
ПЗ получали прессованием смеси (КП + 1% тонкомолотого стекла) под давлением 200 МПа. Реакционное спекание ПЗ, сопровождающееся формированием на ее поверхности мелкокристаллического алюмооксидного покрытия, проводили на воздухе (температура в печи: $t_{\text{п}}$ – 800 °С, время выдержки: $\tau_{\text{в}}$ – 23 минуты) в режиме ФГ.

Отметим, что эти температурно-временные параметры реакционного спекания ($t_{\text{п}}$ и $\tau_{\text{в}}$) (рисунок 4.9) были установлены экспериментально.

Особенности реакционного спекания ПЗ, содержащих тонкомолотое натрий-силикатное стекло, в режиме ФГ.

Механизм ФГ порошковых заготовок подробно рассмотрен в разделе 4.1.

При нагреве ПЗ, содержащей натрий-силикатное стекло, до температуры 550 °С инициируется экзотермическая реакция горения алюминия:



Реакция (1) осуществляется за счет диффузии кислорода воздуха к алюминию через поверхностные оксидные пленки алюминиевых чешуйчатых частиц (*первая стадия ФГ*).

Ее начало фиксируется по свечению поверхности образца и последующему увеличению яркости свечения по мере распространения фронта горения от поверхности внутрь его объема.

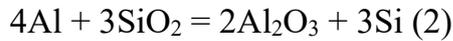
Максимальная яркостная температура образца, измеренная пирометром, составляла 1500 °С (T_{1max}) (рисунок 4.9).

Затем фиксируется снижение яркостной температуры (~ до 900 °С) вследствие накопления в порах алюмооксидной фазы - продукта реакции (1), снижающей проницаемость образца для газообразного окислителя – кислорода воздуха.

В данном случае, при увеличении температуры образца выше температуры плавления алюминия, перегретый алюминиевый расплав в объеме чешуйчатых частиц удерживался поверхностными оксидными пленками, и его растекания не

наблюдалось. Кроме того, этот факт связан с аномально высокой вязкостью данного расплава, насыщенного синтезируемой алюмооксидной фазой.

Далее, через интервал времени τ_{1-2} , инициируется экзотермическая реакция взаимодействия алюминия с диоксидом кремния (*вторая стадия ФГ*), входящим в состав натрий-силикатного стекла:



Наличие временного интервала τ_{1-2} обусловлено необходимостью затраты времени на размягчение частиц натрий-силикатного стекла, их растекания в некоторых локальных областях поверхности оксидных пленок, содержащихся на алюминиевых чешуйчатых частицах, а также растворения этих оксидных пленок расплавом стекла. По окончании растворения оксидных пленок в локальных областях контакта «расплав стекла – расплав алюминия» инициируется реакция (2). В результате на кривой 2 фиксируется второй температурный максимум (T_{2max}), соответствующий яркостной температуре – 1800 °С.

При этом вследствие дополнительного разогрева и термического расширения образца, происходит возрастание его газопроницаемости, в результате чего возможно возобновление реакции (1). С течением времени реакции (1) и (2) затухают и яркостная температура спекаемой ПЗ выравнивается с температурой внутри печного пространства (точка К на кривой режима спекания обозначает окончание t_B).

Специфика формирования мелкокристаллического алюмооксидного покрытия на ПЗ в процессе ФГ.

На протяжении второй стадии ФГ визуально наблюдали газовыделение из образца и нарастание на его поверхности черного покрытия - 6 (рисунок 4.10).

В условиях эксперимента установить состав выделяющихся газов представлялось возможным только косвенным путем: их конденсацией на кварцевой подложке (4) и последующим рентгенофазовым анализом конденсата (7;7а и 8).

При этом учитывали, что фазовый состав конденсата и выделяющихся газообразных продуктов могут отличаться вследствие взаимодействия последних с воздушной атмосферой и материалом подложки.

Для нивелирования первого фактора зазор между образцом и подложкой устанавливали минимальным ($d=1-2$ мм) с целью уменьшения времени пребывания выделяющихся газов в контакте с атмосферным воздухом.

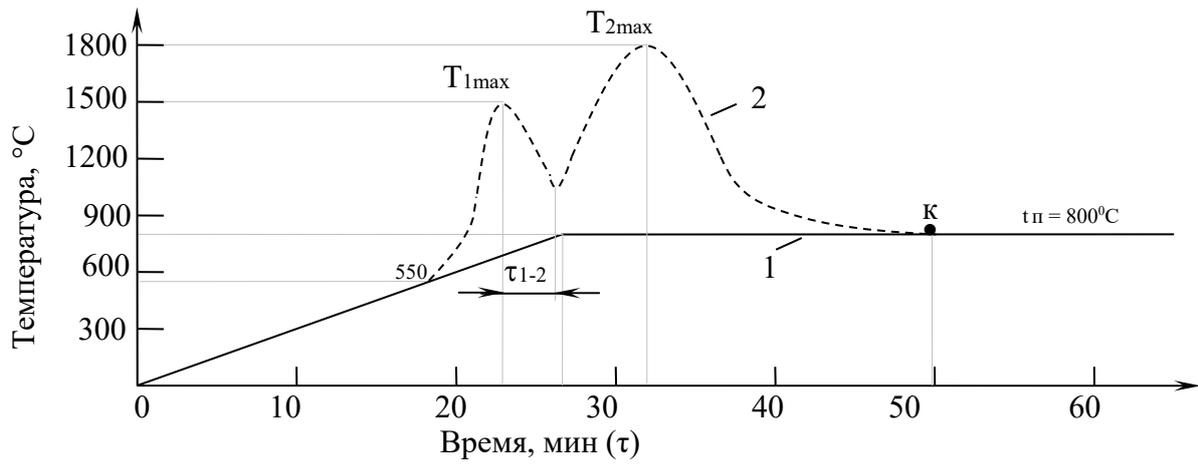


Рисунок 4.9. Температурно-временные параметры реакционного спекания ПЗ в режиме ФГ, 1 – кривая изменения температуры в печном пространстве, построенная по показаниям термопары, 2 – кривая изменения яркостной температуры поверхности образца, построенная по показаниям пирометра (остальные обозначения на рисунке см. по тексту).

Второй фактор считали допустимым, полагая, что по фазовому составу конденсата (продукта реакции между выделяющимися газами и подложкой) можно судить о составе выделяющихся газов.

Отметим также, что направление и интенсивность переноса газообразных продуктов от образца к кварцевой подложке определяется температурным градиентом ($T_2 > T_1$), где T_2 – яркостная температура образца, максимальное значение которой – 1800 °С, T_1 – температура в печном пространстве, измеренная по показанию термопары – 800 °С.

Визуально, осажденный на подложке конденсат был представлен двумя ярко выраженными зонами: центральной (7) – серого цвета и периферийной (8) – белого цвета. Конденсат центральной зоны имел пластинчатую структуру и легко отделялся от кварцевой подложки (7а), оставляя по месту отделения углубление соответствующей формы. Конденсат периферийной зоны представлял собой мелкодисперсные частицы, связанные с кварцевой подложкой.

Согласно данным РФА, конденсат зоны (7а) с поверхности (П), прилегавшей к кварцевой подложке, представлен следующими фазами (% об): Si (59), α – Al_2O_3 (32), $Al(OH)_3$ (3), Na_2CO_3 (6). ЛРСА также показывает преимущественное содержание Si с поверхности (П).

Конденсат зоны (8) имел следующий фазовый состав (% об): $Na_2Si_2O_5$ (43), Na_2SiO_3 (13), $NaAlSi_3O_8$ (24), $Al(OH)_3$ (13), SiO_2 (кварц) (7).

Полученные данные позволяют сделать предположение, что газовыделение обусловлено испарением алюминия, так как упругость его пара в температурном интервале 1527 – 2027 °С достаточно высока и составляет от 245 Па до $164 \cdot 10^2$ Па [188].

Кроме того, возможно выделение перегретого пара Na_2O , поскольку температура кипения оксида натрия составляет 1350 °С [189] ($T_{2 \max} = 1,33 \cdot T_{\text{кип}} Na_2O$).

Тогда, преимущественное содержание Si в зоне (7) свидетельствует о реакции восстановления кремния из кварца парами алюминия: $4Al_{(\text{пар})} + 3 SiO_2 = 2 Al_2O_3 + 3Si$. При этом основной состав зоны (8) формируется вследствие

взаимодействия материала подложки с парами Na_2O , в результате чего образуются сложные силикаты.

Отметим также, что ярко выраженная зональность конденсата (наличие центральной и периферийной зон) связана с отличием упругости выделяющихся паров Al и Na_2O : упругость пара Na_2O при данной температуре существенно выше упругости пара Al, что определяет больший линейный размер зоны (8), по сравнению с зоной (7).

Данные РФА собственно покрытия (6) показывают, что его фазовый состав представлен $\alpha - \text{Al}_2\text{O}_3$ (100 %, об), а усредненный фазовый состав всего образца, наряду с неокисленным алюминием, включает различные модификации оксида алюминия, AlN и Si, а также содержит сложные силикаты (таблица 4.1.).

Таблица 4.1 - Фазовый состав реакционно-спеченного материала в режиме ФГ								
Вид исследуемой пробы	Содержание кристаллических фаз, % об.							
	Al	$\alpha\text{Al}_2\text{O}_3$	$\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$	$\Theta\text{Al}_2\text{O}_3$	Si	AlN	Na_2SiO_3	$\text{Na}_2\text{MgSiO}_2$
Порошковая проба, полученная измельчением образца*	54	34	4	2	2	2	1	1
Поверхность мелкокристаллического покрытия	-	100	-	-	-	-	-	-

* усредненный фазовый состав.

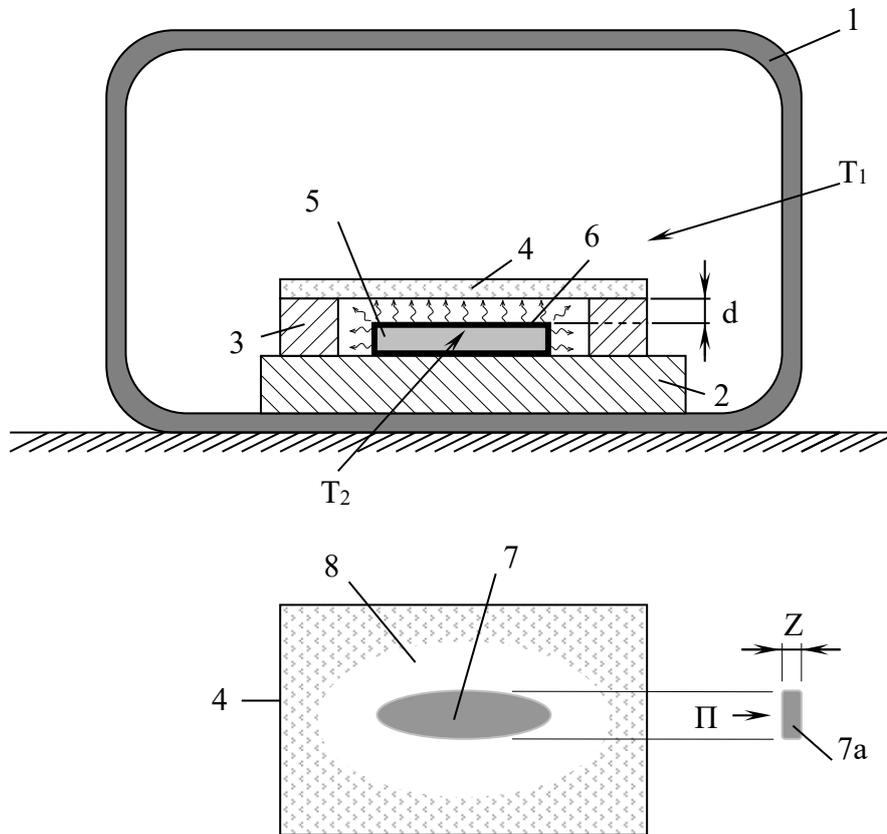
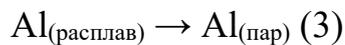


Рисунок 4.10. Схематическое изображение процесса конденсации на кварцевой подложке газообразных продуктов, выделяющихся из образца при ФГ (стрелками указано направление газовой выделения).

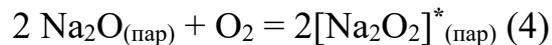
1 – муфельная печь, 2 – подставка из пенокорунда, 3 – прокладки из пенокорунда, 4 – подложка из SiO_2 ($d=1-2$ мм.), 5 – сечение образца, 6 – мелкокристаллическое алюмооксидное покрытие, 7 – зона конденсата пластинчатой формы, 7а – пластинчатый конденсат, отделенный от подложки ($Z=0,2-0,3$ мм.), П – поверхность, прилегавшая к подложке, 8 – зона мелкодисперсного конденсата, T_1 , T_2 – температура в печном пространстве и яркостная температура образца соответственно.

Главные физико-химические аспекты формирования мелкокристаллического алюмооксидного покрытия на поверхности ПЗ.

Поскольку покрытие на ПЗ представлено исключительно $\alpha - \text{Al}_2\text{O}_3$, то следует предположить, что в его формировании участвуют только пары алюминия в поровом пространстве вблизи поверхности образца. Оно создает определенное сопротивление прохождению паров и задерживает их в поверхностном слое. В этом слое пары Al частично адсорбируются и взаимодействуют с газообразным окислителем - атомарным кислородом (O^\cdot). Образование паров алюминия представляется следующей реакцией:



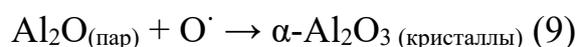
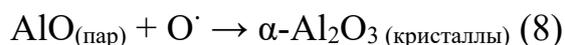
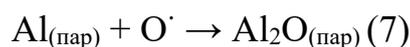
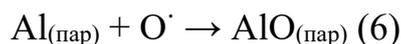
Источником атомарного кислорода, по нашему мнению, является неустойчивый пероксидный комплекс $[\text{Na}_2\text{O}_2]^*$, образование которого возможно вследствие повышенного сродства к кислороду натрия, входящего в состав перегретого пара Na_2O . Натрий стремится повысить свою степень окисления, образуя неустойчивое парообразное соединение $[\text{Na}_2\text{O}_2]^*$:



Неустойчивый пероксидный комплекс разлагается с образованием паров оксида натрия и чрезвычайно реакционно-активного атомарного кислорода:



Таким образом, перегретый пар Na_2O осуществляет транспорт атомарного кислорода, который в поверхностном слое образца взаимодействует с адсорбированными в нем атомами парообразного алюминия. В результате образуются промежуточные летучие субоксиды (AlO и Al_2O), превращающиеся, в конечном итоге, в стехиометрический корунд в виде сконденсированной фазы:



Следует отметить, что возможность образования летучих субоксидов при горении алюминия показана в работе [190 - 194], а аналогичные

газотранспортные реакции (6) – (9) реализуются при получении нитевидных кристаллов $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ путем окисления частиц алюминиевого порошка во влажном водороде [27,35].

В условиях представленного эксперимента пары Na_2O играют роль катализатора окисления поверхности образца.

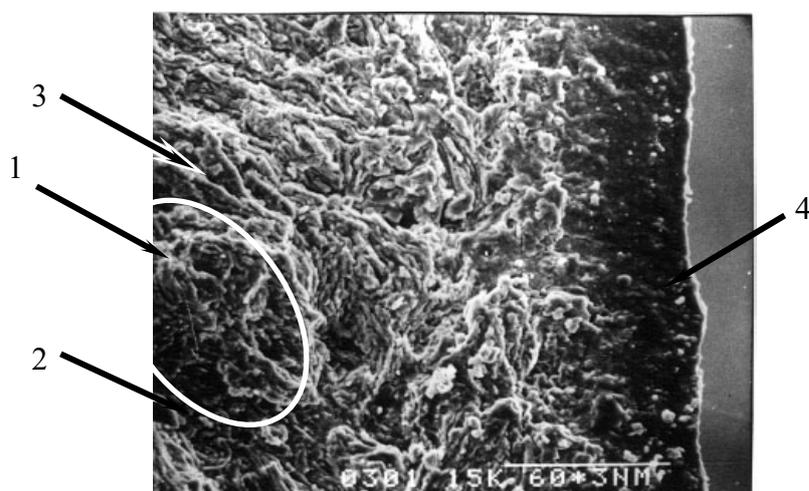
Подтверждением особой функции этих паров при формировании мелкокристаллического алюмооксидного покрытия, является невозможность получения такого покрытия при замене натрий-силикатного стекла на чистый SiO_2 в эквивалентном или любом другом количестве.

Структура и физико-механические свойства полученных образцов.

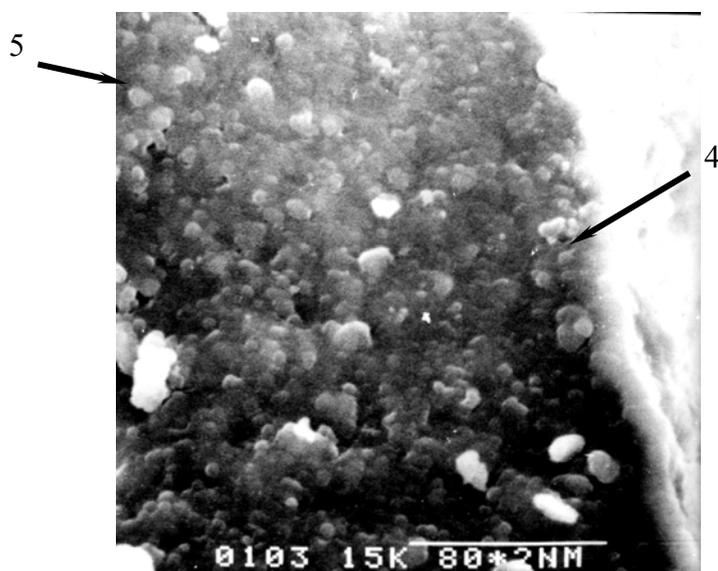
Структура реакционно-спеченного в режиме ФГ образца (рисунок 4.11 а, б) была зафиксирована с поверхности его поперечного излома. Толщина образовавшегося по всей его поверхности мелкокристаллического $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ покрытия (4) составила 30-50 мкм, а размеры кристаллов (5) в его составе – 0,1-2,0 мкм. Для образца характерна слоистая структура, сформированная за счет объединения оксидированных чешуйчатых частиц (3) в слоистые пакеты (1), между которыми наблюдаются поры (2).

После завершения спекания имеет место приращение массы образца и его незначительная усадка (таблица 4.2). Приращение массы происходит вследствие накопления алюмооксидной фазы в поровом пространстве и на поверхности образца. А малая усадка может рассматриваться как результат частичной компенсации уменьшения линейных размеров образца его расширением вследствие синтеза силикатных фаз и алюмооксидной фазы, сопровождающегося увеличением объема.

Полученный материал при относительно невысокой плотности обладает достаточно высокими показателями механических свойств ($\sigma_{\text{изг}}$ и $K_{1с}$).



а



б

Рисунок 4.11. Вид поверхности излома реакционно-спеченного образца в режиме фильтрационного горения.

а – слоистые пакеты (1), поры (2), чешуйчатые частицы алюминия с поверхностной алюмооксидной фазой (3), мелкокристаллическое алюмооксидное покрытие (4) (длина масштабной линии – 60 мкм).

б – алюмооксидные кристаллы (5) в покрытии (4) (длина масштабной линии – 8 мкм).

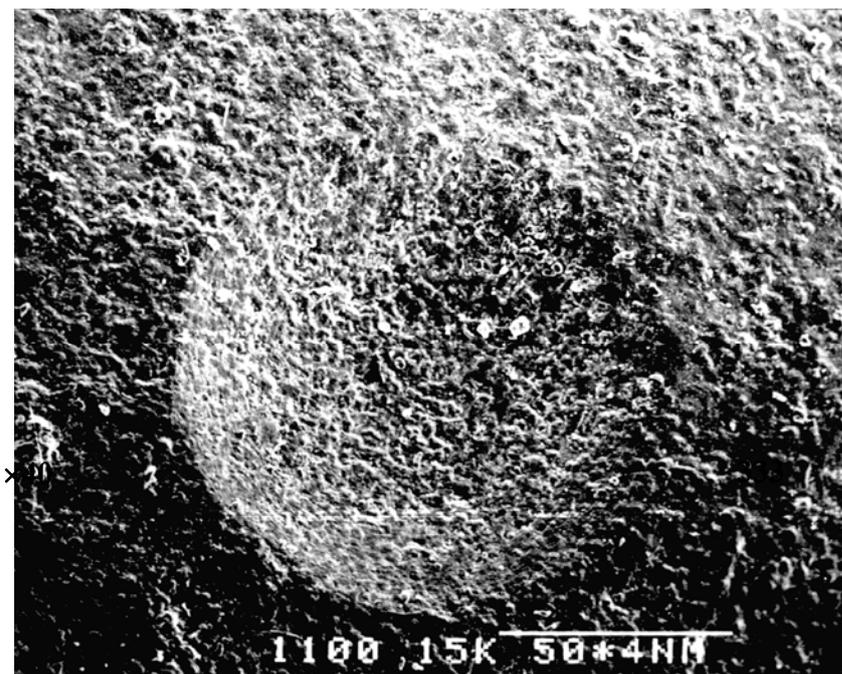
Это объясняется, по-видимому, эффектом армирования структуры образца синтезируемой мелкокристаллической алюмооксидной фазой в его объеме и на его поверхности.

Отметим, что $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ - мелкокристаллическое покрытие связано с пластичной основой. Поэтому при вдавливании в поверхность образца шарового индентора оно деформируется, но не разрушается сколом. При этом фиксируется четкий отпечаток индентора и наблюдается только локальное хрупкое разрушение в виде кольцевых трещин (рисунок 4.12 а, б).

Также, благодаря сформированному $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ - покрытию число твердости образца по Бринеллю соответствует данному показателю для деформируемого алюминиевого сплава АМц [1].

Кроме того, на основании предварительных экспериментов установлено, что созданное мелкокристаллическое $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ покрытие на поверхности кермета позволяет использовать его в качестве абразивного инструмента для обработки (выглаживания) поверхностей деталей из металлов и сплавов.

Таблица 4.2. - Физико-механические свойства реакционно-спеченного материала в режиме ФГ.	
Плотность, ρ г/см ³	2,3
Открытая пористость, P_0 %	15
Относительная линейная усадка, $\Delta l/l_0$ %	3,5
Относительное изменение массы, $\Delta m/m_0$ %	+9
Прочность при изгибе, σ МПа	120
Трещиностойкость, K_{1c} МПа · м ^{1/2}	3,6
Число твердости по Бринеллю, НВ	32



а



б

Рисунок 4.12. Изображение поверхности образца после вдавливания шарового индентора.

а – вид отпечатка шарового индентора (длина масштабной линии – 500 мкм), б – вид кольцевых трещин в мелкокристаллическом алюмооксидном покрытии на поверхности отпечатка (длина масштабной линии – 60 мкм).

Выводы по главе 4

1. Установлено, что структура композиционного материала - кермета Al-Al₂O₃ формируется при прессовании сырой заготовки в результате пластической деформации чешуйчатых алюминиевых частиц ПАП-2. Их пластическая деформация сопровождается разрывами поверхностных алюмооксидных пленок вследствие действия сдвиговых напряжений. При этом имеет место перекрытие локальных областей разрывов у контактирующих по плоскостям частиц, что приводит к образованию контактных металлических мостиков (алюминий-алюминий). По этим мостикам достигается холодная сварка вследствие трения.

2. Для реализации РС в режиме ФГ необходимо, чтобы в объеме сырой заготовки содержались сообщающиеся щелевидные воздушнонаполненные открытые поры, образующиеся вследствие неплотного прилегания контактирующих по плоскостям чешуйчатых алюминиевых частиц. Система таких пор микронного сечения формируется в сырце при приложении давления (Р) прессования в интервале от 100 МПа до 500 МПа. Установлено, что при Р – более 600 МПа реализуется подавление указанной системы открытых сообщающихся щелевидных пор. В результате в структуре сырца содержатся только изолированные воздушнонаполненные поры. В этом случае ФГ не наблюдалось, а спекание сырца на воздухе происходило по твердофазному механизму.

3. В результате эксперимента установлено, что ФГ возникает при зажигании образца вследствие возникающего перепада парциального давления кислорода воздуха, содержащегося в его открытых сообщающихся щелевидных порах и кислорода воздуха, обтекающего образец.

При этом поверхностные алюмооксидные пленки на алюминиевых частицах выдерживают напряжения, которые возникают в результате образования перегретого Al расплава, поэтому его выброса из объема образца не наблюдалось.

4. Показано, что прочность при изгибе реакционно-спеченных образцов в режиме ФГ ниже, чем у образцов, полученных по механизму твердофазного спекания (ТС). Это можно объяснить уменьшением суммарной площади контактных мостиков «алюминий - алюминий» и накоплением «рыхлой» алюмооксидной фазы, образующейся при горении алюминия, в щелевидных порах образца в случае ФГ.

Установлено, что кермет, полученный путем ТС, характеризуется сохранением значительной прочности при изгибе (150 МПа) при нагреве до 500 °С, что связано с эффективным торможением дислокаций на границах между нанослоями при повышенной температуре.

5. Рентгенофазовый анализ спеченных образцов кермета Al-Al₂O₃ показал, что при повышении давления прессования (Р) его усредненный фазовый состав включал более высокое содержание неокисленного алюминия, что объясняется уменьшением доли воздухонаполненных пор в сырой заготовке (при Р = 100 МПа содержание Al - 61 % об, при Р = 500 МПа содержание Al - 70 % об, при Р = 600 - 700 МПа содержание Al – не менее 95 % об.

6. Методом растровой электронной микроскопии (РЭМ) установлено, что особенностью разрушения при изгибе сосредоточенной нагрузкой образцов кермета Al-Al₂O₃, спеченных в режиме ФГ, является наличие полостей, образованных в результате сдвига и вырыва слоистых пакетов. Данный факт связан с ослаблением границ между слоистыми пакетами за счет синтеза «рыхлой» алюмооксидной фазы в процессе ФГ.

Для образцов, спеченных по твердофазному механизму, характерно, в основном, разрушение путем поперечного излома слоистых пакетов в плоскости приложения нагрузки. Это можно объяснить высокопрочным диффузионным сращиванием чешуйчатых частиц внутри слоистых пакетов при ТС и отсутствием эффекта ослабления границ между ними за счет окислирования.

7. Экспериментально показана возможность формирования мелкокристаллического алюмооксидного покрытия (α -Al₂O₃) на поверхности алюминиевой порошковой заготовки (ПЗ) из ПАП-2 в процессе ее ФГ на воздухе.

Для этого в состав ПЗ вводили 1% об тонкомолотого натрий-силикатного стекла, которое выполняло функцию активатора РС кермета (максимальная яркостная температура – 1800 °С).

8. Предложен и экспериментально подтвержден механизм формирования мелкокристаллического (0,1-2,0 мкм) α - Al_2O_3 покрытия на поверхности ПЗ, основанный на реализации последовательности газотранспортных реакций взаимодействия паров Al и атомарного кислорода с образованием летучих субоксидов – AlO, Al_2O и, в конечном итоге, сконденсированной фазы - α - Al_2O_3 .

9. Определены основные физико-механические свойства кермета с поверхностным мелкокристаллическим α - Al_2O_3 покрытием: плотность – 2,3 г/см³, открытая пористость – 15%, прочность при изгибе – 120 МПа, трещиностойкость – 3,6 МПа · м^{1/2}, число твердости по Бринеллю – 32.

10. На основании предварительных экспериментов установлено, что кермет Al- Al_2O_3 с мелкокристаллическим α - Al_2O_3 покрытием целесообразно использовать его в качестве абразивного инструмента для обработки путем «выглаживания» поверхностей деталей из металлов и сплавов.

Глава 5. Перспективы получения пористой керамики на основе Al_2O_3 с использованием процесса фильтрационного горения на воздухе порошковых заготовок, содержащих ПАП-2

Разработка новых экономичных технологических подходов, позволяющих получать пористые керамические материалы, является весьма актуальной.

Это связано с их большой востребованностью в технике, чаще всего в качестве высокотемпературной теплоизоляции (или теплозащиты), термостойкого огнеприпаса, фильтров для жидких и газовых сред, носителей катализаторов, мембран [195 - 201].

При этом усилия технологов направлены на разработку новых технологических подходов для создания таких изделий, в которых сочетается высокая пористость с достаточным уровнем прочностных характеристик при обеспечении заданных теплофизических и эксплуатационных свойств (например, термостойкости, коррозионной стойкости, дополнительной усадки) [202 – 209].

К указанным изделиям предъявляются требования, удовлетворяющие комплексу свойств.

Изделия, используемые в качестве высокотемпературной теплоизоляции должны иметь малый коэффициент теплопроводности в рабочей температурной области. Они также должны обладать высокой огнеупорностью (не оплавляться при температуре эксплуатации), термостойкостью (не разрушаться при высокоскоростных циклах нагрев-охлаждение) и достаточно высокой прочностью [203 – 205].

При этом теплоизоляционный материал должен быть химически инертным по отношению к газовой среде, в которой он используется.

Для теплоизоляционных материалов, применяемых в качестве футеровки в печных агрегатах, очень важным является показатель дополнительной линейной усадки, наблюдаемой в процессе эксплуатации.

Дополнительная линейная усадка не должна превышать 1%, в противном случае элементы футеровки (огнеупорные кирпичи, пластины, различные вставки) будут вываливаться из кладки, что может привести к аварии [210].

Теплозащитные материалы активно используются в ракетно-космической технике [12], что делает необходимым учитывать дополнительные специфические требования.

Например, высокие скорости маневрирования при входе в плотные слои атмосферы космических кораблей, баллистических ракет создают условия динамического воздействия на теплозащиту (вибрации, удары космических осколков). Поэтому для таких материалов очень важным является высокое сопротивление разрушению при воздействии ударных нагрузок.

Термостойкий огнеприпас – это широкая номенклатура огнеупорных изделий, используемых в качестве вспомогательных изделий в каком-либо высокотемпературном технологическом процессе, без которых он в принципе не возможен.

К таким изделиям относятся плиты и подставки для садки спекаемых изделий, лодочки, перегородки, капсулы, рассекатели пламени и другие детали, имеющие самостоятельное значение, либо являющиеся элементом какой-либо конструкции [196].

Особенностью керамических фильтров [211] для газовых и жидких сред является наличие в них порового пространства, пронизываемого для фильтруемой среды.

Здесь очень важными характеристиками является общая пористость изделий, форма и размеры пор, их распределение по размерам, количество сквозных канальных пор с определенным углом загиба, обеспечивающим наиболее эффективную фильтрацию.

Носитель катализатора [211] – это высокопористое изделие, представляющее собой достаточно прочный каркас, поровое пространство которого заполнено активным веществом или несколькими веществами. В этом случае высокоразвитая поверхность, образованная стенками пор, обеспечивает значительное повышение скорости протекающих реакций и выхода продуктов взаимодействия реагирующих компонентов.

Следует указать, что известные технологии создания пористых керамических материалов базируются на следующих подходах [211 - 214].

Это использование узкофракционного состава зерен [201, 211] в шихте, обеспечивающего высокую пористость при их свободной укладке (теоретически - до 50%), применение выгорающих добавок, оставляющих после себя поры [209, 211].

Кроме того - пропитка керамической суспензией удаляемого при обжиге ячеистого органического носителя – «губки», а также вовлечение в керамическую суспензию пузырьков воздуха (пенометод) [211].

При этом возможна реализация газообразования при химическом взаимодействии компонентов шихты и вспучивание керамической массы в ходе термообработки [211, 212].

Часто высокая пористость керамических изделий достигается за счет их формования из волокон или пустотелых сферических частиц – «микробаллонов» [195, 211, 213, 214].

В связи с актуальностью разработки технологических подходов для создания пористых керамических материалов, в рамках данной работы (разделы 5.2 – 5.4) предложены новые способы их получения.

Они базируются на ФГ порошковых заготовок, содержащих смесь алюминиевого порошка ПАП-2 с наполнителем из алюмооксидных частиц (сферолитов $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ или каолиновых волокон).

Отдельно рассмотрен экономичный способ создания пористой алюмооксидной керамики за счет «зонального уплотнения» при спекании порошковых заготовок из высокодисперсных (наноразмерных) частиц – продуктов сгорания алюминиевого порошка ПАП-2 на воздухе.

5.1 Специфика керамики как конструкционного огнеупорного материала

Керамические огнеупорные изделия эксплуатируются, как правило, в области высоких температур (1000°C - 1700°C) в течение длительного времени при периодически действующих термических напряжениях, в условиях воздействия окислительной среды и продуктов сгорания топлива.

Поэтому к таким изделиям предъявляются высокие требования по прочности, термостойкости, термостабильности структуры, а также по стойкости к окислению и эрозии.

Однако главным недостатком керамики, как конструкционного материала, является ее хрупкость. Это остается главным препятствием для ее широкого использования в различных элементах конструкции.

Эта особенность керамических материалов связана с типом связи атомов в кристаллической решетке (ионная, ковалентная).

Она обуславливает весьма малую подвижность элементов кристаллической решетки и, как следствие, малую диффузионную подвижность атомов, дислокационные процессы заторможены, подвижность границ кристаллов низка.

В результате экспериментально наблюдается практически полное отсутствие пластичности (как ее понимают для металлов) и весьма малые деформации до разрушения (доли процента).

Феноменологически керамика демонстрирует хрупкое разрушение вплоть до высоких температур (0,5 – 0,8 от температуры плавления), выше наблюдается небольшая пластическая деформация, которая обуславливает появление некоторой ползучести.

Хрупкий и, как правило, нестабильный характер разрушения является следствием высокой чувствительности керамики к субмикронным концентраторам напряжений, в отличие от металлов, у которых за счет пластичности возможна релаксация напряжений в зоне концентрации.

Это приводит к высокой чувствительности керамики к несовершенству поверхности, когда ее небольшие дефекты, соизмеримые с технологическими неоднородностями, становятся критическими концентраторами. При этом повышенная чувствительность керамических материалов к концентраторам напряжений сказывается и на макроуровне, то есть на уровне формы изделия.

Следует отметить, что теплопроводность огнеупорных керамических материалов значительно меньше, чем у металлов (примерно, на порядок: $\lambda \text{ Al}_{25-300^\circ\text{C}} - 237 \text{ Вт/м}\cdot\text{К}$, а $\lambda \text{ Al}_2\text{O}_3_{300-2000^\circ\text{C}} - 7 - 40 \text{ Вт/м}\cdot\text{К}$; $\lambda \text{ Zr}_{400-1852^\circ\text{C}} - 23-31 \text{ Вт/м}\cdot\text{К}$, а $\lambda \text{ ZrO}_2_{400-2000^\circ\text{C}} - 1,7 - 2,0 \text{ Вт/м}\cdot\text{К}$).

Это служит причиной низкой термостойкости оксидной керамики вследствие продолжительного воздействия температурного градиента от

поверхности керамического изделия внутри его объема при высокоскоростном нагреве и охлаждении.

В результате в керамическом изделии возникают значительные термические напряжения, превышающие его предел прочности, что приводит к моментальному разрушению (у металлов наблюдается быстрое устранение температурного градиента вследствие высокой теплопроводности, поэтому термические напряжения не лимитируют их разрушение).

В связи с изложенным, разработка керамики с повышенным сопротивлением разрушению при воздействии термических напряжений, является важной задачей. Ее решение позволит увеличить ресурс изделий в условиях эксплуатации.

5.1.1 Известные методики определения термостойкости керамических материалов

Важным аспектом данного вопроса является необходимость в достоверной методике оценки термостойкости керамических изделий.

В настоящее время существует методика, определенная ГОСТом (ГОСТ 7875-83), для оценки термостойкости огнеупорных изделий – кирпичей.

Согласно данной методике изделие вводят торцом на 50 мм в рабочее пространство печи, разогретой до 1300 °С. После изотермической выдержки, при данной температуре, производят охлаждение изделия, погружая нагретый конец в проточную воду, температура которой составляет 5-25°С.

Термоциклирование в таком режиме проводят многократно, завершая его в момент, когда потеря массы изделия вследствие его разрушения (путем выкрашивания и отколов) составляет 20%. При этом фиксируют количество теплосмен (N), соответствующих указанной потере массы ($TC_{1300} = N$),

Такая методика позволяет давать только качественную оценку термостойкости, не выявляя ее связи с другими свойствами материала.

Кроме того, она является весьма трудоемкой и малоинформативной для изучения термостойкости различных видов конструкционной керамики.

В то же время важной проблемой является отсутствие методики, защищенной ГОСТом, которую можно было бы использовать для оценки термостойкости конструкционной керамики на опытных образцах определенной геометрической формы и размеров.

Это во многом связано с тем, что термостойкость зависит не только от физических свойств материала, но также от формы, размеров изделий, условий нагрева и охлаждения.

Вследствие этого, невозможно создать универсальный критерий термостойкости и единую методику ее определения [215 - 219].

Поэтому, на практике, многие исследователи и разработчики вынуждены для определения стойкости к термоудару подвергать испытанию непосредственно конкретное изделие в режиме температурных перепадов, возникающих при высокотемпературной эксплуатации. Такой подход является весьма трудоемким и затратным.

И все же, существуют и используются разработанные экспериментальные методики для изучения термостойкости на опытных образцах простой геометрической формы.

Это дает возможность проводить сравнение термостойкости образцов одинаковой геометрической формы и размеров из различных материалов в рамках одинаковой методики. На основании полученных результатов оценивают и прогнозируют поведение реальных изделий в условиях эксплуатации.

Все рассматриваемые ниже известные экспериментальные методики определения термостойкости материалов на опытных образцах можно разделить на 2 группы.

Первая группа объединяет методики, в которых характеристиками термостойкости являются параметры, полученные или рассчитанные после термического нагружения образца.

Можно сказать, что они оценивают последствия воздействия термоудара на образец в результате проведенного испытания.

К этой группе относятся следующие методики: определение количества последовательных циклов нагрев-охлаждение (теплосмен) до образования трещин и до разрушения образца [217, 218, 220]; определение потери прочности (или остаточной прочности) образца после одной или нескольких теплосмен [218, 221]; определение сопротивляемости материала термическим повреждениям [220]; определение подрастания длины трещины после теплосмены [222].

Ко второй группе относятся методики, в которых характеристиками термостойкости являются параметры, замеряемые непосредственно в процессе испытания образца при достижении критического уровня термических напряжений, обеспечивающих его разрушение.

Здесь рассмотрена методика измерения величины перепада температуры, приводящего к разрушению стенки полого цилиндра [218], а также определения прочности и трещиностойкости при термическом нагружении образца в форме диска путем его нагрева инфракрасным излучением [224].

Определение количества последовательных циклов нагрев-охлаждение (теплосмен) до образования трещин и до разрушения образца [218, 221].

В соответствии с этой методикой исследуемый образец (обычно простой геометрической формы) или серию таких образцов устанавливают на огнеупорную подставку, сборку помещают в печь и нагревают до некоторой максимальной температуры – T_{\max} .

Эта температура должна обеспечить для образцов испытываемого материала, при их последующем охлаждении, определенную величину действующих термических напряжений вследствие температурного градиента ($\Delta t = T_{\max} - t_{o.c.}$, где $t_{o.c.}$ – температура охлаждающей среды). Как правило, T_{\max} составляет 850°C или 1300°C . После заданной изотермической выдержки при T_{\max} , обеспечивающей выравнивание температуры образцов и печного пространства, их помещают (или сбрасывают) в охлаждающую среду.

В качестве такой среды чаще всего используют проточную воду, струю холодного воздуха или атмосферный воздух при комнатной температуре (один цикл “нагрев-охлаждение” образца называют теплосменой). Характеристикой термостойкости, в данном случае, служит количество теплосмен, приводящее к образованию первых (заметных для наблюдателя) трещин на поверхности образца, либо к его разрушению.

В частности, факт разрушения испытуемого образца фиксируется при потере им 20% массы.

Описанная методика является наиболее простой в реализации, она может быть названа экспресс - методом оценки термической стойкости.

Ее существенным недостатком является субъективность в оценке начала разрушения по появлению первых видимых трещин на поверхности образца. Момент образования трещины внутри объема образца она не позволяет фиксировать.

Определение потери прочности (или остаточной прочности) образца после одной или нескольких теплосмен [218, 221].

В отличие от предыдущей методики, образцы после термоциклирования (проведения заданного количества теплосмен) испытывают на прочность. Наиболее доступным является определение предела прочности при изгибе образцов после воздействия термических напряжений.

В этом случае используют образцы в виде балочек квадратного сечения (5x5x50, мм) или стержни круглого сечения (5x50, мм). Эту методику можно использовать только в том случае, если после термоциклирования не происходит полного разрушения образца, а происходит только снижение прочности вследствие образования в его объеме термических микротрещин, уменьшающих несущую способность сечения.

Характеристикой термостойкости является значение потери прочности (или остаточной прочности) образца в результате термоциклирования, выраженное в % - $\sigma^T/\sigma \cdot 100$ или $(1 - \sigma^T/\sigma) \cdot 100$, где σ^T – предел прочности при изгибе образца после

термоциклирования, σ – среднее арифметическое значение предела прочности при изгибе, рассчитанное после испытания серии образцов, не подвергавшихся термоциклированию.

Недостатком данной методики является значительное рассеяние измеряемых значений характеристик термостойкости вследствие сложности обеспечения одинаковых условий теплоотвода от образца к образцу (в пределах выборки) при воздействии на него охлаждающей среды.

Особенно это актуально при охлаждении путем сбрасывания нагретых образцов в воду. В данном случае, неоднозначной является ориентация образцов при погружении в воду, кроме того, форма и размер образующихся паровых «рубашек» вокруг образцов значительно отличаются.

Это определяет различие коэффициентов теплопередачи от охлаждаемых образцов в воду. Указанные факторы приводят к варьированию величины действующих максимальных термических напряжений от образца к образцу.

Устранение этого недостатка в некоторой степени может достигаться за счет испытания большой, статистически достоверной серии образцов.

Определение сопротивляемости материала термическим повреждениям[220].

Согласно этой методике строят диаграмму сопротивляемости материала термическим повреждениям (СТП–диаграмму) в координатах $\sigma_{\text{изг}}^T - \Delta t$ ($\sigma_{\text{изг}}^T$ – предел прочности при изгибе образца после теплосмены; $\Delta t = T - t_{\text{o.c.}}$, где T – температура нагрева образца, $t_{\text{o.c.}}$ – температура охлаждающей среды) на основании экспериментальных данных.

Для этого серии испытуемых образцов (по 3 штуки в серии) устанавливали в печь на огнеупорной подставке и нагревали на воздухе до заданной температуры T . После чего образцы вынимали из печи и сбрасывали с подставки в емкость с охлаждающей средой, в качестве которой использовали дистиллированную воду. Ее температура составляла 20°C , это значение $t_{\text{o.c.}}$ поддерживалось постоянным в процессе термоциклирования.

В ходе эксперимента температуру – T увеличивали от комнатной температуры - ($20\text{ }^{\circ}\text{C}$) до $800\text{ }^{\circ}\text{C}$. Таким образом, если заданное значение $T = 20; 100; 200; 300; 400; 500; 600; 700; 800\text{ }^{\circ}\text{C}$, то $\Delta t = 0; 80; 180; 280; 380; 480; 580; 680; 780\text{ }^{\circ}\text{C}$ - соответственно.

Охлажденные образцы извлекали из воды, высушивали на воздухе при $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ и испытывали на прочность при изгибе. За показатель $\sigma_{\text{изг}}^T$, при каждом значении Δt , принимали среднее арифметическое значение трех результатов измерения прочности.

На рисунке 5.1 показана СТП – диаграмма для диоксида циркония, частично стабилизированного оксидом магния. Представленные две кривые характеризуют поведение при термическом нагружении ZrO_2 с отличным содержанием оксида-стабилизатора.

При анализе СТП – диаграммы определяют точку перегиба на кривой, соответствующую некоторому критическому значению $\Delta t_{\text{кр}}$, выше которого происходит резкое снижение $\sigma_{\text{изг}}^T$. Считают, что при $\Delta t > \Delta t_{\text{кр}}$ в объеме испытуемого образца в результате теплосмены накапливается значительное количество термических повреждений (микротрещин), существенно понижающих несущую способность его живого сечения.

При таких больших значениях Δt происходит падение прочности материала вследствие образования протяженных продольных и поперечных микротрещин. При этом структура материала не способна оказывать высокого сопротивления их инициированию и развитию.

Достоинством данной методики является возможность оценки $\Delta t_{\text{кр}}$ с использованием образцов простой геометрической формы.

К ее недостаткам можно отнести необходимость испытания большой выборки образцов для получения статистически достоверных значений $\sigma_{\text{изг}}^T$.

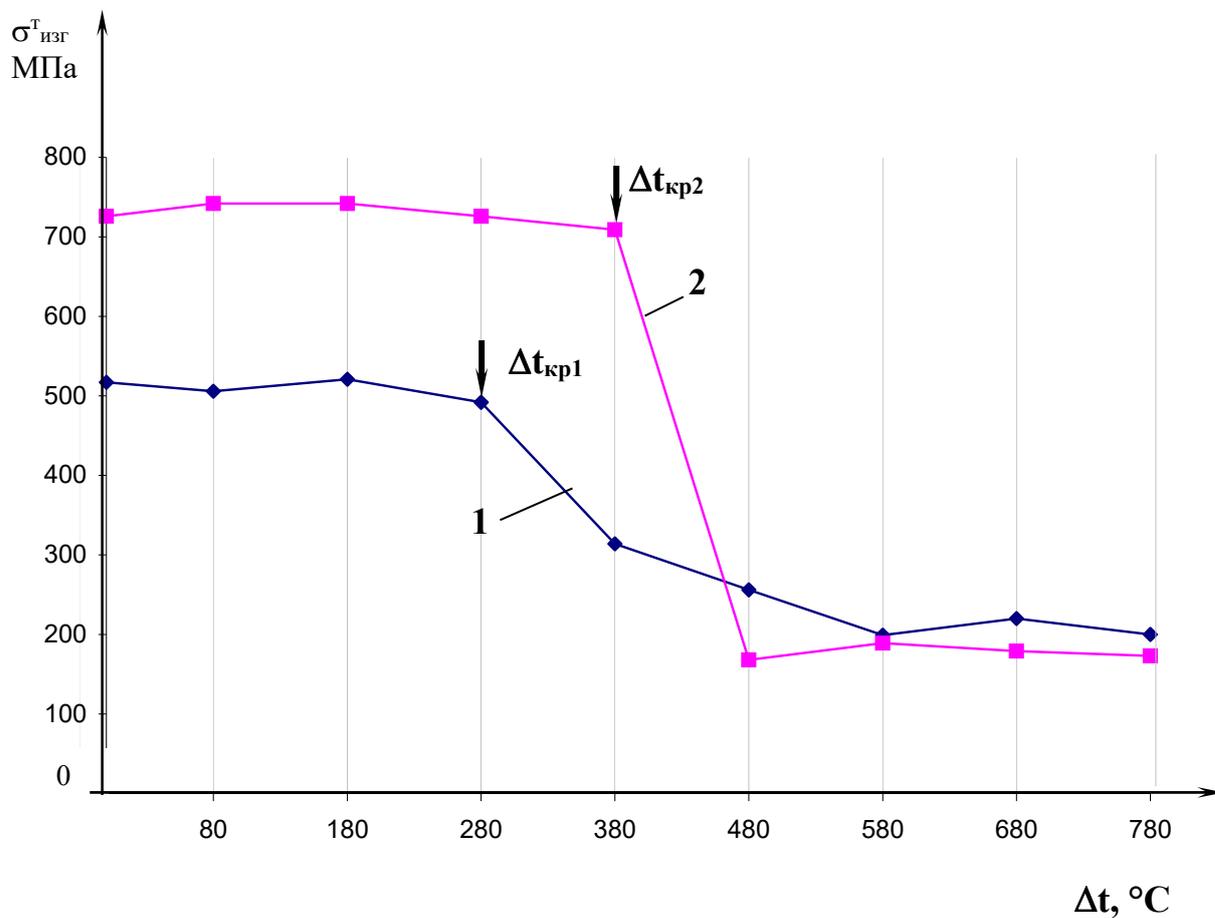


Рисунок 5.1. СТП – диаграмма для диоксида циркония, частично стабилизированного оксидом магния

1 - $ZrO_2 - MgO$ (2,64%масс)

2 - $ZrO_2 - MgO$ (2,52%масс)

$\Delta t_{кр1}$ и $\Delta t_{кр2}$ – критические значения перепада температур на кривых 1 и 2 соответственно.

Определение подрастания длины трещины после теплосмены [222].

По данной методике используют образец в форме параллелепипеда (4x8x16 мм или 4x10x60 мм), поверхность которого полируют.

Перед термоциклированием образца в одну из его граней вдавливают индентор – пирамидку Виккерса, под нагрузкой 5-100 Н. В результате, из углов отпечатка индентора (А, В, С, D) вырастают радиальные трещины, длина которых определяется величиной приложенной нагрузки (рисунок 5.2).

Созданные трещины должны быть прямолинейными и ориентироваться параллельно ребрам образца – по длине и ширине.

Термоциклирование образца осуществляли за счет его нагрева в печи до температуры 160 – 230 °С с последующим его охлаждением путем окунания в емкость с жидким азотом, либо маслом при комнатной температуре. Остатки масла с охлажденного образца смывали ацетоном.

После теплосмены, вследствие воздействия термических напряжений, длина подросшей трещины (C_1) превосходила свою начальную длину C_0 .

Предложено в качестве характеристики термостойкости использовать отношение C_1/C_0 . Чем выше его величина, тем менее термостоек материал, поскольку его структура не обеспечивает высокого сопротивления распространению трещины. Длину трещины C_0 и C_1 определяли с использованием оптического микроскопа. За характеристику термостойкости C_1/C_0 принимали среднее арифметическое значение этих величин, полученных после испытания трех образцов.

В рамках данной методики предложено также сравнивать характеристики C_1/C_0 , рассчитанные вследствие подрастания трещин в двух взаимно перпендикулярных направлениях (из соседних углов отпечатка индентора, например, А и В). Это позволит оценить неравномерность распределения температурного поля в образце, а также степень анизотропии его структуры.

По приведенной методике оценивали термостойкость различных хрупких материалов: стеклокерамики, SiC, Y-Ba-Cu-O.

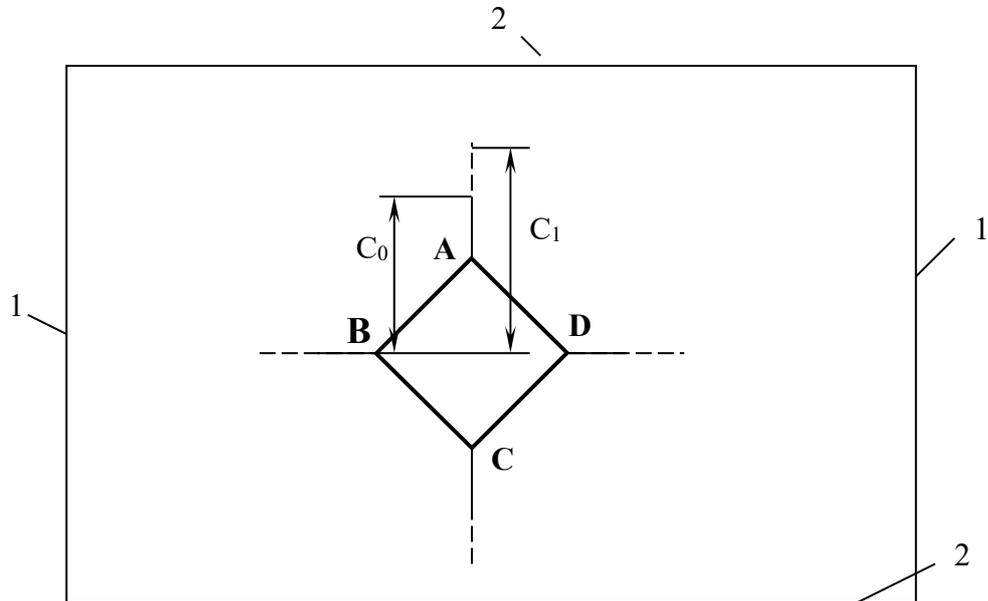


Рисунок 5.2. Изображение отпечатка индентора и радиальных трещин на поверхности образца.

C_0 – начальная длина трещины, C_1 – длина трещины после теплосмены; 1, 2 – ребра образца по его длине и ширине; A, B, C, D – углы отпечатка индентора.

Несомненным достоинством данной методики является попытка связать термостойкость со способностью структуры материала оказывать сопротивление развитию трещины при воздействии термических напряжений.

К ее недостаткам следует отнести сложность создания в хрупких материалах прямолинейных трещин с воспроизводимой длиной от образца к образцу, а также субъективность в оценке величины подрастания длины трещины после теплосмены (возможно выгибание фронта трещины и ее ветвление).

Определение величины температурного перепада, приводящего к разрушению стенки полого цилиндра [218].

Схема установки для реализации данной методики показана на рисунке 5.3. В качестве термонагружаемого образца используется полый цилиндр (3).

Температурный перепад между внутренней и внешней поверхностями цилиндра (Δt) достигается благодаря его нагреву изнутри при помощи карбидкремниевый нагревателя (1) и охлаждению снаружи водой путем ее прокачки через холодильники (2). Толщина стенки цилиндра должна быть достаточно большой для сохранения Δt в течение определенного, продолжительного времени (т.е. устранение Δt не должно быть чрезвычайно быстрым, что возможно в тонкостенном изделии, особенно из теплопроводного материала).

Для обеспечения радиального теплового потока используют охранные цилиндры (7) и кольца (6) из теплоизоляционных материалов. Температурный перепад, возникающий в стенке цилиндра, фиксируют термопарами (4). Предварительно, на внешнюю поверхность испытуемого образца (по спирали) наносят электропроводящий слой из серебряной пасты (8), который вжигают при температуре 800-900⁰С.

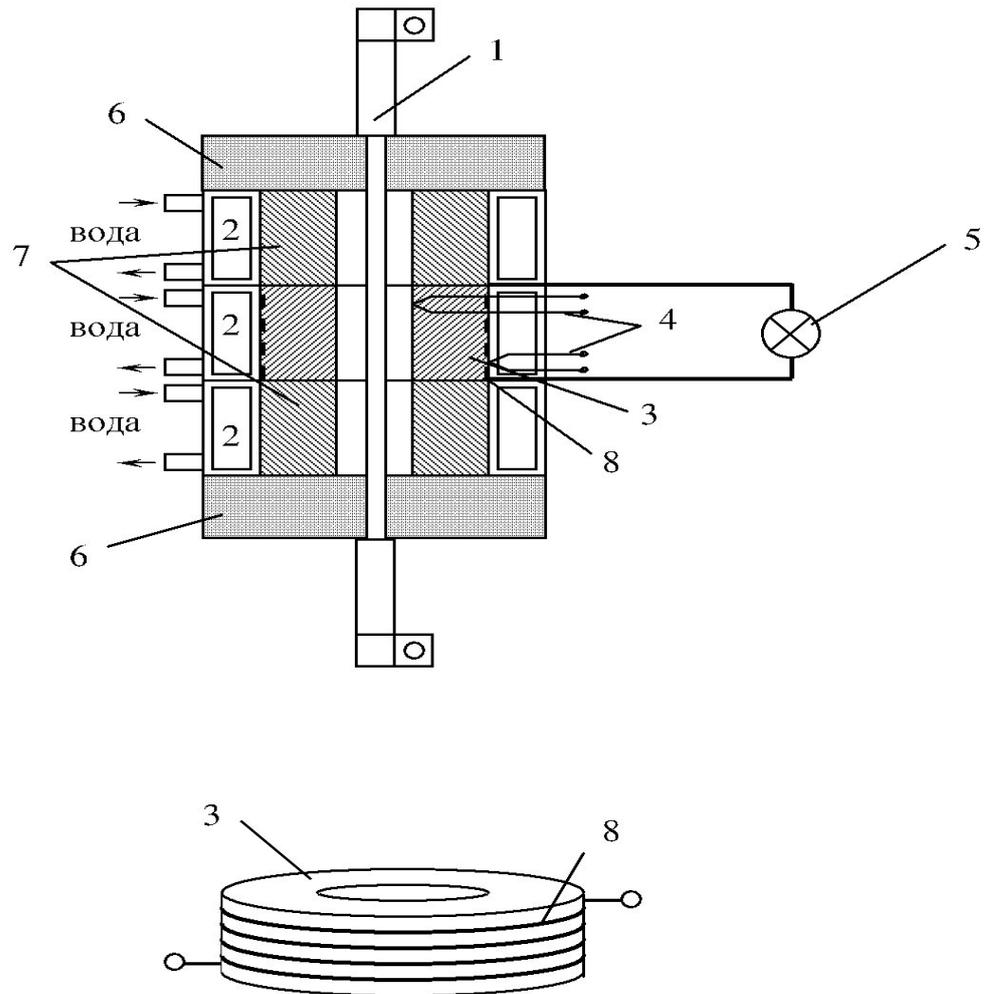


Рисунок 5.3. Схема установки для определения термостойкости по величине температурного перепада, приводящего к разрушению стенки полого цилиндра.

1 – силитовый нагреватель, 2 – холодильник, 3 – образец, 4 – термопары, 5 – сигнальная лампа, 6 – теплоизоляционные кольца, 7 – охранные цилиндры, 8 – электропроводящий слой.

К электропроводящему слою припаивают электроды, которые подключают к электрической сети с сигнальной лампой (5).

В результате нагрева цилиндра изнутри и охлаждения снаружи, на внутренней его поверхности будут действовать сжимающие напряжения, а на внешней – растягивающие. Поскольку предел прочности при растяжении хрупких материалов (в том числе керамики и керметов) значительно меньше такового при сжатии [225], то при некотором критическом значении Δt на внешней поверхности цилиндра происходит разрушение.

Образовавшаяся трещина будет разрывать электропроводящий серебряный слой, вследствие чего сигнальная лампа погаснет. Таким образом фиксируется момент разрушения в результате термического нагружения при точно установленном значении $\Delta t_{кр}$.

Этот параметр является характеристикой термостойкости материала: чем выше $\Delta t_{кр}$, тем более термостоек материал.

В рамках данной методики термическое нагружение предпочтительно проводят при стационарном тепловом потоке.

Для этого медленно, с шагом 30-50⁰С и заданной изотермической выдержкой при каждом значении достигнутой температуры, повышают температуру внутренней поверхности. Каждый раз изотермическую выдержку заканчивают после установления постоянного значения температурного градиента - Δt . Так температуру повышают до момента разрушения.

Если проводить испытание материала с высокой теплопроводностью по методу стационарного теплового потока, то величины Δt в стенке цилиндра может быть недостаточно для его разрушения. Тогда нагрев внутренней поверхности цилиндра проводят с постоянной и высокой скоростью.

Достоинством описанной методики является возможность установления значения критического температурного градиента, приводящего к разрушению, путем его непосредственного измерения.

Недостатком – относительная сложность изготовления образцов для испытания.

Определение прочности и трещиностойкости при термическом нагружении образца в форме диска путем нагрева инфракрасным излучением [224].

Схематическое изображение установки, используемой для проведения испытания по данной методике, показано на рисунок 5.4 (показана только часть установки, не изображена симметрично расположенная показанной – ее правая часть, которая идентична изображенной части).

Образец в форме диска (4) устанавливали внутри контейнера (5) с выдвижными экранами (6). Его использование позволяло исключить конвективный унос тепла при нагреве. Образец нагревали при помощи двух галогеновых ламп (1), снабженных эллипсоидальными зеркальными рефлекторами с золотым покрытием (2).

Фокусировка инфракрасных лучей на поверхность диска осуществлялась через кварцевые световоды (3). При необходимости предварительного прогрева испытуемого образца применяли гибкий ленточный нагреватель (7).

Для определения прочности при термическом нагружении использовали гладкий образец с радиусом - R , а для определения трещиностойкости – образец такого же размера с трещиной (или надрезом) длиной - C (рисунок 5.4 а,б).

Нагрев испытуемого образца производили одновременно с двух сторон в локальной области с радиусом – a . В областях нагрева, с обеих сторон диска, создавали тонкое графитовое покрытие путем напыления графитовой аэрозоли. Это улучшало поглощение инфракрасных лучей благодаря повышению степени черноты тела.

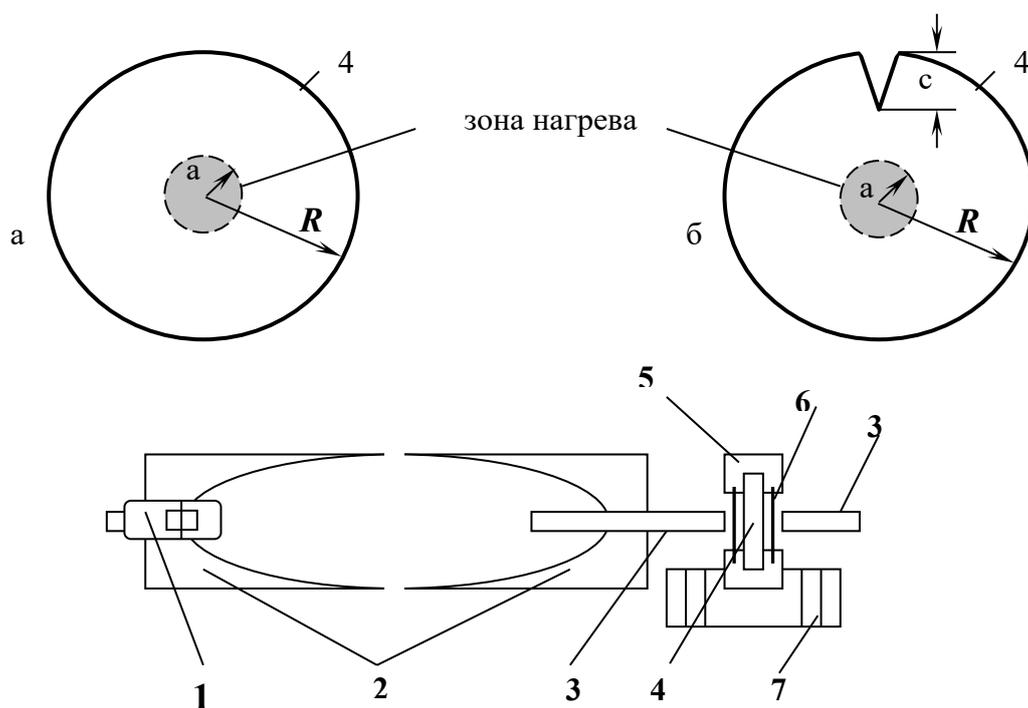


Рисунок 5.4. Схематическое изображение установки для определения термостойкости путем нагрева образца инфракрасным излучением. 1 – галогеновая лампа, 2 – зеркальные рефлекторы с золотым покрытием, 3 – кварцевые световоды, 4 – образец в форме диска (а) и диска с надрезом (б), 5 – контейнер, 6 – выдвижные экраны, 7 – гибкий ленточный нагреватель.

Для создания трещины, например, в стеклянном образце, его подвергали термоудару с использованием нагретого медного паяльника.

Полученную трещину прокрашивали красными чернилами. Для возможности фиксации момента страгивания трещины в процессе термонагружения, предварительно перед ее вершиной наносили электропроводящий слой из серебряной пасты. Начало распространения трещины определяли по изменению электрического сопротивления серебряного слоя.

Для определения коэффициента полезного действия радиационного нагрева и температуры в момент разрушения, к образцу (вне зоны с радиусом a) подводили две термопары. При этом, к.п.д. оценивали как соотношение измеренной температуры в местах установки термопар и теоретически рассчитанной.

Для нагрева диска включали галогеновые лампы, задавая необходимую электрическую мощность. После установления стационарного теплового потока, убрали выдвижные экраны (6). С этого момента происходил разогрев образца. Его разрушение происходило вследствие резкого температурного перепада от центральной к периферийной части. Время до разрушения фиксировали путем непрерывной видеосъемки (использовали видеокамеру со стоп-кадром).

В соответствии с данной методикой, в результате испытания образцов, получают характеристики термостойкости R_{1C} (Вт/м) и R_{2C} (Вт/м^{1/2}). Их значения считывают непосредственно с измерительного прибора в процессе испытания.

R_{1C} – это прочность при термоударе, описывающая сопротивление материала разрушению при воздействии термических напряжений. Она рассчитывается следующим образом:

$$R_{1C} = \frac{\eta \cdot W}{\pi \cdot l_d \cdot (a/R^2)} \cdot S_{\max} \quad (1)$$

где η - коэффициент полезного действия радиационного нагрева;

W – величина электрической мощности, потребляемой галогеновыми лампами;

l_d – толщина диска;

a – радиус области нагрева в диске;

R – радиус диска;

$S_{\max} = \sigma_{\Theta\max}/(E \cdot \alpha \cdot Q)$ – безразмерная величина максимальных напряжений;

$\sigma_{\Theta\max}$ – максимальное значение круговых напряжений – функция времени нагрева, получаемое расчетным путем;

E, α – модуль Юнга и т.к.л.р.;

$Q = q \cdot R^2 / (\lambda \cdot l_d)$ – величина общего теплового потока при радиационном нагреве;

λ – коэффициент теплопроводности;

$q = \frac{\eta \cdot W}{\pi \cdot a^2}$ – тепловой поток протекающий через образец;

R_{2c} – это трещиностойкость (вязкость разрушения) при термоударе, описывающая сопротивление материала к стагиванию (распространению) трещины. Она рассчитывается следующим образом:

$$R_{2c} = N_{1c} \sqrt{\pi \cdot c} \cdot \frac{\eta \cdot W}{\pi \cdot l_d (a/R)^2}, \quad (2)$$

где c – глубина надреза или трещины;

$$N_{1c} \sqrt{\pi \cdot c} = \frac{K_{1c}}{E \cdot \alpha \cdot Q},$$

K_{1c} – критический коэффициент интенсивности напряжений;

N_{1c} – критический коэффициент интенсивности напряжений – функция времени нагрева, получаемая расчетным путем.

Все значения параметров, используемых в приведенном выше расчете, берутся на момент разрушения образца, а температурно-зависимые физические свойства (E, α, λ) аппроксимировали к их значениям, соответствующим температуре образца в момент его разрушения.

Достоинство данного метода определения стойкости к термоудару заключается в достоверности получаемых характеристик термостойкости, поскольку они определяются непосредственно в момент разрушения образца в результате воздействия термических напряжений. При этом, значения этих характеристик удобно считывать с показывающего прибора.

К недостаткам данного метода можно отнести трудоемкость изготовления образцов для определения параметра R_{2C} .

Также, определение характеристик термостойкости производится только в условиях неравномерного нагрева образца (стадия его неравномерного охлаждения отсутствует), что не всегда соответствует реальным условиям эксплуатации изделий.

В заключение отметим, что все описанные выше подходы к определению термостойкости на опытных образцах относятся, к так называемым, «экспериментальным» или научно-исследовательским методикам [217].

Они не стандартизированы, их разработка проводится с целью поиска методических решений, позволяющих получать новые характеристики термостойкости, отражающие поведение материала при воздействии на него термических напряжений.

Среди рассмотренных методик нам представляются наиболее перспективными те из них, в которых дается количественное описание сопротивления структуры материала инициированию и распространению трещины при термическом нагружении (характеристики C_1/C_0 и R_{2C} – в методике по подрастанию длины трещины после теплосмены и по измерению трещиностойкости при термонагружении соответственно).

Однако, в первом случае весьма проблематичной является точная оценка длины трещины из-за неопределенности конфигурации ее фронта.

А во втором – применимость подхода ограничивается сложностью изготовления и подготовки образца к испытанию (в соответствии с данными статьи [223] характеристику R_{2C} получали только при испытании прозрачного материала – стекла, в котором, по-видимому, несложно создать трещину и оценить ее длину).

На основании изложенного, по нашему мнению, перспективным направлением в разработке экспериментальных методик определения термостойкости является испытание образцов простой геометрической формы,

содержащих заранее созданный концентратор напряжений (трещину, надрез) заданной длины.

После термического нагружения таких образцов становится возможным расчет параметров, характеризующих сопротивление структуры материала инициированию и росту трещин из данного концентратора.

5.1.2 Разработка новой методики оценки термостойкости конструкционной керамики по чувствительности ее структуры к концентратору напряжений

Предложенные способ и устройство для определения термостойкости конструкционной керамики запатентованы автором (патенты РФ № 2131403 и № 2209786). Они были использованы также в работах [267, 269, 270].

Нами предложен новый методический подход для определения термостойкости конструкционной керамики.

Согласно этому подходу предложено подвергать термоудару призматический образец с заранее созданным в его объеме критическим дефектом (КД) заданной длины, геометрической формы и ориентации.

Такой КД является единственным концентратором напряжений в структуре керамики, контролирующим разрушение при воздействии термических или механических напряжений.

Тогда роль статистического аспекта, связанного с неопределенностью размера и ориентации КД в объеме керамики нивелируется.

Методика создания КД в керамическом образце.

В качестве КД, как единственного концентратора напряжений в призматическом образце, предложено использовать специальный надрез.

Методика его получения исключает воздействие режущего инструмента на спеченный материал. За счет этого достигается обязательное условие - отсутствие наведенных дефектов у вершины надреза для обеспечения воспроизводимости результатов испытаний.

Такой надрез получали в процессе прессования в пресс-форме специальной конструкции (рисунок 5.5).

Ее особенностью является заделка стального лезвия (1) (толщиной 0,1 мм с углом заточки 14°) внутрь клина (2), выполненного из отвержденной эпоксидной смолы с наполнителем из дисперсного корундового порошка. Вершина лезвия выступает на высоту заточки. Поверхность клина полировали.

После распрессовки образца вершина надреза в нем повторяла конфигурацию режущей кромки лезвия (рисунок 5.6). После завершения усадки в спеченных мелкокристаллических алюмооксидных образцах радиус кривизны вершины надреза составлял 5-8 мкм.

Вид надреза в спеченном алюмооксидном образце показан на рисунке 5.7.

Отметим также, что описанный способ формирования надреза может быть применен к широкому классу спеченных материалов.

Разработка устройства для термоциклирования призматического образца, содержащего специально созданный надрез – концентратор напряжений.

Было разработано и изготовлено устройство из жаростойкого сплава для термоциклирования надрезанных образцов, схематично показанное на рисунке 5.8.

Оно состоит из двух цилиндров (подвижный - 1, жестко закрепленный - 2) с коническими отверстиями (3), размещенных соосно внутри трубы (4).

Конические отверстия предназначены для фиксации в них испытуемого призматического образца с надрезом (5).

В этом случае образец опирается на цилиндры, что обеспечивает его подвешивание.

Совокупность цилиндров в трубе далее будем называть опорой. Жесткое закрепление цилиндра (2) обеспечивается сваркой его торца с торцем трубы. Подвижный цилиндр (1) приварен к стержню (6), на который передается усилие пружины (7).

Регулировка усилия пружины (7) может производиться перемещением заглушки (8) по резьбовой поверхности. В стержень (6) ввинчен курок (9),

рукоятка (10) привинчена к трубе (4). Охлаждающий радиатор (11) удерживается на боковой поверхности трубы (4) за счет плотной посадки и опирается на направляющий желоб (12). Отверстие штуцера (13) расположено соосно с отверстием (14) в стенке печи (15), сопло для подачи хладагента (16) - нормально надrezу в испытуемом образце.

Проведение испытания надрезанного призматического образца на термоудар.

Для проведения испытания призматический образец с надрезом (5) фиксировали в конических отверстиях (3). Для этого оттягивали за курок (9) стержень (6), соединенный с подвижным подпружиненным цилиндром (1). При этом пружина (7) сжимается. Через сквозную прорезь (17) подавали испытуемый образец в промежуток между коническими отверстиями подвижного (1) и жестко закрепленного (2) цилиндров, затем отпускали курок (9) стержня (6).

Пружина (7) частично разжимается, передавая заданное усилие через цилиндр (1) к торцу испытуемого образца. Таким образом, образец надежно и быстро установлен в опоре. Следует отметить, что фиксация образца в конических отверстиях обеспечивается по четырем точкам контакта его торцев с конической поверхностью.

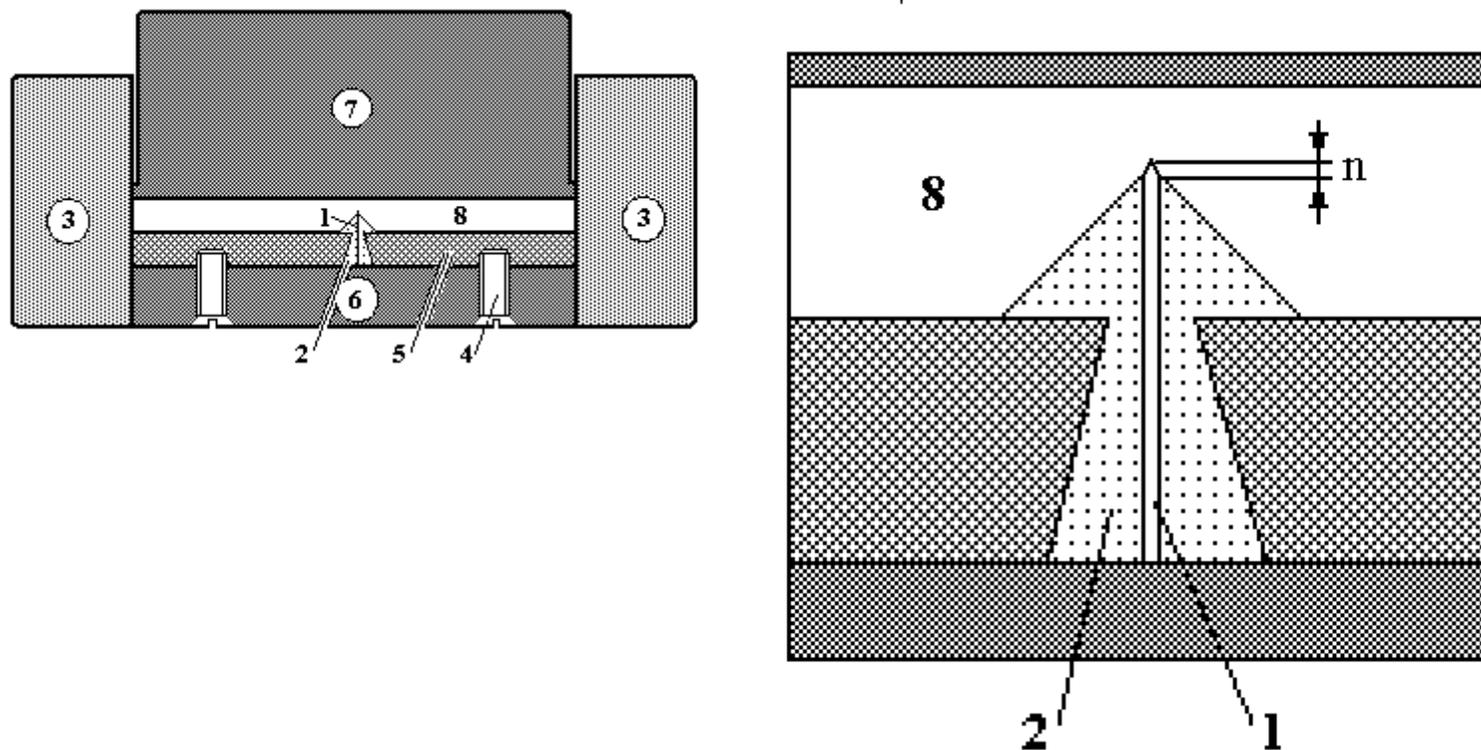


Рисунок 5.5. Схематическое изображение пресс-формы для прессования надрезанного образца. 1- стальное лезвие, n - высота заточки лезвия, 2 - клин из отвержденной эпоксидной смолы с наполнителем (порошок Al_2O_3), 3-матрица, 4 - 6- нижний составной пуансон, 7 - верхний пуансон, 8 - образец.

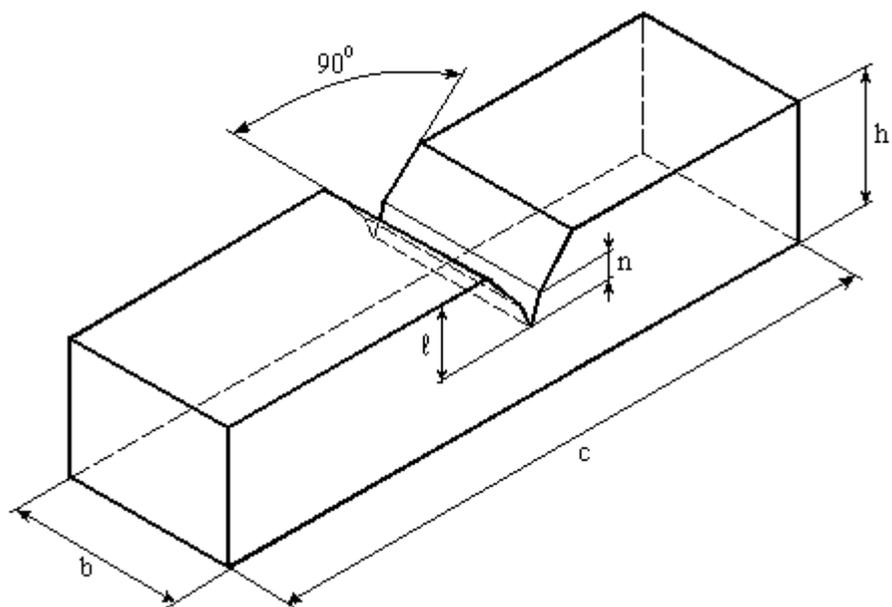


Рисунок 5.6. Схематическое изображение образца с надрезом для испытаний на термостойкость: $l=0,5 \times h$, $n=0,5\text{мм}$, $b=8\text{мм}$, $h=5\text{мм}$, $c=40\text{мм}$

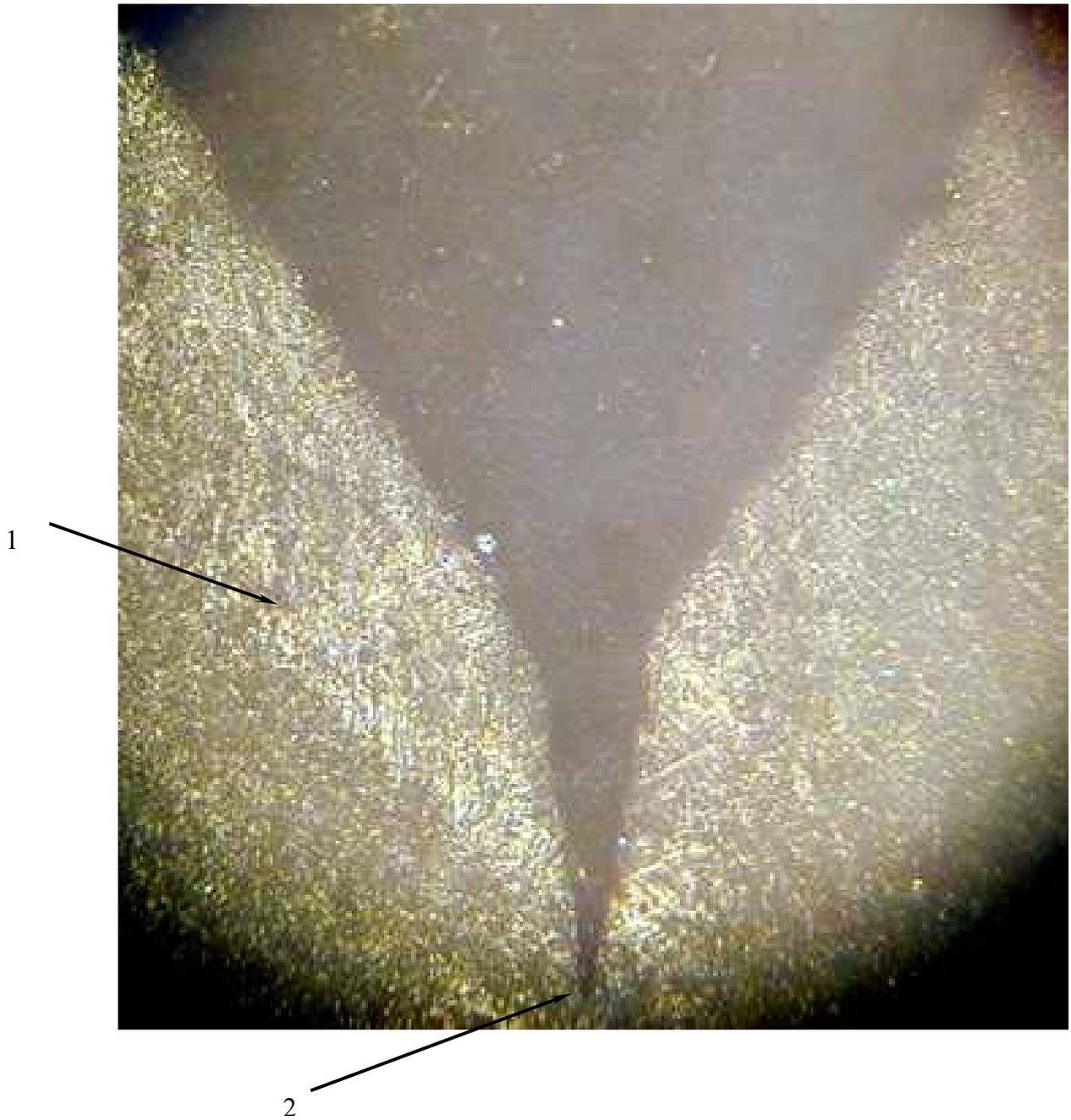


Рисунок 5.7. Вид надреза в спеченном алюмооксидном образце. 1 – спеченный Al_2O_3 - образец, 2 - вершина надреза.

Можно считать, что при таком способе закрепления теплоотвод от образца производится исключительно струей хладагента, так как тепловые потери через точки контакта торцев образца с конической поверхностью пренебрежимо малы.

Далее, путем продольного перемещения за рукоятку (10) радиатора (11) по направляющему желобу (12) производили ввод трубы (4), с размещенным в ней образцом в опоре, в печное пространство через штуцер (13) в отверстие (14) в стенке печи (15), предварительно разогретой до заданной температуры испытания.

После 15-ти минутной изотермической выдержки (для выравнивания температуры образца и печного пространства) трубу выводили из печного пространства так, чтобы вершина надреза образца находилась под срезом сопла (16).

В этот момент включали подачу струи хладагента. Охлажденный образец вынимали из опоры оттяжкой за курок (9) стержня (6), ослабляя его прижим пружиной (7).

Следует указать, что в данном устройстве функция охлаждающего радиатора, выполненного из теплопроводного металла (медь, алюминий), сводится к отводу тепла от части трубы, не вводимой в печное пространство при испытании.

Все элементы устройства, вводимые в разогретую печь, изготавливали из жаростойкого сплава для обеспечения надежной работы на воздухе в режиме: нагрев до 1200°C - охлаждение.

С использованием разработанного устройства, на базе трубчатой муфельной печи была смонтирована лабораторная установка для термоциклирования образцов с надрезом.

Эта установка, названная нами установкой «локального термоудара» (ЛТ), показана на рисунке 5.9.

Характеристики термостойкости керамики, предложенные в результате реализации нового методического подхода, базирующегося на термоциклировании призматического образца с надрезом – концентратором напряжений.

Для количественной оценки сопротивления структуры материала иницированию и развитию термических трещин, нами предложены следующие характеристики термостойкости:

$$(1 - K_{IC}^T / K_{IC}) \cdot 100\% \quad (1)$$

$$\sigma_H^T / \sigma \quad (2)$$

$$\sigma_H / \sigma_H^T \quad (3)$$

где K_{IC} и K_{IC}^T - критические коэффициенты интенсивности напряжений образцов до и после термоудара соответственно;

σ - предел прочности при изгибе ненадрезанного (гладкого) образца;

σ_H - предел прочности при изгибе образца с надрезом;

σ_H^T - предел прочности при изгибе образца с надрезом после термоудара.

По своему физическому смыслу отношение (1) представляет собой величину относительной потери трещиностойкости (%) материала после термоудара.

Отношение (2) определяет нечувствительность (относительные единицы) структуры керамики к дефектам (то есть к локальным микроразрушениям), образовавшимся у вершины надреза в результате термоудара.

Чем выше величина отношения (2), тем более нечувствителен материал к указанным дефектам.

Отношение (3) характеризует степень накопления (относительные единицы) дефектов у вершины надреза в результате термоудара.

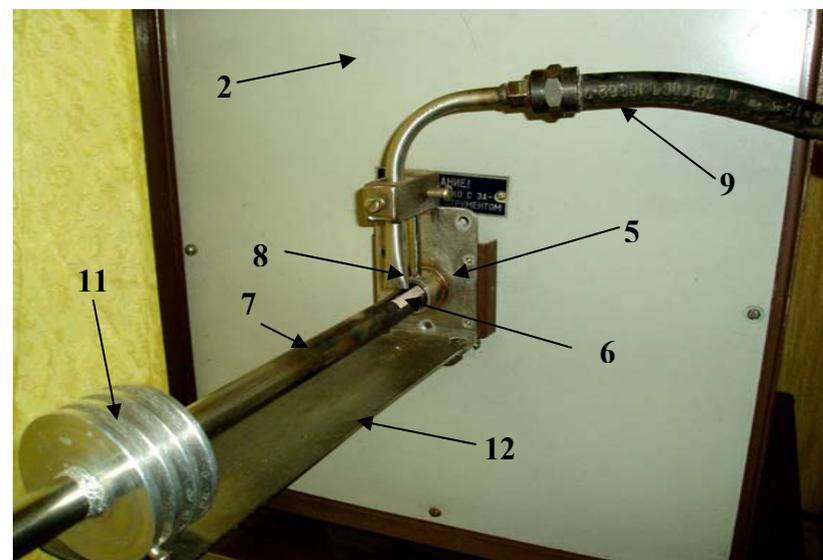
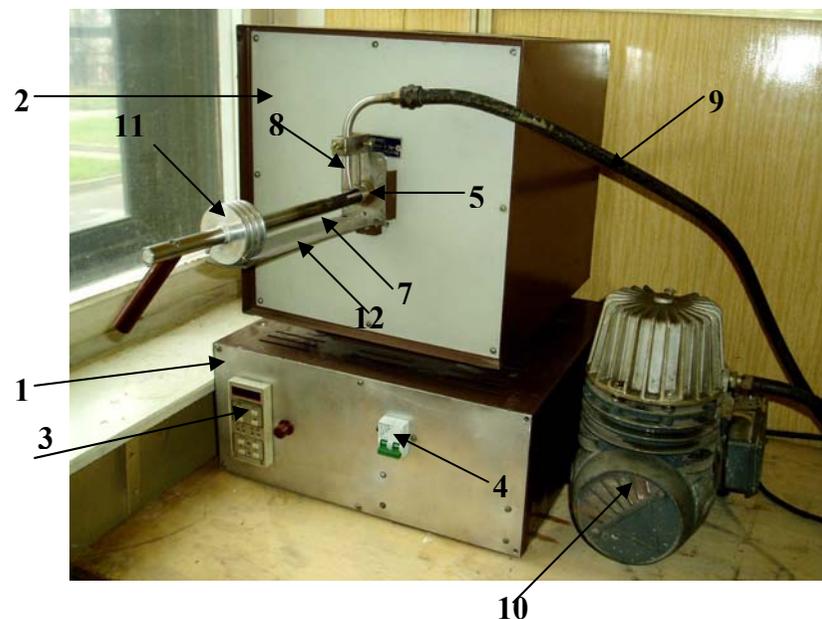


Рисунок 5.9. Установка «ЛТ» для испытания на термостойкость призматических образцов с надрезом.

1 – электрический блок; 2 – трубчатая печь; 3 – регулятор температуры; 4 – автомат включения/выключения установки;
 5 – штуцер для ввода испытуемого образца (6) в печное пространство; 7 – устройство (рисунок 5.8) для термоциклирования образцов; 8 – сопло для подачи струи хладагента (сжатый воздух); 9 – магистраль сжатого воздуха;
 10 – компрессор; 11 – радиатор; 12 – направляющий желоб.

Чем оно выше тем, вероятно, больший объем материала захвачен локальными микроразрушениями, определяющими снижение несущей способности живого сечения образца перед вершиной надреза.

Отношения (1) - (3) можно назвать характеристиками термостойкости, описывающими стадию инициирования разрушения при их определении после первого термоцикла и стадию развития разрушения - после заданного числа термоциклов.

Отметим также, что использование предложенной новой методики позволило существенно снизить разброс значений получаемых характеристик термостойкости (относительная погрешность – не более 5%), что повышает достоверность получаемых результатов.

Данная методика будет использована для определения термостойкости керамических материалов в разделах 5.2 и 5.3.

5.2 Технология пористой термостойкой алюмооксидной керамики, полученной с использованием фильтрационного горения

Способ получения такой керамики запатентован автором (патент РФ № 2610482). Также некоторые особенности ее технологии описаны в работах [266, 271, 272].

Для получения пористой керамики с повышенной термостойкостью использовали порошок технического глинозема марки Г00 (ГОСТ 30558-98), частицы которого имеют сферолитное строение, и алюминиевый порошок ПАП-2 (продукт КП) после термообработки на воздухе для замещения стеаринового покрытия на его чешуйчатых частицах на алюмооксидные пленки.

Сферолиты технического глинозема - это пористые (до 50%) частицы шарообразной формы с преобладающими размерами – 55-70 мкм, состоящие из субмикронных кристаллов, представленных кубической

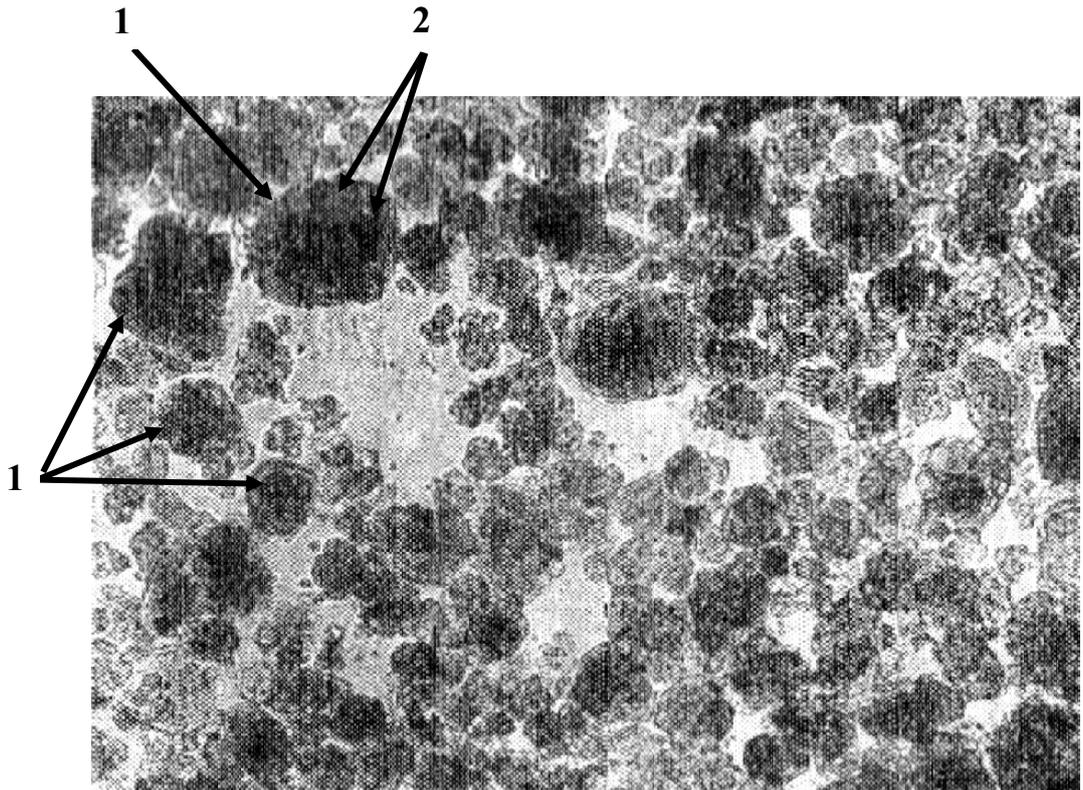


Рисунок 5.10. Вид сферолитов технического глинозема в проходящем свете (иммерсионный препарат). 1 – сферолиты, 2 – субмикронные кристаллы в объеме сферолитов.

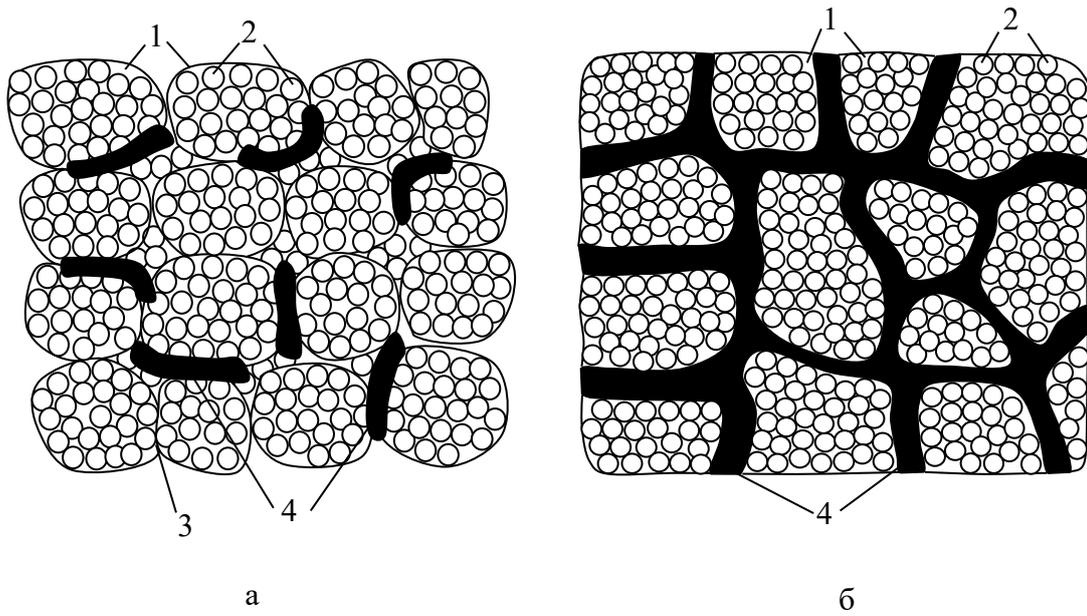


Рисунок 5.11. Схематическое представление армирования пористого алюмооксидного материала чешуйчатыми частицами ПАП-2 (модель армирования): а – дискретное армирование ($V_{\text{ПАП-2}} < 70\%$ об.), б – «непрерывное» армирование ($V_{\text{ПАП-2}} = 70\%$ об.); 1 – пористые сферолиты технического глинозема, 2 – субмикронные кристаллы в составе сферолитов (1), 3 – поверхность сферолитов (1), 4 – армирующий каркас из чешуйчатых алюминиевых частиц.

γ - модификацией Al_2O_3 . Их можно рассматривать (рисунок 5.10) как округлые агломераты (1), в объеме которых субмикронные (наноразмерные) кристаллы (2) связаны дисперсионными силами (промышленное получение технического глинозема основано на известном методе Байера [27, 174,175]).

В основе идеи создания данного материала лежит представление о возможности использования чешуйчатых алюминиевых частиц как армирующих элементов, связывающих пористые сферолиты (1) в объеме порошковой заготовки (ПЗ), полученной прессованием смеси глинозема Г00 с порошком ПАП-2. (рисунок 5.11).

Данная модель армирования базируется на возможности связывания сферолитов за счет «намазывания» слоев из чешуйчатых алюминиевых частиц на их поверхность (3) в процессе смешивания с образованием армирующего каркаса (4).

Полагали также, что при последующей термообработке такой ПЗ на воздухе будет происходить ее спекание, сопровождающееся окислением алюминиевых чешуйчатых частиц и их превращением в пластинчатые алюмооксидные частицы ($\alpha - Al_2O_3$) с образованием алюмооксидного армирующего каркаса.

Предварительно экспериментальным путем было установлено, что при объемной доле порошка ПАП-2 ($V_{ПАП-2}$) в порошковой смеси, равной 70%, в прессовке наблюдается эффект «непрерывного» армирования, в соответствии с которым чешуйчатые алюминиевые частицы располагаются по поверхности сферолитов, образуя непрерывный каркас (рисунок 5. 11 б).

При снижении $V_{ПАП-2}$ менее 70% армирование является дискретным (рисунок 5. 11а).

Полагали также, что в случае реализации эффекта «непрерывного» армирования становится возможным достичь в спеченном материале сочетания достаточно высокой пористости, прочности и термостойкости.

На основании предложенной модели армирования материала была разработана технология его получения.

Для получения такого материала сферолиты технического глинозема предварительно подвергали термообработке на воздухе при температуре 1350 °С в течение 1 часа для завершения модификационного перехода $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, сопровождающегося уменьшением объема на ~ 14%.

Для изготовления образцов алюминиевую пудру в количестве ($V=30 - 70\%$ об) смешивали со сферолитами и прессовали полученную смесь под давлением 200 МПа. При данных условиях алюминиевая пудра выполняла функцию пластичной связки для частиц алюмооксидных сферолитов, обеспечивая получение бездефектных ПЗ.

Полученные ПЗ нагревали на воздухе до температуры 500-550 °С, при которой инициировался процесс ФГ, наблюдаемый в течение 7 – 10 минут (максимальная яркостная температура – 1200°С).

После завершения ФГ нагрев продолжали до температуры 1500 °С с последующей изотермической выдержкой в течение 1 часа, обеспечивающей спекание материала и полное окисление металлического компонента (таблица 5.1).

Таблица 5.1 - Фазовый состав материала ($V=70\%$ об) в зависимости от режима термообработки на воздухе

Режим термообработки		Содержание кристаллических фаз, % об.				Содержание аморфной фазы, %об.
Температура Т, °С	Время, ч	Al	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	$\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	
800	1	50	40	6	-	4
1200	1	4	-	-	96	-
1500	1	-	-	-	100	-

На начальной стадии процесса ФГ происходит синтез Al_2O_3 – фазы вследствие экзотермической реакции в системе «расплав (Al) – газ (O_2)» в результате диффузии кислорода через поверхностные алюмооксидные пленки чешуйчатых частиц к алюминиевому расплаву. Прочность таких

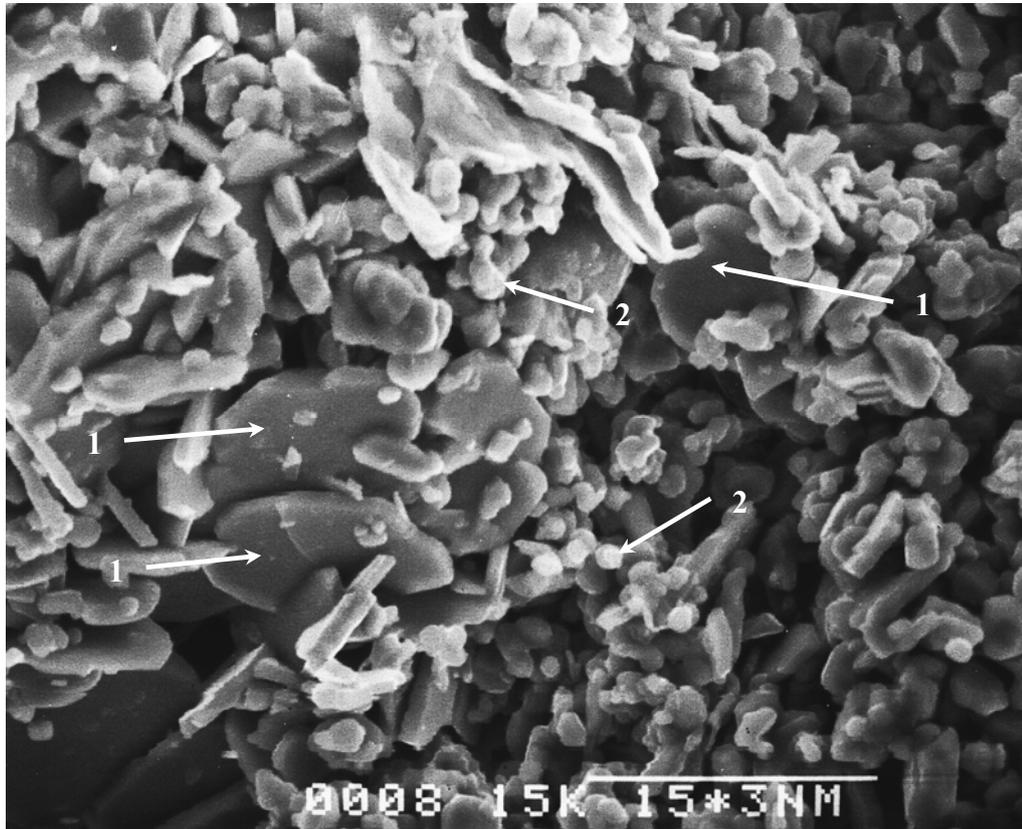


Рисунок 5.12 - Вид поверхности излома материала ($V_{\text{ПАП-2}} = 70\% \text{ об.}$).
1 – пластинчатые алюмооксидные частицы; 2 – алюмооксидные кристаллы в составе сферолитов (длина масштабной линии – 15 мкм).

пленок достаточно для удерживания перегретого алюминиевого расплава при температуре ФГ.

Завершение ФГ образцов связано, по-видимому, с формированием плотной сетки из наноразмерных алюмооксидных кристаллов на поверхности алюминиевых чешуйчатых частиц, которые ее пассивируют, делая неактивной и непроницаемой для газообразного окислителя – кислорода воздуха. В этом случае алюминиевые чешуйки оказываются внутри плотных алюмооксидных капсул.

При нагреве до 1500 °С диффузионная активность атомарного кислорода становится достаточной для проникновения через алюмооксидные капсулы чешуйчатых частиц и полного окисления металла.

На рисунке 5.12 показаны пластинчатые алюмооксидные частицы -1 (α - Al_2O_3) в составе спеченного материала, которые наследуют форму исходных чешуйчатых частиц пудры ПАП-2 и образуют непрерывный каркас.

Установлено, что при увеличении $V_{ПАП-2}$ от 30 до 70 % пористость материала снижается с 50% до 38%, при этом его прочность при изгибе возрастает от 10 до 50 МПа (таблица 5.2).

Данная закономерность, как предполагалось ранее на основании предложенной модели (рисунок 5. 11), объясняется армирующим действием пластинчатых алюмооксидных частиц, образующих непрерывный каркас, воспринимающий приложенную нагрузку.

При этом анализ новых предложенных характеристик термостойкости (раздел 5.1) разработанного материала (№ 1-3), дает следующие результаты (таблица 5.2).

Для него наблюдается незначительная потеря трещиностойкости (12,5 – 15%) после термоудара (нагрев при 850 °С – охлаждение воздушной струей – 18 °С, подаваемой под давлением 5 атм.).

Кроме того, показатели характеристик $\sigma_{Тн}^T / \sigma_{изг\ ср}$ и $\sigma_{Тн} / \sigma_{Тн}^T$ свидетельствуют о весьма малой чувствительности его структуры к

дефектам, образовавшимся у вершины надреза в результате термоудара (0,8 – 0,9 отн. ед.), и степени их накопления у вершины надреза вследствие воздействия термических напряжений (1,03 – 1,09 отн. ед.).

Это, по-видимому, можно объяснить быстрым устранением температурного градиента на элементах структуры данного материала, имеющих микронное сечение.

Следует отметить, что показатели потери трещиностойкости и характеристик $\sigma_{\text{н}}^{\text{T}} / \sigma_{\text{изг ср}}$ и $\sigma_{\text{н}} / \sigma_{\text{н}}^{\text{T}}$ для этого материала не изменялись и после 5 – и последовательных термоциклов.

Отметим, что для пористой керамики, полученной при $V_{\text{ПАП-2}} = 70\%$, в структуре которой реализован эффект «непрерывного» армирования, было

Таблица 5.2 - Зависимость физико-механических свойств и характеристик термостойкости материала от объемной доли (V, %) алюминиевой пудры в смеси со сферолитами

№	V, %об.	ρ , г/см ³	Поткр., %	$\sigma_{\text{изг.}}$, МПа	$K_{1c}^{\text{T}} / K_{1c}$ отн. ед.	$(1 - K_{1c}^{\text{T}} / K_{1c}) \cdot 100, \%$
1	30	1,9	50	10-20	0,7/0,8	12,5
2	50	2,1	42	22-28	1,3/1,5	13,4
3	70	2,3	38	30-50	1,7/2,0	15
4*	-	3,8	0	250-300	1,5/4,0	62,5

* для сравнения приведены свойства плотной Al_2O_3 -керамики спеченной из микронного порошка ($\text{Al}_2\text{O}_3 + 0,5\% \text{MgO}$) на воздухе (1700°C, 1 час)

Таблица 5.2 – (продолжение)

№	V, %об.	$\sigma_{\text{изг ср.}}$, МПа	$\sigma_{\text{н}}$, МПа	$\sigma_{\text{н}}^{\text{T}}$, МПа	$\sigma_{\text{н}}^{\text{T}} / \sigma_{\text{изг ср}}$ отн. ед.	$\sigma_{\text{н}} / \sigma_{\text{н}}^{\text{T}}$ отн. ед.
1	30	15	14	13,5	0,9	1,03
2	50	25	23	22	0,88	1,04
3	70	40	35	32	0,8	1,09
4*	-	275	110	82	0,29	1,34

* для сравнения приведены свойства плотной Al_2O_3 -керамики спеченной из микронного порошка ($\text{Al}_2\text{O}_3 + 0,5\% \text{MgO}$) на воздухе (1700°C, 1 час)

достигнуто оптимальное сочетание высоких показателей прочности и термостойкости.

Тогда как для плотного алюмооксидного материала (№ 4) имеет место существенное снижение предложенных характеристик термостойкости даже после однократного термоцикла в результате действия термических напряжений, приводящих к образованию микротрещин в его структуре.

5.3 Технология пористой термостойкой алюмооксидной керамики, полученной в результате эффекта «зонального уплотнения» при спекании порошковых заготовок из высокодисперсных продуктов сгорания порошка ПАП-2 на воздухе

В рамках данной работы предлагается к рассмотрению технологический подход, позволяющий формировать пористую структуру в алюмооксидной керамике за счет реализации эффекта «зонального уплотнения» при спекании порошковых заготовок из высокодисперсных продуктов сгорания порошка ПАП-2 на воздухе (главные физико-химические аспекты данной технологии были описаны нами в работе [273]).

С этой целью в качестве исходного сырья использовали алюминиевый порошок марки ПАП-2, который предварительно нагревали на воздухе до температуры 350 °С и выдерживали в течение времени, обеспечивающего выжиг стеарина с поверхности его частиц и формирование замещающих стеарин пассивирующих алюмооксидных пленок (продукт КП).

Затем полученный порошок загружали в огнеупорную емкость и нагревали на воздухе до температуры 550 °С, инициируя зажигание его поверхности и последующее горение всего объема данного порошка. Время горения загрузки порошка массой 50 г составило 10-15 секунд, максимальная яркостная температура горения составляла ~ 2000 °С.

После его завершения формировался спек – продукт быстрого сгорания ПАП-2. Его измельчали в планетарной мельнице, используя емкости-барабаны и сферические помольные тела из корунда.

Из измельченного спека прессовали опытные образцы под давлением 200 МПа и спекали их на воздухе при температуре 1700 °С в течение 2 часов.

Особенности оксидирования порошка ПАП-2 в результате его горения на воздухе.

Спецификой данного процесса является синтез весьма малого количества высокотемпературной модификации α - Al_2O_3 и образование AlN и AlON в качестве доминирующих фаз – продуктов горения (таблица 5.3). При этом фиксируется сохранение значительной доли неокисленного алюминия.

Таблица 5.3 - Фазовый состав спека, полученного в результате горения порошка ПАП-2 на воздухе				
Режим термообработки ПАП-2	Содержание кристаллических фаз, % масс.			
	AlN	AlON	α - Al_2O_3	Al
Горение, максимальная яркостная температура ~ 2000 °С	41*/100*	28/44	2/10	29/100

* в числителе – содержание кристаллической фазы, ** в знаменателе – средний размер (нм) ее ОКР.

Можно полагать, что быстрый разогрев алюминиевого порошка ПАП-2 до значительной температуры, составляющей $\sim 3 \cdot T_{\text{плавления Al}}$, активирует преимущественное взаимодействие чешуйчатых частиц алюминия с адсорбированными и удерживающимися на их поверхности молекулами

азота – из газовой среды ($N_2 + 2-8\%$ об O_2), в которой производился длительный помол алюминиевого сырья для производства данного порошка [166].

К тому же, в этом случае следует учесть возможность механического легирования алюминиевых частиц атомами азота вследствие длительного ударно-истирающего воздействия твердосплавных помольных тел, результатом которого является внедрение атомов азота в кристаллическую решетку алюминия.

Тогда, при высокоскоростном нагреве ПАП-2 до максимальной температуры горения, десорбция молекул азота не успевает произойти, поэтому инициируется преимущественный синтез AlN и $AlON$.

В этом случае синтез указанных фаз при температуре, превышающей температуру плавления алюминия, будет происходить за счет реакций в системе «газ (N_2) – расплав (Al)» в объеме частиц при защитном действии оксидных пленок, удерживающих расплав.

При этом, как было показано ранее (таблица 3.1), при медленном нагреве ПАП-2 и длительных изотермических выдержках имело место образование исключительно различных модификаций Al_2O_3 , что свидетельствует о протекании процесса полной десорбции молекул азота с поверхности чешуйчатых частиц в этих условиях.

Состав спека, образующегося после завершения горения ПАП-2 (рисунок 5.13 а), характеризуется крайне неоднородной структурой.

Наблюдается образование сростков (1) из полиэдрических частиц, поперечные размеры которых составляют 60 – 70 нм (рисунок 5.13 б). Формирование таких нанополлиэдров объясняется, по-видимому, процессом каплеобразования из комкованных обломков чешуйчатых частиц и пылевидной фракции ПАП-2 при резком перегреве выше температуры плавления алюминия с последующей реакцией капель расплава с газовой фазой и их кристаллизацией.

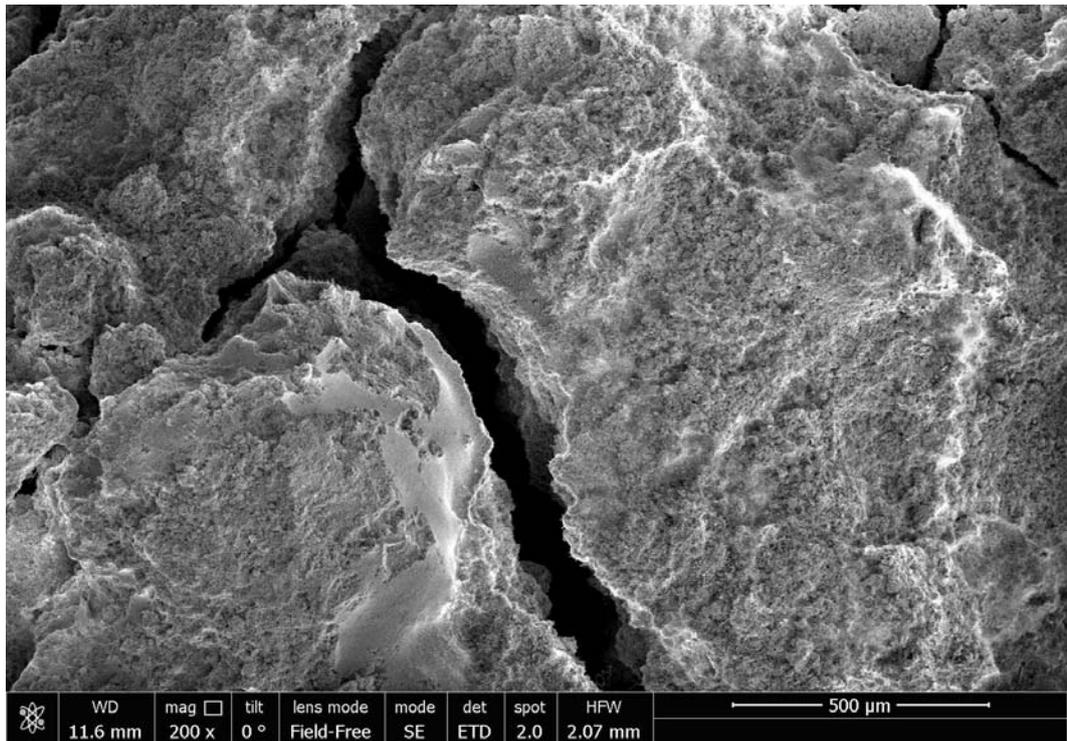
Структура спека представлена также изометричными (2) и столбчатыми (3) морфологическими объектами, состоящими из пластинчатых частиц (рисунок 5.13 в, г). Эти частицы наследуют форму плоских чешуек ПАП-2. При этом они приобретают, в основном, тетрагональную и гексагональную огранку вследствие интенсивного испарения алюминия с кромок чешуек и их прямолинейного выравнивания, обеспечивающего минимальное значение поверхностной энергии рассматриваемой порошковой системы.

Отметим, что в объеме столбчатых морфологических объектов пластинчатые частицы припечены по сопрягаемым плоскостям.

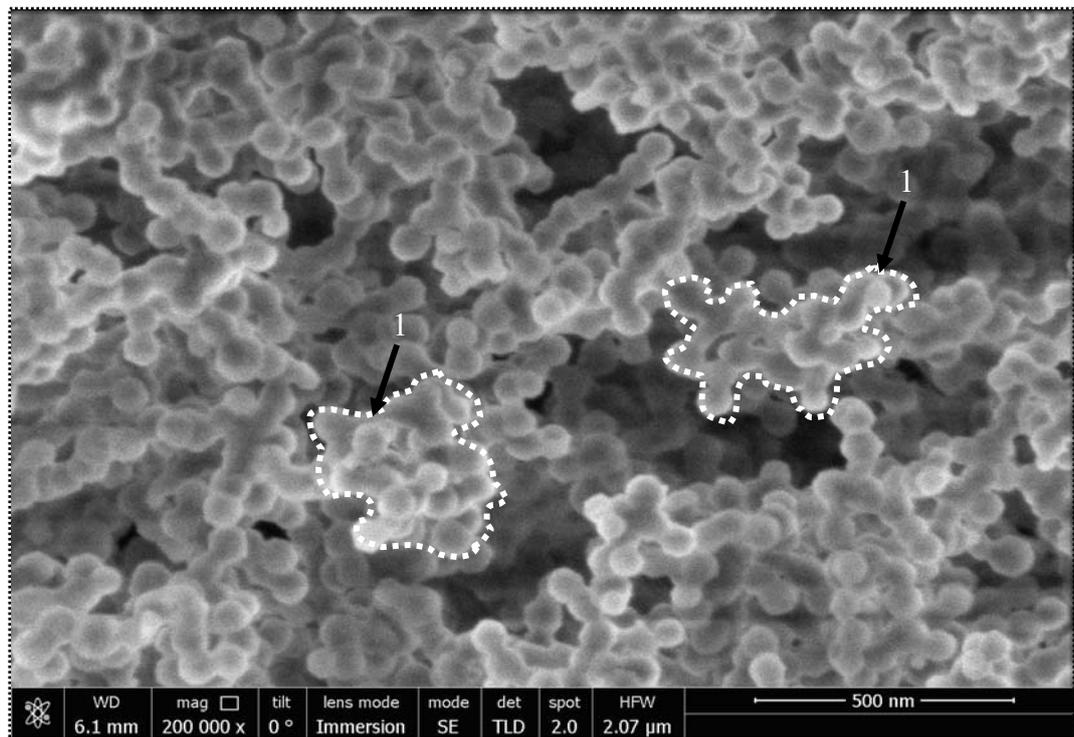
В структуре спека также формируются нитевидные кристаллы (4) и тонкие волокна (5) (рисунок 5.13 г, д). Согласно данным EDX их элементный состав представлен алюминием и азотом. Это позволяет сделать вывод, что эти структурные элементы состоят из нитрида алюминия.

Они возникают, вероятно, по механизму «испарения – конденсации», который реализуется следующим образом. В процессе горения происходит активное испарение алюминия (упругость паров Al, при горении в данной температурной области, достаточно высока и составляет от 245 Па до $164 \cdot 10^2$ Па [188]). При этом пары алюминия в поровом пространстве порошковой засыпки ПАП-2 взаимодействуют с атомами азота, которые являются газовым компонентом – продуктом частичной десорбции N_2 с поверхности чешуйчатых алюминиевых частиц. В результате указанного газофазного взаимодействия происходит синтез паров AlN, которые конденсируются в объеме спека в виде нитевидных кристаллов и тонких волокон при его охлаждении. Данный механизм совпадает с механизмом роста таких структурных элементов, описанным в работах [27, 226].

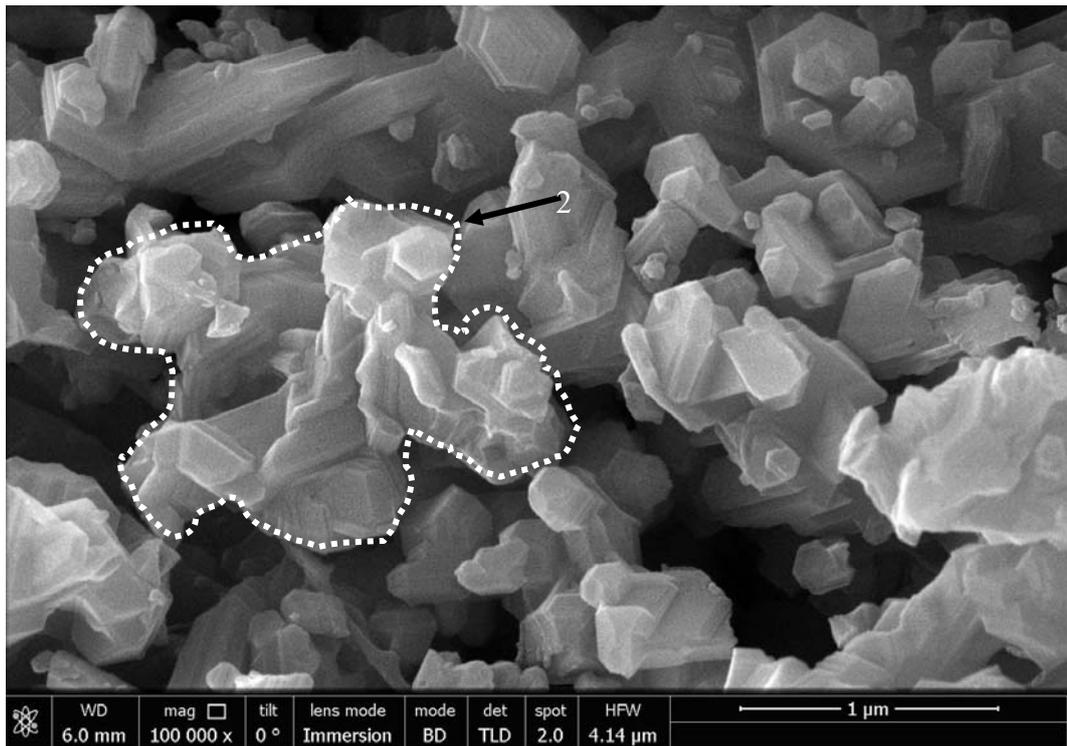
a



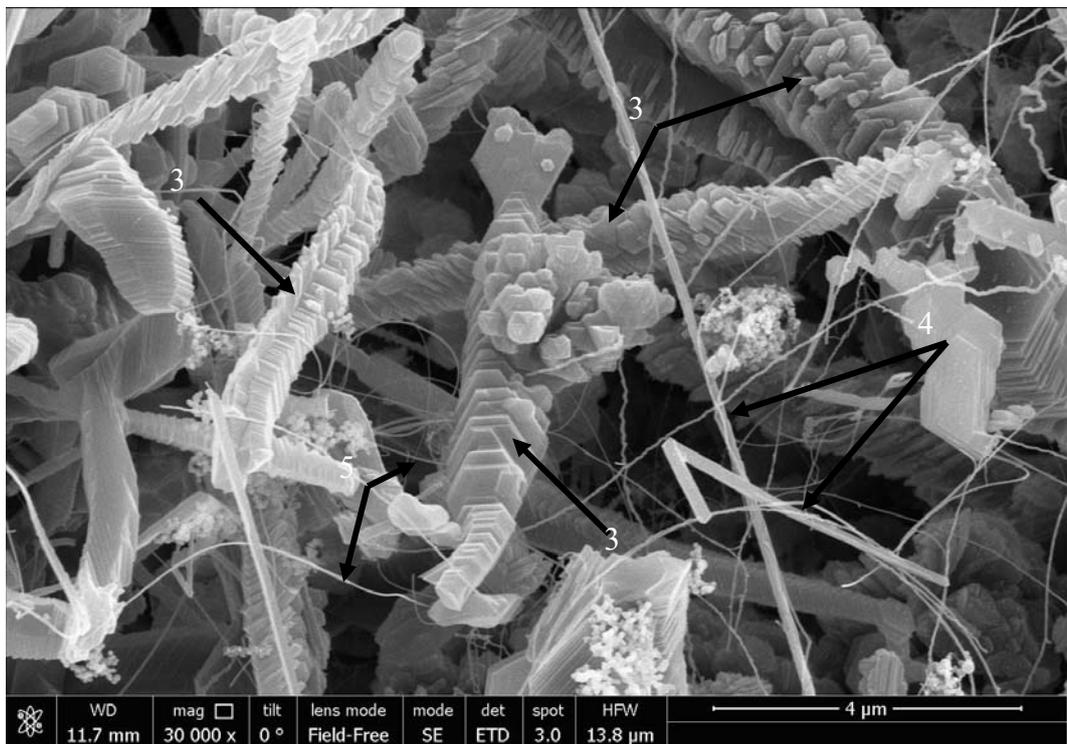
b



B



Г



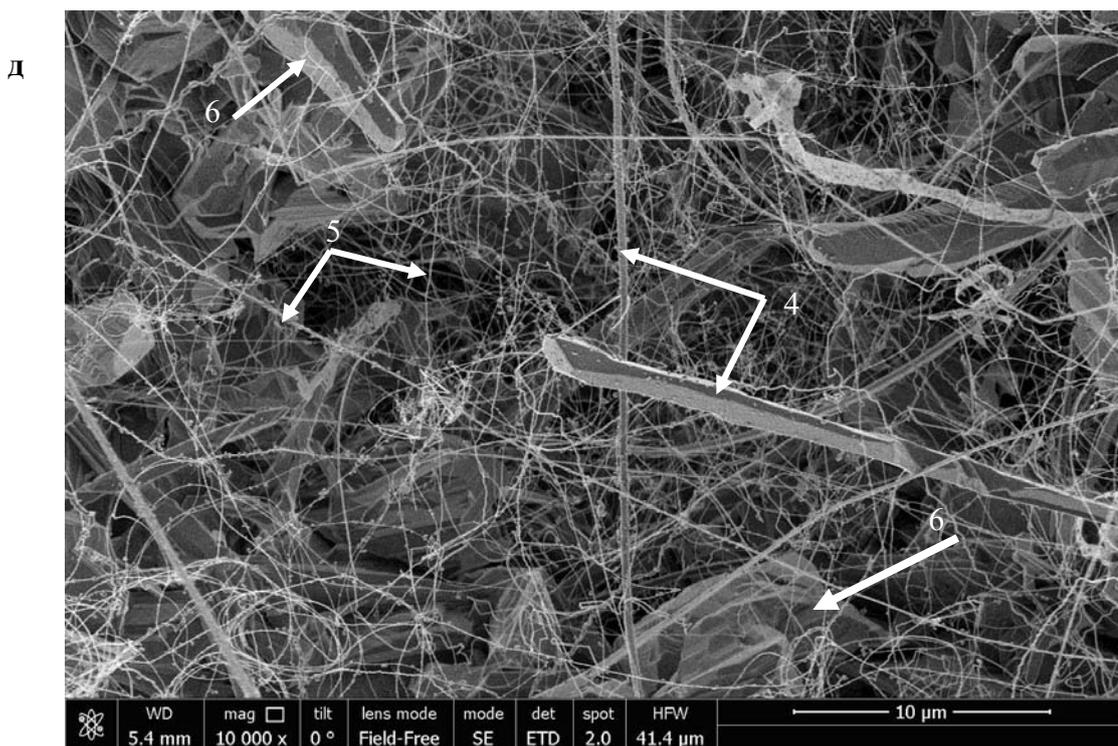
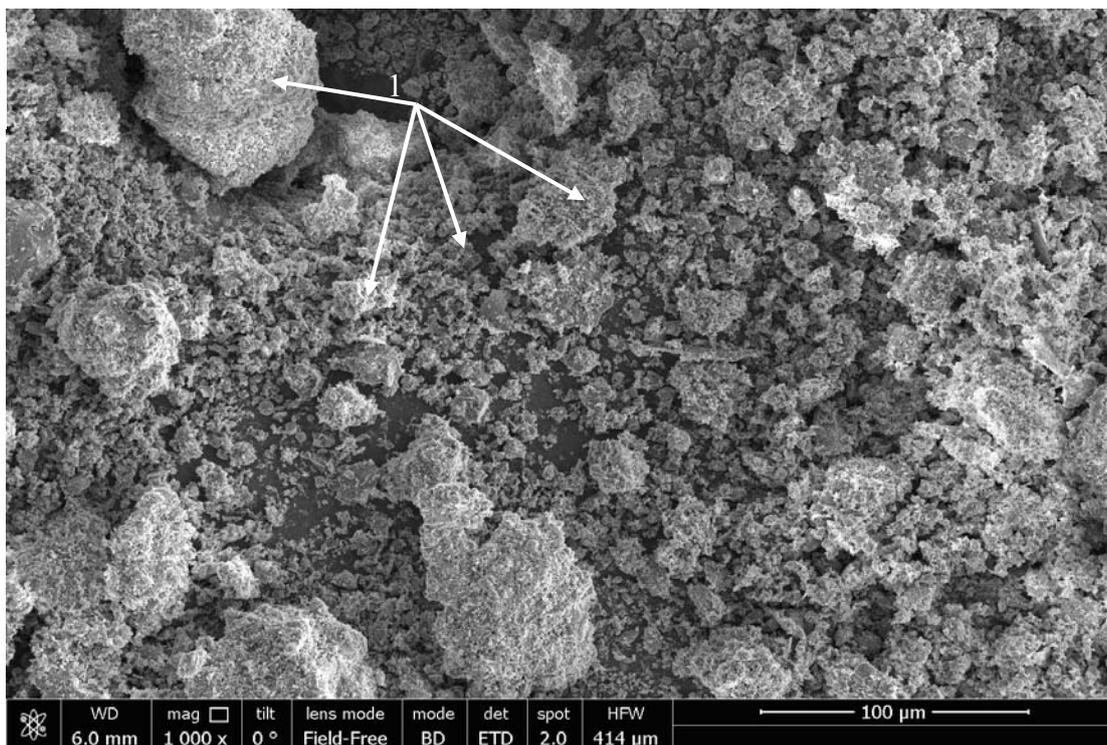


Рисунок 5.13. Структура спека, полученного в результате горения порошка ПАП-2 на воздухе. а) общий вид спека, длина масштабной линии - 500 мкм, б) вид полиэдрических частиц в составе сростков – 1, выделенных штрих-линией, длина масштабной линии - 500 нм, в) вид пластинчатых частиц в составе изометричного морфологического объекта – 2, выделенного штрих-линией, длина масштабной линии - 1 мкм, г) вид пластинчатых частиц в составе столбчатых морфологических объектов - 3, 4 – нитевидные кристаллы, 5 – тонкие волокна, длина масштабной линии - 4 мкм, д) 4 – нитевидные кристаллы, 5 – тонкие волокна, 6– пластинчатые частицы, длина масштабной линии - 10 мкм.

а



б

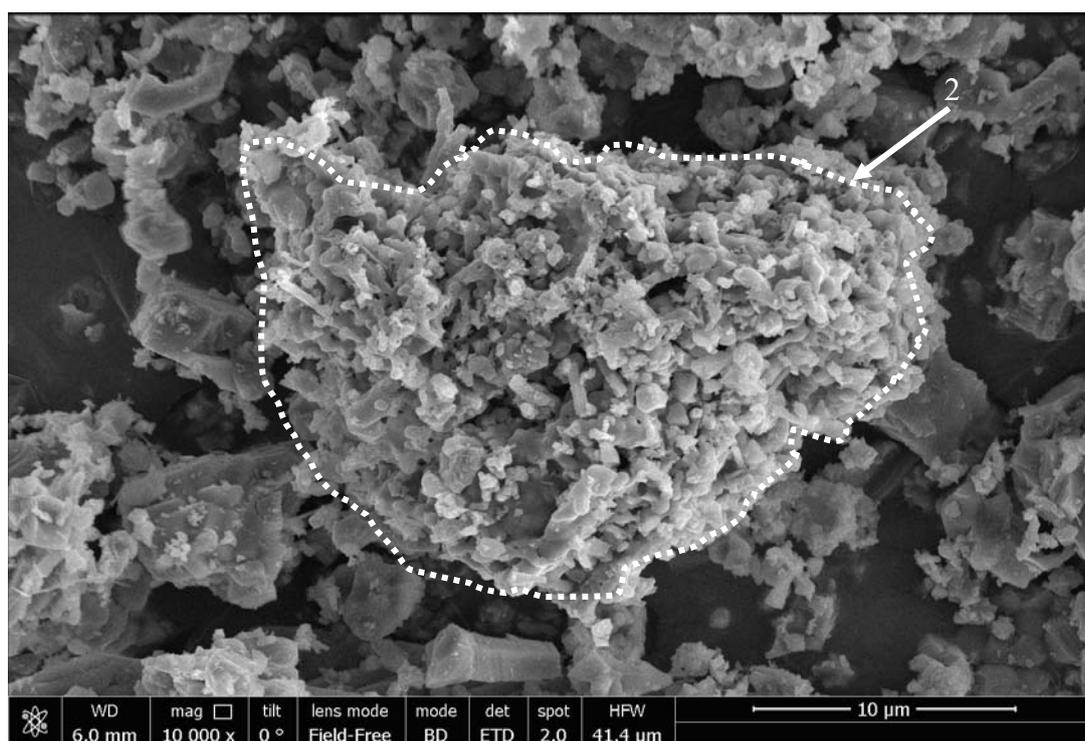


Рисунок 5.14. Вид частиц порошка, полученного в результате измельчения спека – продукта горения на воздухе порошка ПАП-2. а) 1 – пористые агломераты (общий вид), длина масштабной линии - 100 мкм; б) структура пористого агломерата - 2, выделенного штрих-линией, длина масштабной линии - 10 мкм.

Изучение структуры частиц спека после его измельчения в планетарной мельнице.

В результате измельчения спека был получен порошок, состоящий из пористых агломератов (1) (рисунок 5.14 а). Их размеры укладываются преимущественно в интервал 5 – 100 мкм. Они формируются из наноразмерных частиц, которые являются продуктом измельчения морфологических объектов, входящих в состав спека. Между такими частицами наноразмерного диапазона действуют дисперсионные силы, что определяет достаточно высокую прочность образующихся агломератов. Пористая структура агломерата показана на рисунке 5.14 б.

Следует отметить, что сохранение в составе спека определенной доли неокисленного алюминия (таблица 5.3) позволяет проводить прессование полученного порошка без использования временной органической связки благодаря пластичности металлической составляющей. При этом в процессе измельчения спека происходит намазывание алюминия на поверхность агломератов.

Физико-механические свойства, термостойкость и особенности структуры спеченной керамики.

Полученная керамика характеризуется сочетанием значительной пористости (П) и относительной объемной усадки ($\Delta V/V_0$, %) (таблица 5.4), что является особенностью спекания наноразмерных порошковых систем.

Также она имеет достаточно большую прочность для высокопористого материала.

Таблица 5.4 - Физико-механические свойства разработанной алюмооксидной керамики					
ρ , г/см ³	П общая, %	П открытая, %	П закрытая, %	$\Delta V/V_0$, %	$\sigma_{изг}$, МПа
2,45	39	30	9	40	50-60

Таблица 5.5 – Физико-механические свойства и характеристики термостойкости разработанной алюмооксидной керамики				
ρ , г/см ³	Поткр., %	$\sigma_{изг.}$, МПа	K_{1c}^T / K_{1c} отн. ед.	$(1 - K_{1c}^T / K_{1c}) \cdot 100$, %
2,45	30	50-60	2,0/2,2	10

Таблица 5.5 (продолжение)				
$\sigma_{изг. ср.}$, МПа	σ_n , МПа	σ_n^T , МПа	$\sigma_n^T / \sigma_{изг. ср.}$ отн. ед.	σ_n / σ_n^T отн. ед.
55	50	43	0,78	1,16

Оценка ее термостойкости после термоцикла (нагрев при 850 °С – охлаждение воздушной струей – 18 °С, подаваемой под давлением 5 атм) (таблица 5.5) с применением новых характеристик (раздел 5.1), показывает значительное сопротивление структуры материала разрушению при воздействии термических напряжений (достигается малая потеря трещиностойкости после термоудара – 10%, малая чувствительность структуры к дефектам, образовавшимся у вершины надреза в результате термоудара (0,78 отн. ед.), и невысокая степень их накопления у вершины надреза вследствие воздействия термических напряжений (1,16 отн. ед.).

Данные параметры сопоставимы с полученными характеристиками термостойкости для пористой керамики, технология которой описана в разделе 5.2.

Причина повышенной термостойкости обоих материалов, как указывалось ранее в разделе 5.2, связана с возможностью быстрого устранения температурного градиента на элементах их структуры микронного сечения.

Фазовый состав усредненной порошковой пробы, полученной измельчением спеченного образца, представлен следующими кристаллическими фазами (% об): $\alpha - Al_2O_3$ (97), $Al_2O_3 \cdot 3 H_2O$ – гиббсит

(2,5), Al (0,5). Размер ОКР этих фаз составлял: 100 нм, 24 нм и 42 нм – соответственно.

Данный фазовый состав свидетельствует о полном термическом разложении в процессе спекания нитридной и оксинитридной фаз, присутствующих в исходном порошке (таблица 5.4), и синтезе α – Al₂O₃.

Образование гиббсита происходит, по-видимому, благодаря чрезвычайно высокой активности развитого порового пространства материала по отношению к влаге атмосферного воздуха на стадии охлаждения после спекания. Можно полагать также, что наличие следов алюминия в спеченной керамике наблюдается вследствие защитного действия оксидной фазы, препятствующей диффузии атомов кислорода.

Механизм формирования пористой структуры в алюмооксидной керамике.

Установлено, что пористая структура материала формируется в результате «зонального уплотнения» при спекании используемой высокодисперсной, наноразмерной порошковой системы (рисунок 5.15).

Агломераты (1), состоящие из наноразмерных частиц (2), можно рассматривать как зоны, внутри которых плотность превышает локальную плотность межагломератных границ (3). Между наноразмерными частицами имеются поры (4) (так называемые внутриагломератные поры), размер которых сопоставим с размером наночастиц (рисунок 5.15 а).

В процессе спекания происходит усадка, сопровождающаяся сжатием агломератов (рисунок 5.15 б). В данном случае агломераты - это зоны, в объеме которых происходит преимущественное уплотнение вследствие усадки (отсюда происхождение термина – «зональное уплотнение»).

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

В этом случае происходит захват в состав зерен (6) внутриагломератных пор, которые становятся внутризеренными порами (7). Далее, в результате миграции межзеренных границ (8), вследствие собирательной рекристаллизации, происходит перераспределение количества пор, содержащихся внутри зерен. Кроме того, при длительной изотермической выдержке следует ожидать их коалисценции.

Отметим, что система межагломератных пор в образце формирует его открытое поровое пространство, а внутризеренные поры являются закрытыми.

Описанный выше механизм спекания подтверждается данными растровой электронной микроскопии (рисунок 5.16).

Из полученных данных видно, что характерный размер агломератов в спеченном материале составляет 7 – 10 мкм (рисунок 5.16 а), размер зерен (2) в составе агломератов - 0,5 – 1,5 мкм, а внутризеренные поры (4) являются наноразмерными (100 – 200 нм) (рисунок 5.16 б).

Анализ поверхности излома алюмооксидного образца свидетельствует о преимущественном его разрушении путем распространения трещины по межзеренным и межагломератным границам (рисунок 5.16 а, б). Наблюдается также разрушение сколом отдельных зерен, при этом происходит «вскрытие» внутризеренных наноразмерных пор (4).

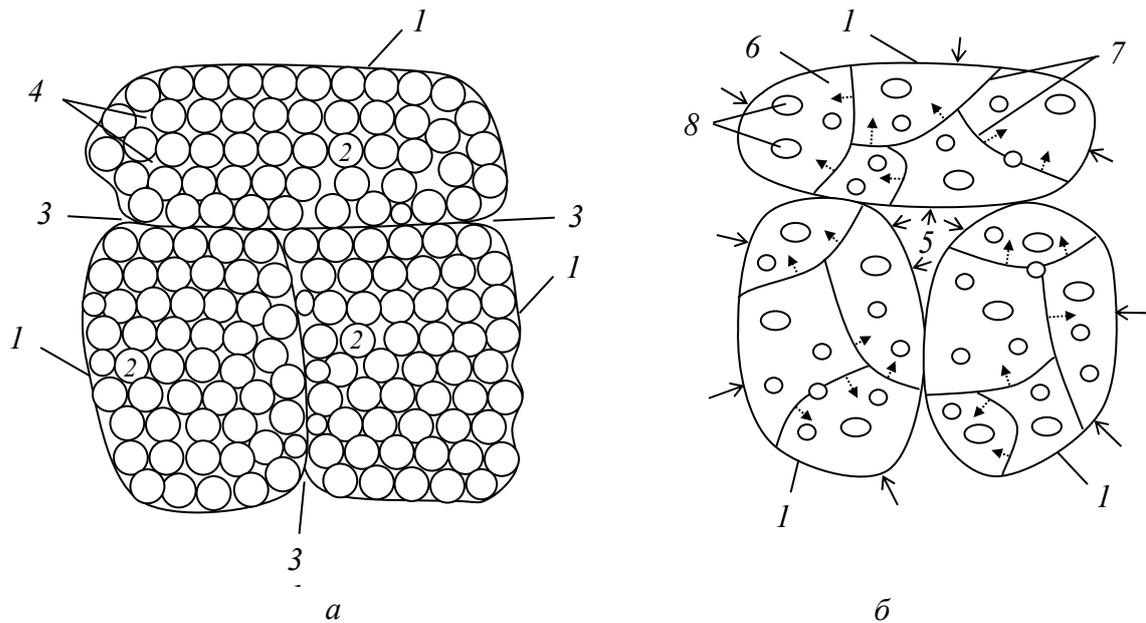


Рисунок 5.15 Схематическое изображение процесса «зонального уплотнения» при спекании порошковой заготовки из наноразмерных частиц: а) – структура сырца, б) – структура спеченного материала.

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

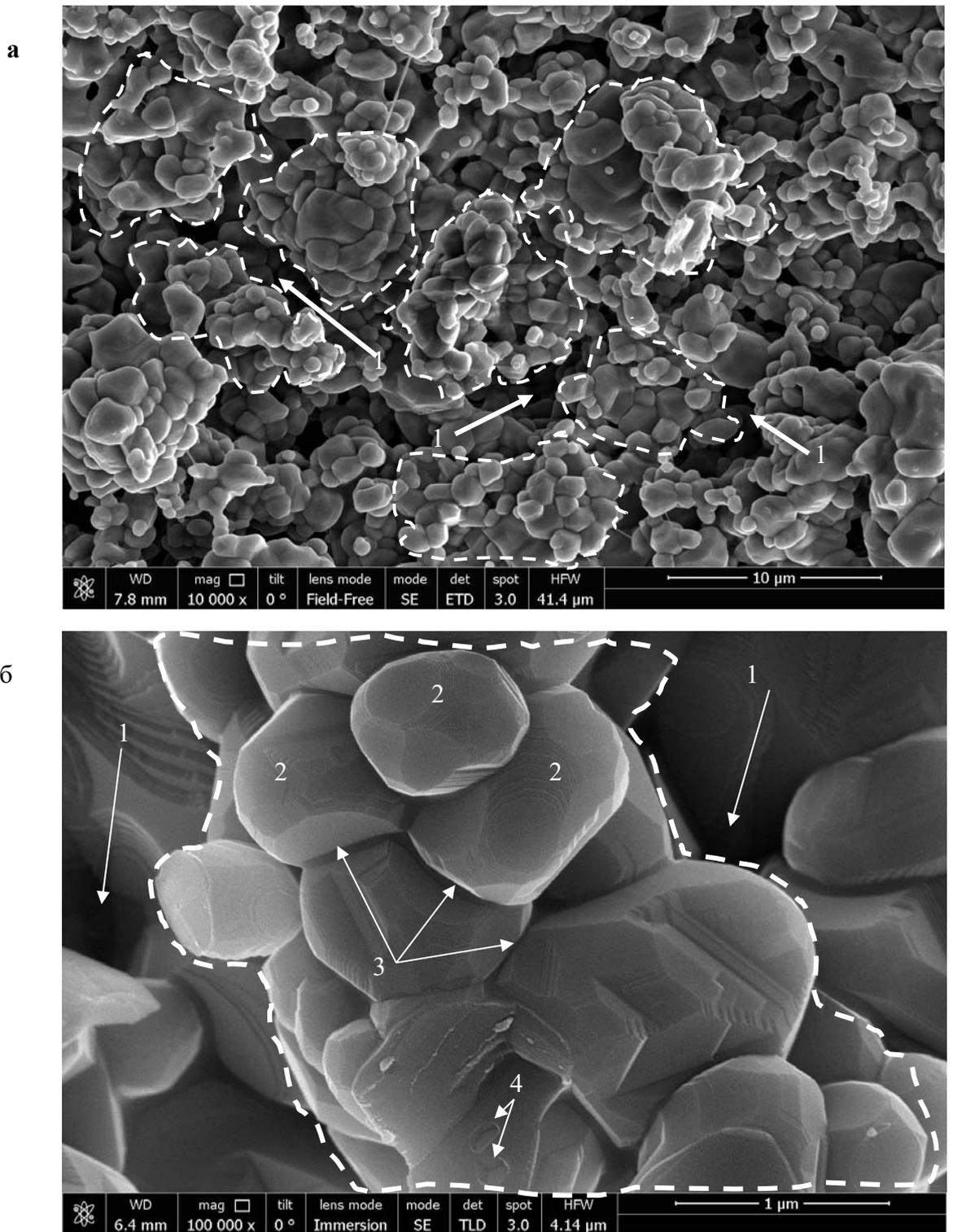


Рисунок 5.16. Вид поверхности излома спеченной алюмооксидной керамики. а) общий вид структуры материала (штрих-линией выделены агломераты), 1 – межагломератные поры, длина масштабной линии - 10 мкм; б) структура агломерата, выделенного штрих-линией, 1- межагломератные поры, 2 – зерна в составе агломерата, 3 – межзеренные границы, 4 – внутризеренные поры, длина масштабной линии -1 мкм.

5.4 Технология ультралегковесной высокопористой теплоизоляции на основе Al_2O_3 с использованием фильтрационного горения

Некоторые аспекты данной технологии рассмотрены нами в работах [266, 271, 272].

Для получения ультралегковесной теплоизоляции на основе Al_2O_3 использовали дискретные каолиновые волокна (ГОСТ 23619-79), из которых приготавливали водную суспензию. В нее при непрерывном перемешивании вводили алюминиевую пудру ($V=10 - 30\%$ об) ПАП-2, частицы которой лишены стеаринового покрытия за счет предварительной термообработки на воздухе (продукт КП).

Из полученной смеси откачивали жидкость путем вакуумной фильтрации и высушивали полученную заготовку на воздухе. Затем ее нагревали на воздухе до температуры $500-550$ °С, при которой инициировалось ФГ (время горения $3 - 5$ минут, максимальная яркостная температура 1500 °С).

После завершения ФГ нагрев продолжали до температуры 1500 °С (изотермическая выдержка – 1 час), при которой происходило полное окисление алюминия и образование $\alpha - Al_2O_3$.

Установлено, что в структуре рассматриваемого материала связывание каолиновых волокон (1) достигается путем их перекрытия пластинчатыми Al_2O_3 – частицами (2) и Al_2O_3 – каплеподобными частицами (3) в результате припекания по областям контакта (рисунок 5.17).

Следует отметить, что формирование частиц (3) происходит на стадии ФГ: агломераты из наноразмерных частиц пылевидной фракции, содержащейся в составе пудры ПАП-2, при перегреве выше температуры плавления алюминия образуют «сидячие» капли с характерной формой из-за ограниченного смачивания поверхности каолиновых волокон.

Такой механизм связывания каолиновых волокон в объеме образцов подтверждается при рассмотрении их поверхности излома после механических испытаний (рисунок 5.18).

Полученный материал относится к классу ультралегковесной теплоизоляции с плотностью (0,25 – 0,5 г/см³) (таблица 5.6).

Установлено, что изготовленная теплоизоляция разрушается путем смятия.

При этом напряжения, соответствующие начальному моменту смятия образцов при воздействии сжимающей нагрузки, возрастают с увеличением (V,%) в смеси с каолиновыми волокнами, поскольку в этом случае также наблюдается эффект армирования структуры пластинчатыми алюмооксидными частицами (аналогично материалу, технология которого описана в предыдущем разделе 5.2).

Таблица 5.6 - Зависимость физико-механических свойств теплоизоляции от объемной доли (V,%) алюминиевой пудры в смеси с каолиновыми волокнами

№	V, %об.	ρ , г/см ³	П общ, %	σ смятия, МПа
1	10	0,25	93	0,1
2	20	0,4	90	0,12
3	30	0,5	88	0,15

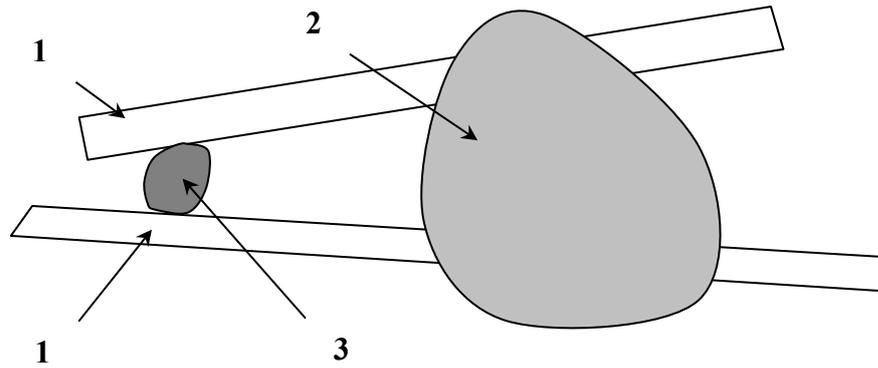


Рисунок 5.17. Схематическое представление связывания каолиновых волокон в объеме образца теплоизоляции. 1 – каолиновые волокна; 2 – пластинчатая алюмооксидная частица; 3 – алюмооксидная каплеподобная частица.

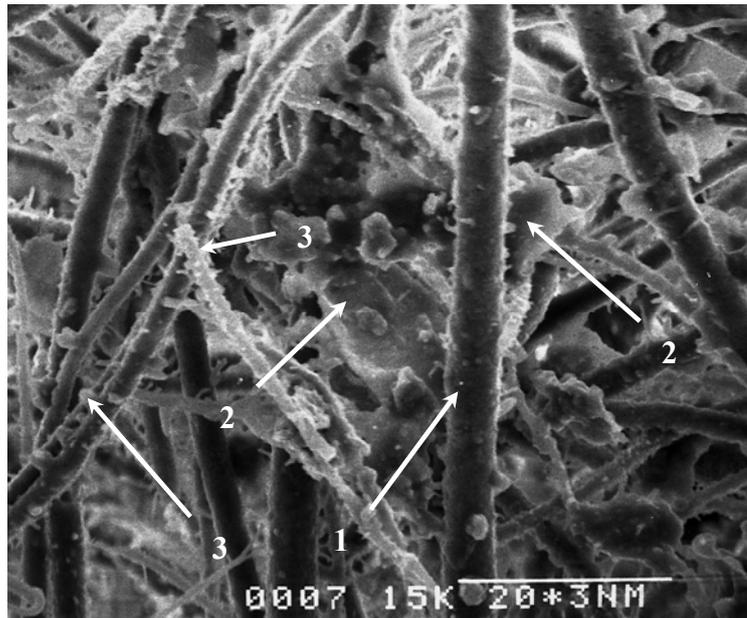


Рисунок 5.18. Вид поверхности излома ультралегковесной теплоизоляции. 1 – каолиновые волокна; 2 – алюмооксидные пластинчатые частицы, перекрывающие волокна; 3 – алюмооксидные каплеподобные частицы, перекрывающие волокна (длина масштабной линии – 20 мкм).

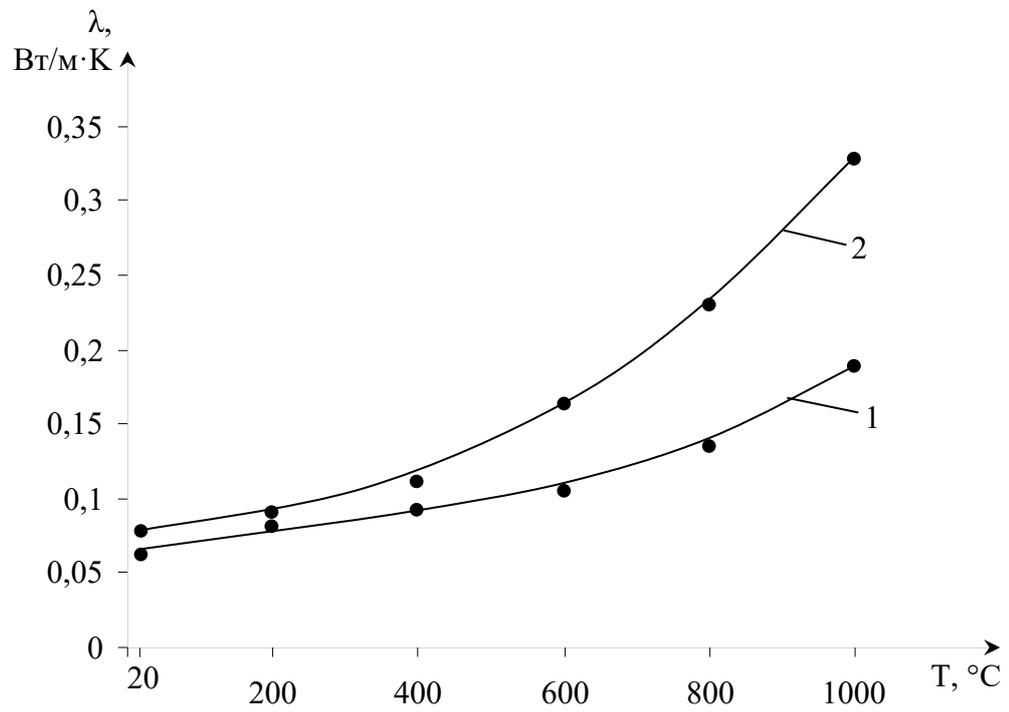


Рисунок 5.19. Зависимость эффективного коэффициента теплопроводности от температуры.

- 1 – разработанный материал ($V_{\text{ПАП-2}} = 20$ об %),
2 – корундовый ультралегковесный материал «Valox – 1750»

Разработанная ультралегковесная теплоизоляция демонстрирует относительно невысокую теплопроводность (0,06 – 0,17 Вт/м·°К) в температурном интервале от 20 °С до 1000 °С (рисунок 5.19), что можно объяснить экранирующим действием пластинчатых Al_2O_3 – частиц, расположенных нормально по отношению к тепловому потоку.

Выводы по главе 5

1. Разработка новых технологических подходов, позволяющих получать высокопористые керамические материалы, является насущной задачей. Это связано с большой востребованностью таких материалов в технике в качестве высокотемпературной теплоизоляции или теплозащиты, термостойкого огнеприпаса, фильтров для жидких и газовых сред, носителей катализаторов и мембран.

2. Спецификой керамики, как конструкционного огнеупорного материала, является хрупкий характер ее разрушения и повышенная чувствительность к микронным и субмикронным концентраторам напряжений. При этом малое значение коэффициента теплопроводности, свойственное оксидной керамике (на порядок меньшее, чем для металлов), определяет ее невысокую стойкость к термическому удару, то есть способность сопротивляться разрушению при воздействии термических напряжений вследствие продолжительного действия значительного температурного градиента от поверхности керамического изделия внутрь его объема при высокоскоростном нагреве и охлаждении.

3. В настоящее время отсутствует единая методика определения термостойкости керамики, как конструкционного материала, на опытных образцах, позволяющая устанавливать связь данного свойства со способностью ее структуры сопротивляться инициированию и развитию термических трещин. В связи с этим, разработка такой методики с привлечением параметров трещиностойкости, позволяющих характеризовать

устойчивость структуры керамики к разрушению при термоударе, является актуальной.

4. Разработана новая методика оценки термостойкости на призматических образцах с надрезом – специально созданным концентратором напряжений. В соответствии с предложенной методикой термонапряженное состояние создавали путем подачи направленной струи хладагента (воздуха или воды) в вершину надреза образца, нагретого до заданной температуры.

5. Разработано устройство, выполненное из жаростойкого сплава, позволяющее фиксировать надрезанный образец для проведения испытания на термоудар, а также изготовлена и смонтирована лабораторная установка для термоциклирования данного образца (установка ЛТ-1).

6. Согласно разработанной методике оценки термостойкости керамики предложены новые характеристики, определяющие ее стойкость к действующим термическим напряжениям: $(1 - K_{IC}^T / K_{IC}) \cdot 100\%$ - относительная потеря трещиностойкости после термоудара, σ_n^T / σ - нечувствительность (относительные единицы) структуры материала к дефектам, образовавшимся у вершины надреза в результате термоудара, σ_n / σ_n^T - степень накопления (относительные единицы) дефектов у вершины надреза в результате термоудара (где K_{IC} и K_{IC}^T - критические коэффициенты интенсивности напряжений образцов до и после термоудара соответственно, σ - предел прочности при изгибе ненадрезанного (гладкого) образца, σ_n - предел прочности при изгибе образца с надрезом, σ_n^T - предел прочности при изгибе образца с надрезом после термоудара).

Предложенные характеристики позволяют давать (с привлечением параметров трещиностойкости) количественную оценку сопротивления структуры термонагруженного материала иницированию разрушения - при

их определении после первого термоцикла, и развитию разрушения - после заданного числа термоциклов.

7. На основании предложенной модели армирования пористого алюмооксидного материала чешуйчатыми частицами ПАП-2, разработан технологический подход, позволяющий получать керамику, сочетающую высокую пористость, прочность и термостойкость (открытая пористость 38 – 50 %, плотность 1,9 – 2,3 г/см³, прочность при изгибе 10 – 50 МПа). Данный технологический подход реализуется путем ФГ порошковой заготовки из композитной смеси – ПАП-2 (30 – 70% об) – сферолиты технического глинозема с последующим ее спеканием на воздухе при 1500 °С.

8. Разработан технологический подход, позволяющий получать пористую алюмооксидную керамику с использованием эффекта «зонального уплотнения» при спекании порошковых заготовок из высокодисперсных продуктов сгорания на воздухе чешуйчатых частиц алюминиевого порошка ПАП-2 (плотность материала - 2,45 г/см³, общая пористость - 39%, открытая пористость – 30%, закрытая пористость – 9%, прочность при изгибе – 50 – 60 МПа).

Установлено, что формирование пористой структуры в спеченном алюмооксидном материале реализуется по механизму локального отрыва по границам агломератов с образованием открытых межагломератных пор, а также вследствие возникновения системы закрытых внутризеренных пор.

9. Разработан технологический подход, позволяющий изготавливать ультралегковесную теплоизоляцию (с плотностью 0,25 – 0,5 г/см³ и пористостью 88 – 93%) путем ФГ порошковой заготовки из композитной смеси – ПАП-2 (10 – 30% об) – каолиновые волокна с последующим ее спеканием на воздухе при 1500 °С.

Напряжение смятия при сжатии теплоизоляции составляло 0,1 – 0,15 МПа, эффективный коэффициент теплопроводности в температурном интервале 20 – 1000 °С – 0,06 – 0,17 Вт/м·К.

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

Способы получения таких материалов запатентованы автором (патенты РФ № 2632346, № 2649632, 2583966).

На основании предварительных экспериментов было показано, что для повышения уровня физико-механических свойств разрабатываемого материала необходимо применить новые технологические подходы, обеспечивающие его армирование дисперсными частицами или волокнами.

В рамках данной работы для упрочнения материала дисперсными частицами использовали две технологические схемы, согласно которым проводили спекание порошковых изделий из ПАП-2 в вакууме по твердофазному или жидкофазному механизмам.

В основе первой технологической схемы (раздел 6.1) лежит предварительная термообработка в вакууме порошка ПАП-2, частицы которого содержат оксидные пленки, замещающие стеариновое покрытие (порошковый продукт КП).

В этом случае, благодаря эффекту «сфероидизации» оксидных пленок на поверхности чешуйчатых алюминиевых частиц формируются дисперсные алюмооксидные включения (рисунок 3.14), относящиеся к наноразмерному диапазону (раздел 3.3).

При этом также происходило термическое разложение гидратных оболочек на поверхности этих частиц, что способствовало очищению (то есть, имело место создание ювенильных поверхностей) и наиболее прочному их связыванию по сопрягаемым плоскостям в сырце при прессовании.

В результате, после вакуумного спекания полученных порошковых заготовок (по твердофазному механизму), в их объеме наблюдали создание нанослоистой дисперсно-упрочненной структуры, способной эффективно тормозить движение дислокаций.

Для реализации второй технологической схемы (раздел 6.2) использовали ПАП-2 (продукт промышленной поставки – п.п.п.), частицы которого содержат стеариновое покрытие.

В ее основе лежит предварительная термообработка порошковой заготовки (прессовки из п.п.п.) при заданной температуре в вакууме, обеспечивающей термическое разложение стеарина в ее объеме с образованием углеродного остатка в поверхностном слое чешуйчатых алюминиевых частиц и последующий синтез наночастиц карбида алюминия.

В этом случае атомы углерода приведены в плотный контакт с поверхностью алюминиевых частиц, что обеспечивалось предварительным ударно-истирающим воздействием помольных тел на эти частицы при измельчении порошка ПАП-2 с добавкой стеарина в шаровой мельнице на стадии его получения.

В этих условиях в процессе предварительной термообработки данной порошковой заготовки фиксировали образование жидкой фазы эвтектического состава Al-Al₄C₃.

Существование такой эвтектики подтверждается данными научно-технической литературы [227] (рисунок 6.1) из которых следует, что данный расплав эвтектического состава возникает при значительном превалировании алюминия над его карбидом при температуре, близкой к температуре плавления алюминия.

При охлаждении спекаемых образцов ниже температуры эвтектики происходила кристаллизация ее компонентов (выделение кристаллов Al и Al₄C₃). Закристаллизованная фаза Al₄C₃ в структуре образца в виде игольчатых кристаллов показана на рисунке 6.17.

Следует отметить, что благодаря возникновению данного эвтектического расплава достигалось жидкофазное сращивание чешуйчатых алюминиевых частиц в объеме образцов с образованием плотной алюминиевой матрицы. При этом выделяющиеся из расплава эвтектики игольчатые кристаллы

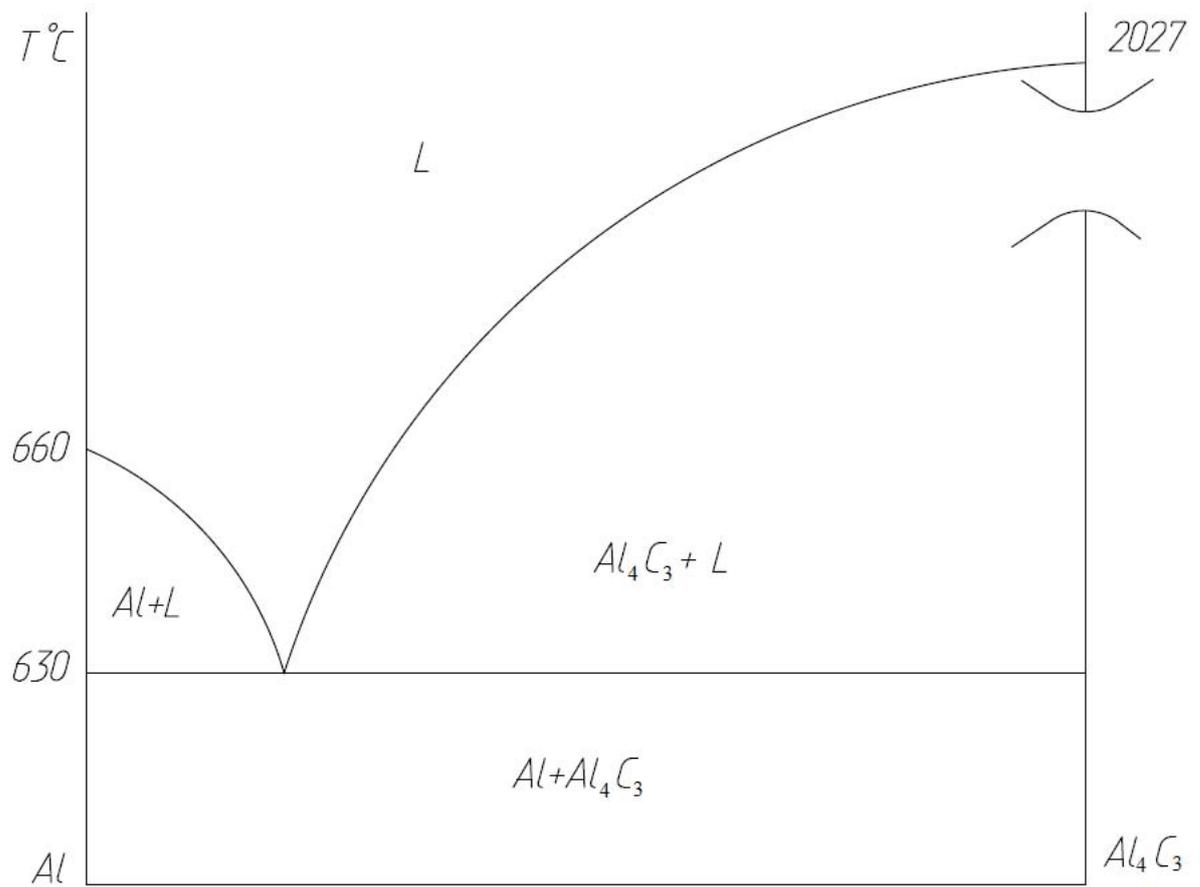


Рисунок 6.1 - Диаграмма состояния Al-Al₄C₃ [227]

Al_4C_3 являются наноразмерными и обеспечивают торможение дислокаций при нагружении.

В процессе дальнейшего исследования наличие указанной эвтектики подтверждали методами ДТА, ЛРСА и РФА (раздел 6.2).

Для получения волоконно-армированного материала (раздел 6.3) в матричный порошок ПАП-2 в качестве волокна вводили стальной трос диаметром 1 мм (скрученный из проволок диаметром 0,1 мм) из которого предварительно, путем плетения, изготавливали сетки с размерами ячеек – 5 мм.

В данном случае создавали композиционный материал Al-Al₂O₃ (матрица) – сталь (волокно), в котором матрица, сформированная из чешуйчатых частиц, имеет слоистую структуру. Спекание такого материала проводили на воздухе, подбирая такие температурно-временные параметры, при которых обеспечивалось формирование оксидного типа связи между алюминиевой матрицей и стальным волокном.

6.1 Особенности изготовления и физико-механические свойства дисперсно-упрочненного композиционного материала в системе Al-Al₂O₃, полученного путем твердофазного спекания в вакууме порошковых заготовок из ПАП-2

В рамках данного технологического подхода разработан экономичный способ изготовления дисперсно-упрочненного, жаропрочного КМ в системе Al-Al₂O₃ при незначительном содержании (3,8 % масс) упрочняющей алюмооксидной фазы.

При этом проводили сравнение свойств разработанного материала с материалом САП-1 (содержание Al₂O₃ – 7,5% масс), получение которого производится по сложной, многостадийной технологии [27].

В качестве исходного сырья использовали гранулированный порошок, полученный в результате термообработки ПАП-2 (порошковый продукт КП) в вакууме (650 °С, 1 час) (раздел 3.3, рисунок 3.13). В этом случае образование гранул-агломератов обеспечивалось за счет эффекта «зонального уплотнения» при нагреве в вакууме высокодисперсной порошковой системы.

После указанной термообработки на поверхности алюминиевых чешуйчатых частиц формировались алюмооксидные включения наноразмерного диапазона (рисунок 3.14). Механизм формирования таких наноразмерных включений рассмотрен в разделе 3.3.

Образцы получали прессованием гранулированного порошка под давлением 700 МПа, затем проводили их спекание в вакууме (кроме того, для сравнения, спекание образцов проводили также на воздухе) (таблица 6.1).

Отметим, что в результате реализации последовательности описанных технологических операций достигалось изготовление образцов с равномерным распределением наноразмерных алюмооксидных включений в их объеме.

Установлено, что максимальная прочность достигается при температуре спекания 600 °С (1 ч) как на воздухе, так и в вакууме. Это связано со значительной интенсивностью диффузии при данной температуре.

При этом следует отметить, что особенностью спекания порошковых заготовок на воздухе при температуре 650 °С является инициирование оксидирования в режиме тления, приводящее к синтезу мелкокристаллической алюмооксидной фазы в объеме заготовок. Ее синтез сопровождается некоторым приращением объема, что приводит к «разрыхлению» структуры образцов. Этим объясняется падение прочности и плотности образцов после спекания при данной температуре.

В результате спекания в вакууме при 650 °С также наблюдается тенденция к снижению прочности образцов, что связано с «огрублением» структуры в результате рекристаллизационного роста алюмооксидных зерен.

Замечено также, что параметр σ_v для спеченного материала в вакууме при 600 °С несколько превышает этот показатель для спеченного материала на воздухе при той же температуре. Данный факт объясняется, по-видимому, некоторым поверхностным окислением образца, протекающим при спекании на воздухе, что приводит к образованию в тонком слое алюмооксидных кристаллов – концентраторов напряжений.

Однако, подобного различия для параметров - $\sigma_{изг}$ не наблюдалось, вероятно, в силу малой толщины образующегося оксидного скин-слоя и

Таблица 6.1 - Зависимость плотности и прочности образцов от режима спекания								
Режим спекания	Воздух, 1 ч				Вакуум, 1 ч			
	500°C	550°C	600°C	650°C	500°C	550°C	600°C	650°C
Свойства								
Плотность, ρ г/см ³	2,49	2,51	2,54	2,48	2,49	2,51	2,54	2,54
Предел прочности при изгибе $\sigma_{изг}$, МПа	200	280	320	250	200	280	320	300
Предел прочности при растяжении σ_v , МПа	80	100	150	120	80	100	200	180

Таблица 6.2 - Зависимость прочностных характеристик материалов от температуры

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

* - температура испытания на воздухе.

возможности релаксации напряжений, возникающих от концентраторов в скин-слое при изгибе.

Образцы, спеченные в вакууме (600 °C, 1 ч), испытывали на растяжение в температурном интервале (20 °C – 600 °C, воздушная среда), сравнивая полученные прочностные характеристики с характеристиками для жаропрочного порошкового материала САП – 1 (таблица 6.2).

Из полученных результатов видно, что с увеличением температуры испытания наблюдается снижение параметра σ_B , как для образцов САП – 1, так и для образцов разработанного материала. В этом случае, вероятно, для обоих материалов с повышением температуры снижается эффект упрочнения матрицы наноразмерными алюмооксидными включениями в связи с нарастанием поперечной подвижности дислокаций (деформационное упрочнение, обусловленное возможностью торможения дислокаций, постепенно уменьшается).

Следует также отметить, что прочность САП – 1 при комнатной температуре (20 °С) выше, чем для разработанного материала вследствие высокой степени нагартовки алюминиевой матрицы САП – 1. Однако, с повышением температуры испытания происходит отжиг алюминиевой матрицы и показатели σ_B обоих материалов выравниваются (в пределах статистической погрешности определения данного свойства).

При этом при нагреве до 500 °С σ_B разработанного материала превышает данный показатель для САП – 1, а при 600 °С для разработанного материала сохраняется достаточно высокая прочность – 50 МПа (для САП – 1 значение σ_B при 600 °С не приводится).

Это можно объяснить более эффективным торможением дислокаций наноразмерными включениями γ Al_2O_3 в пределах ограниченного объема нанослоев в структуре разработанного материала. При этом для преодоления дислокациями границ между нанослоями требуется дополнительное приращение нагрузки, обеспечивающей их перемещение в полосах скольжения.

Зафиксировано также, что увеличение температуры испытания приводит к повышению характеристики $\sigma_{0,2} / \sigma_B$ и снижению относительного удлинения (δ , %) для обоих материалов, что обусловлено уменьшением пластичности из-за повышенной концентрации дислокаций перед барьерами (включениями γ Al_2O_3 , границами зерен и нанослоев). В результате, феноменологически, при повышении температуры более 300 °С имеет место квази-хрупкое разрушение.

На рисунке 6.2 показаны диаграммы деформирования при растяжении образцов разработанного материала при комнатной температуре (кривая 1) и при температуре 600 °С (кривая 2).

Видно, что на кривой 1 достаточно протяженным является линейный участок oa, характеризующий упругое сопротивление материала деформированию. Затем следует непродолжительная стадия (участок ab) деформационного упрочнения, отличающаяся параболическим изменением действующих напряжений с увеличением деформации.

Можно полагать, что при завершении этой стадии (точка b) происходит скопление критического количества головных дислокаций перед барьером – границей между нанослоями. При этом происходит слияние экстраплоскостей

дислокаций с образованием зародышевой трещины, раскрытие которой приводит к разрушению.

Для кривой 2 характерно существенное снижение протяженности участка линейного деформирования (ос) и деформационного упрочнения (cd) по сравнению с кривой 1. Это обусловлено развитием интенсивного поперечного скольжения дислокаций при температуре 600 °С, объединение которых в зародышевую трещину происходит при значительно более низком напряжении, чем при комнатной температуре.

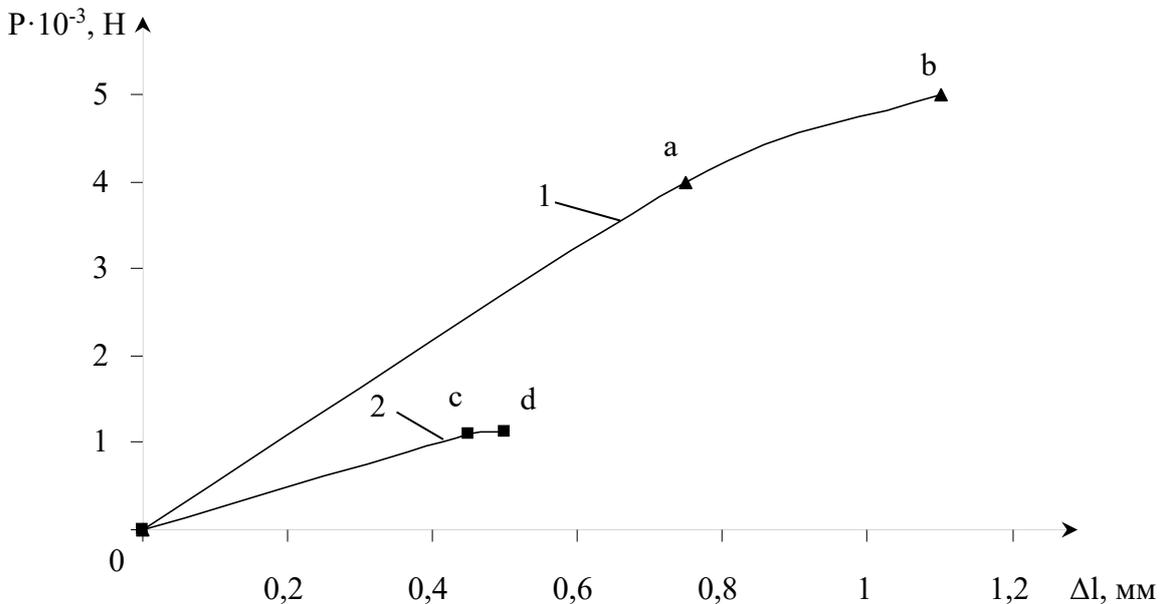


Рисунок 6.2. Вид диаграмм деформирования при одноосном растяжении в координатах: P (нагрузка) – Δl (удлинение), кривая 1 – при комнатной температуре, кривая 2 – при температуре 600 °С (остальные обозначения см. по тексту).

6.2 Особенности изготовления и физико-механические свойства дисперсно-упрочненного композиционного материала в системе Al-Al₂O₃, полученного при жидкофазном спекании в вакууме порошковых заготовок из ПАП-2

Используемые технологические операции и их параметры.

На основании предварительных экспериментов, для изготовления дисперсно-упрочненного материала Al-Al₂O₃ путем жидкофазного спекания в вакууме порошковых заготовок из ПАП-2, была предложена следующая последовательность технологических операций и их параметры (таблица 6.3).

Для гранулирования ПАП-2 (продукта промышленной поставки) его смешивали с 5% водным раствором поливинилового спирта (содержание ПВС – 3% масс на сухой остаток вещества) в высокоскоростном пропеллерном смесителе (операция 1, рисунок 6.3).

При такой обработке смеси ПВС диспергировался в виде тонких жидких пленок, равномерно распределяющихся по поверхности чешуйчатых частиц со стеариновым покрытием.

Благодаря клеящей способности ПВС происходило соединение чешуйчатых частиц по плоскостям с образованием округлых гранул (1) (рисунок 6.4), размер которых укладывается в интервал 10-200 мкм. Также наблюдали формирование сферических гранул (2) из пылевидной фракции ПАП-2 размер которых варьировался в пределах от 1 до 10 мкм.

После сушки полученного гранулята (операция 2) из него прессовали порошковые заготовки (сырец) под давлением 300 МПа.

Это давление предварительного прессования было подобрано экспериментально. Оно обеспечивало сочетание достаточно высокой технологической прочности сырца и его пористости, необходимой для полного удаления из его объема газообразных продуктов термического разложения органического компонента (стеарин + ПВС) с образованием

Таблица 6.3 – Последовательность технологических операций, используемых для получения дисперсно-упрочненного кермета Al-Al₂O₃ жидкофазным спеканием в вакууме

<i>№ операции</i>	<i>Вид технологической операции</i>	<i>Цель операции</i>	<i>Оборудование и технологические параметры</i>
1	Гранулирование Al порошка путем смешивания с водным раствором ПВС	Увеличение насыпной плотности	Высокоскоростной пропеллерный смеситель, 5% р-р ПВС (3% масс на сухой остаток), $\gamma_{\text{нас}}=0,6 \text{ г/см}^3$
2	Сушка	Удаление влаги	Естественная сушка, 20 °С
3	Прессование гранулированного порошка	Изготовление сырой заготовки	Пресс гидравлический, P=300 МПа
4	Термообработка полученных заготовок в вакууме	Термическое разложение органического компонента и формирование углеродного остатка	Вакуумная печь, 630 °С, 1 час
5	Прессование заготовок, «допрессовка»	Уплотнение заготовки	Пресс гидравлический, P=700 МПа
6	Спекание в вакууме	Формирование фазового состава и структуры	Вакуумная печь, 650 °С, 10 – 120 минут

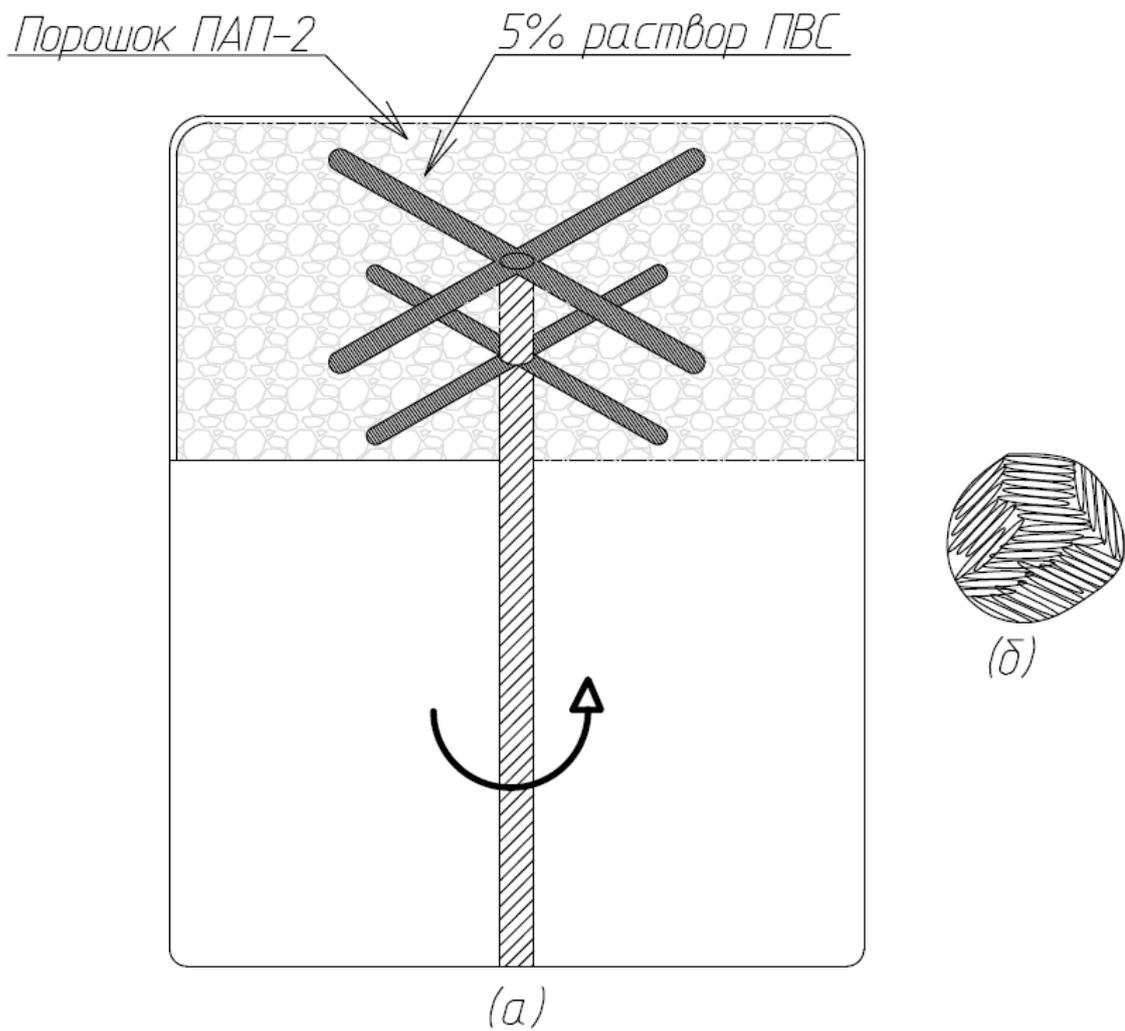


Рисунок 6.3 - Схематическое изображение процесса гранулирования порошка ПАП-2 в высокоскоростном пропеллерном смесителе: а – пропеллерный смеситель, б – гранулы, образующиеся из чешуйчатых частиц ПАП – 2 в результате склеивания по плоскостям

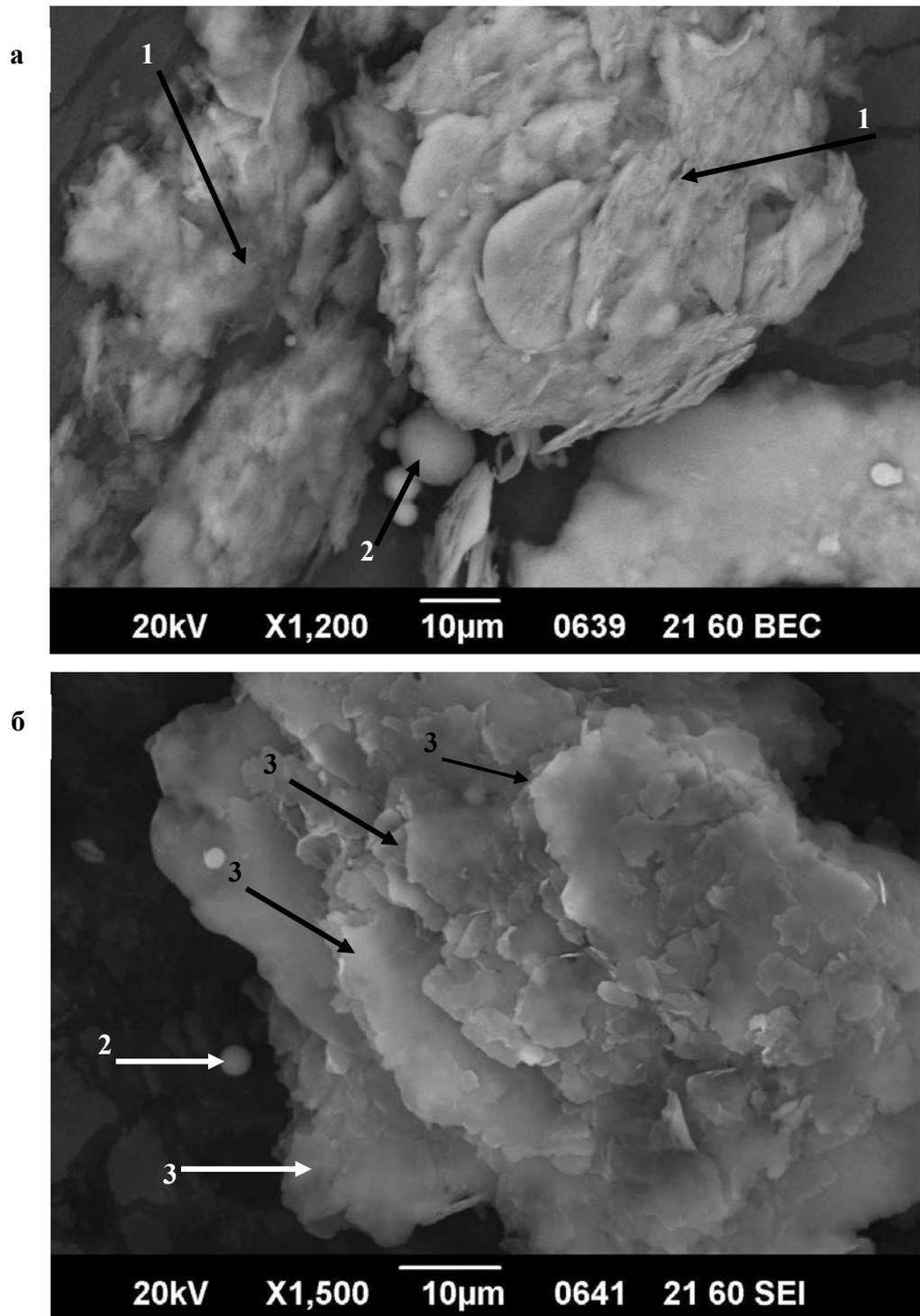


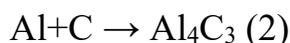
Рисунок 6.4 – Вид порошкового продукта, полученного в результате обработки порошка ПАП-2 с 5% водным раствором ПВС (3% масс) в пропеллерном смесителе (длина масштабной линии - 10 мкм).
 а – округлые гранулы (1) из склеенных по плоскостям чешуйчатых частиц, 2– сферические частицы из пылевидной фракции ПАП-2; б – чешуйчатые частицы (3) в составе округлой гранулы (1)

углеродного остатка на поверхности чешуйчатых частиц в процессе технологической операции 4.

Температура и время термообработки (операция 4) также были подобраны экспериментально. В течение времени (1 час) наблюдалось завершение газовой выделения из образцов. При температуре 630 °С фиксируется начало образования эвтектического расплава Al/Al₄C₃ в объеме порошковой заготовки, что подтверждается результатом ДТА (рисунок 6.5).

При этом имеет место значительная объемная усадка порошкового изделия (13%) и приобретение им значительной прочности.

Важно, что в данном случае образование эвтектического расплава Al/Al₄C₃ обеспечивается последовательным протеканием следующих химических реакций:



В соответствии с реакцией (1) происходит термическое разложение в вакууме стеарина с образованием углеродного остатка на поверхности чешуйчатых алюминиевых частиц, согласно реакции (2) имеет место синтез кристаллических частиц карбида алюминия, благодаря реакции (3) возникает эвтектический расплав.

Зафиксировано, что при термообработке порошковых заготовок в температурном интервале 550 – 610 °С с шагом 25° С и временем изотермических выдержек - 1 час (рисунок 6.6 а, кривая 1), наблюдалась отрицательная объемная усадка (происходит незначительное «разбухание» заготовок), что объясняется доминированием реакции окисления алюминия кислородом в составе стеарина, протекающей с увеличением объема:



В этом случае потеря массы заготовок значительно компенсируется ее приращением за счет окисления алюминия (рисунок 6.6 б, кривая 1).

Здесь важно заметить, что «разбухания» порошковых заготовок не наблюдалось при непрерывном нагреве в указанном температурном интервале (без изотермических выдержек), поскольку для синтеза Al_2O_3 , в соответствии с реакцией (4), требуется определенное время.

Установлено также, что значительное приращение плотности заготовок достигается в температурном интервале 630 – 650 °С (рисунок 6.6 в, кривая 1) благодаря образованию эвтектического расплава.

Затем производили второе прессование («допрессовка»), помещая полученное порошковое изделие в гнездо пресс-формы и прикладывая давление 700 МПа (операция 5). При данном давлении достигалось максимальное уплотнение образцов и подавление пористости.

Окончательное спекание в вакууме (операция 6) проводили при температуре 650 °С в течение (10-120 минут). При этих температурно-временных параметрах завершалось жидкофазное спекание и формирование окончательного фазового состава и структуры материала.

Изучение физико-механических свойств материала.

Плотность, усадка, прочность, трещиностойкость, ударная вязкость, твердость, коэффициент трения скольжения, жаропрочность, фазовый состав и структура.

Плотность, усадка. Наблюдается повышение плотности материала (рисунок 6.7) на последовательных технологических стадиях его изготовления.

В результате прессования сырца из гранулированного порошка (операция 3, таблица 6.3) происходит связывание частиц благодаря их пластической деформации, а также вследствие деформации ПВС, входящего в состав гранул.

После предварительной термообработки в вакууме сырых порошковых заготовок (операция 4, таблица 6.3) повышение плотности обеспечивалось за счет значительной усадки вследствие образования жидкой фазы эвтектического состава $Al-Al_4C_3$.

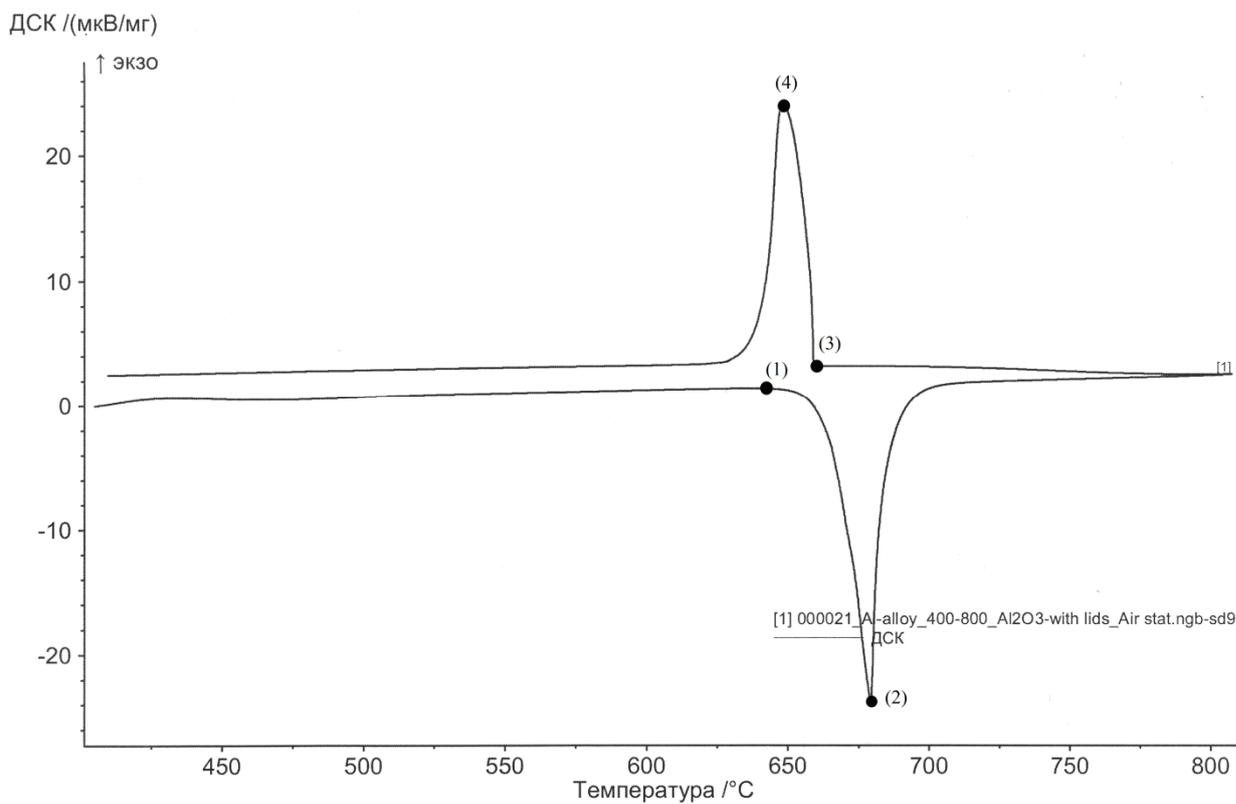


Рисунок 6.5 – Кривая дифференциально-термического анализа:

(·) 1 - 630 °С – появление расплава, (·) 2 – 675 °С – полное расплавление материала, (·) 3 – 660 °С – начало кристаллизации, (·) 4 – 640 °С – завершение кристаллизации

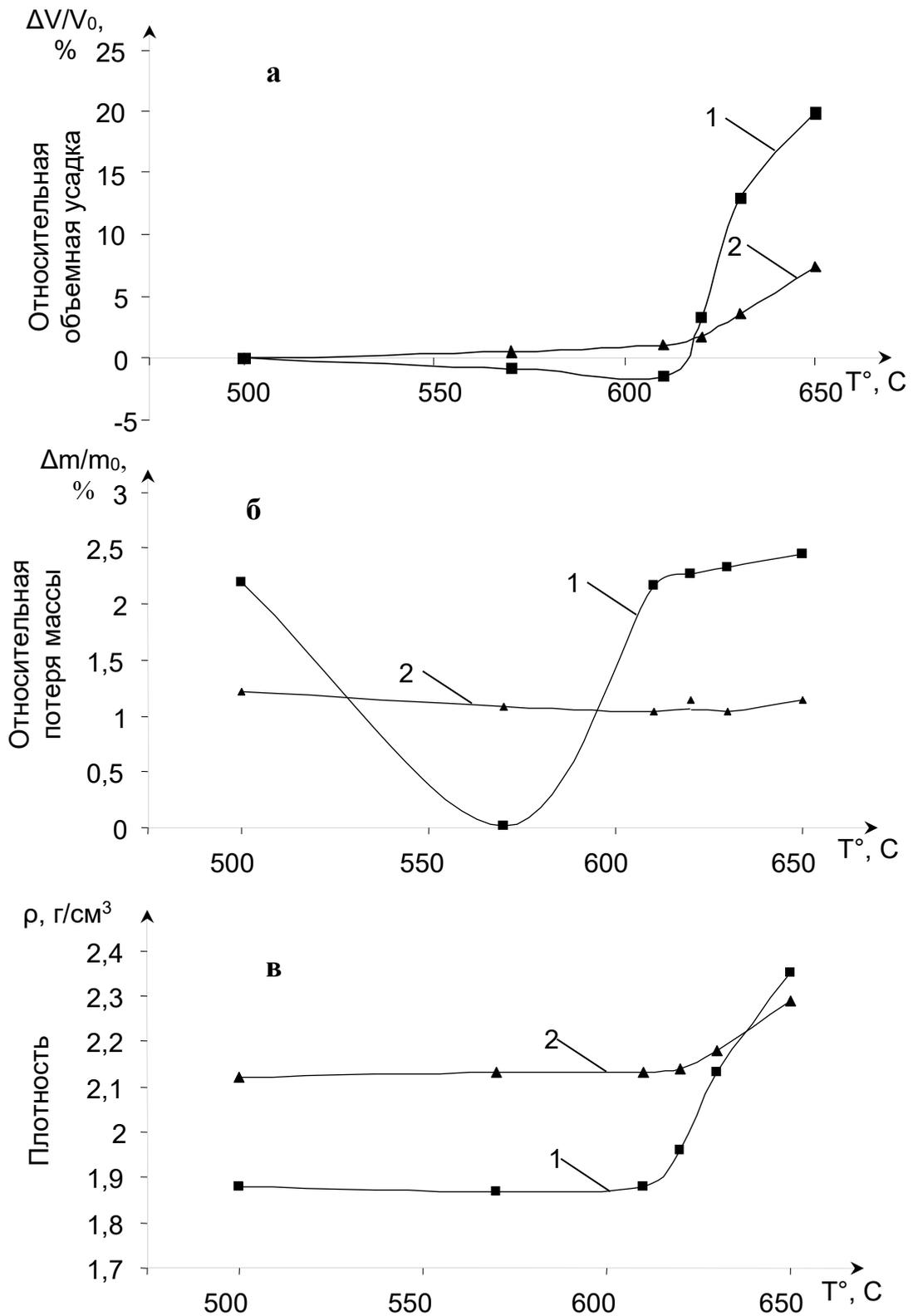


Рисунок 6.6 Зависимость относительной объемной усадки (а), относительной потери массы (б) и плотности (в) порошковых заготовок от температуры их термообработки в вакууме – операция 4 (кривые 1 – для жидкофазного спекания порошковых заготовок, кривые 2 – для твердофазного спекания порошковых заготовок, изготовленных из порошкового продукта КП, приводятся для сравнения)

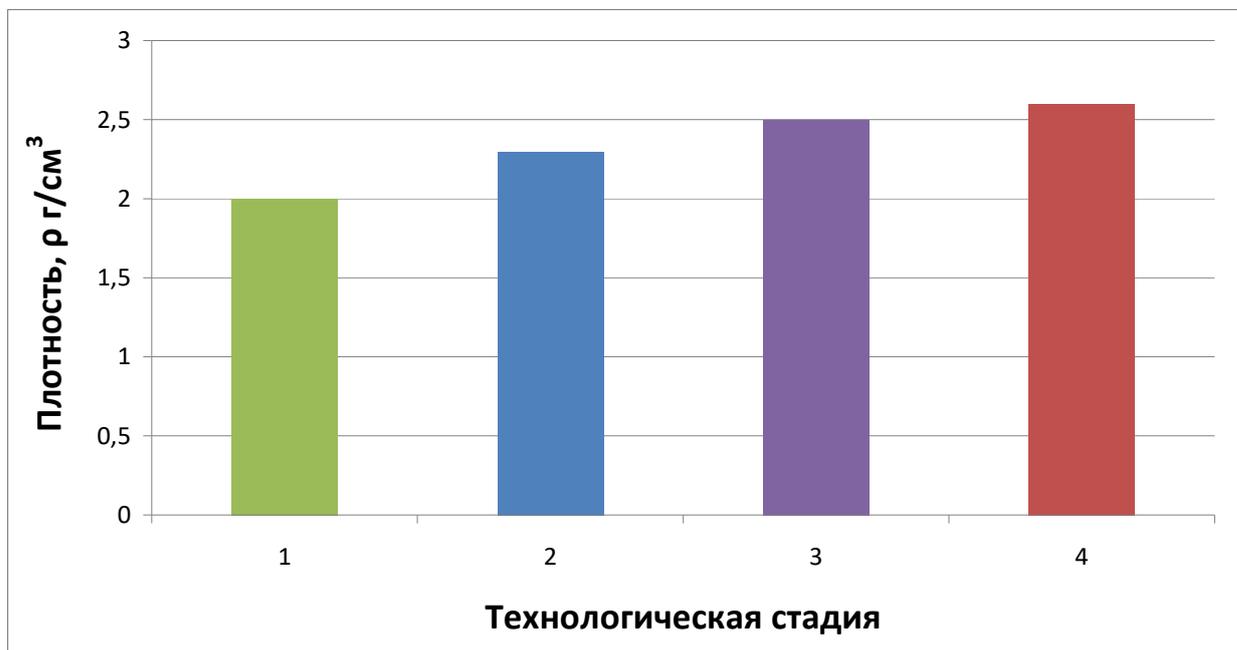


Рисунок 6.7 – Плотность материала на различных технологических стадиях:

- 1- после прессования гранулированного порошка (операция 3),
- 2- после термообработки порошковой заготовки в вакууме (операция 4),
- 3- после «допрессовки» порошковой заготовки (операция 5);
- 4- после спекания в вакууме (операция 6).

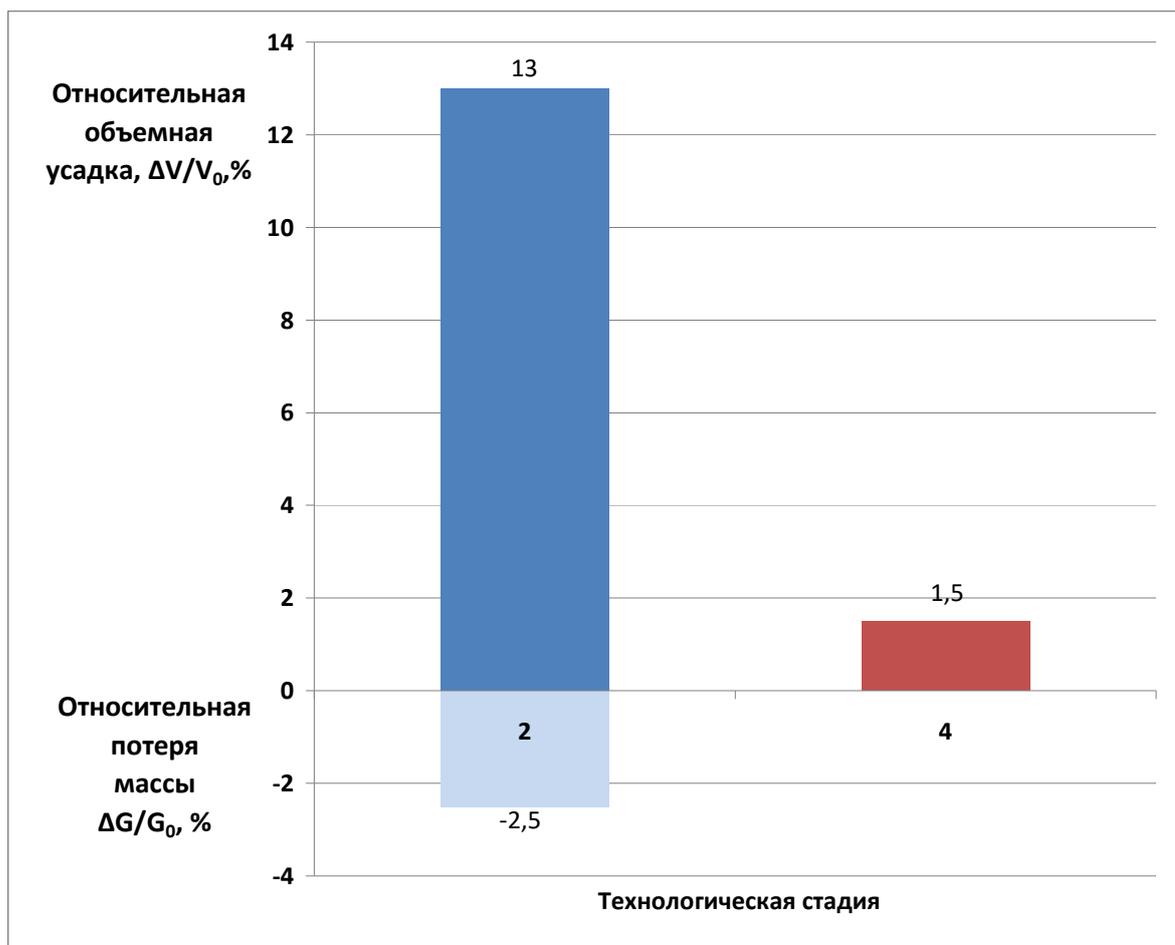
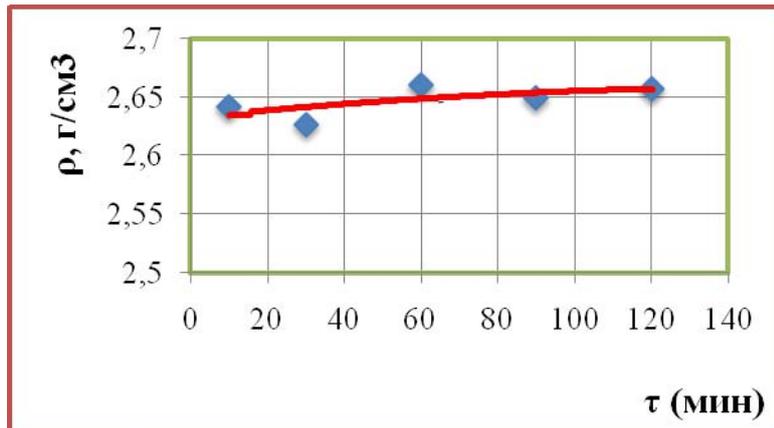


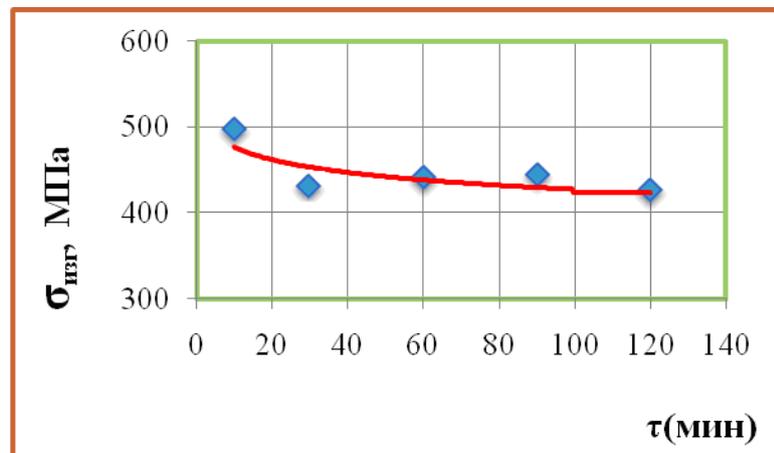
Рисунок 6.8 – Относительная объемная усадка и относительная потеря массы образцов на различных технологических стадиях:

2- после термообработки (630°C , 1ч) порошковой заготовки в вакууме,

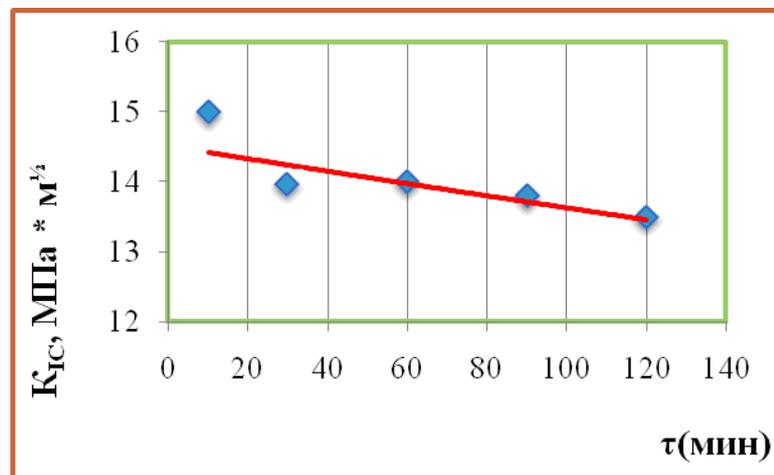
4- после спекания (650°C , 1ч) в вакууме



а)



б)



в)

Рисунок 6.9 – Зависимость физико-механических свойств спеченных при 650 °С образцов от времени изотермической выдержки (τ)

а) плотность – $\rho = f(\tau)$, б) предел прочности при изгибе – $\sigma_{\text{изг}} = f(\tau)$, в) трещиностойкость – $K_{Ic} = f(\tau)$

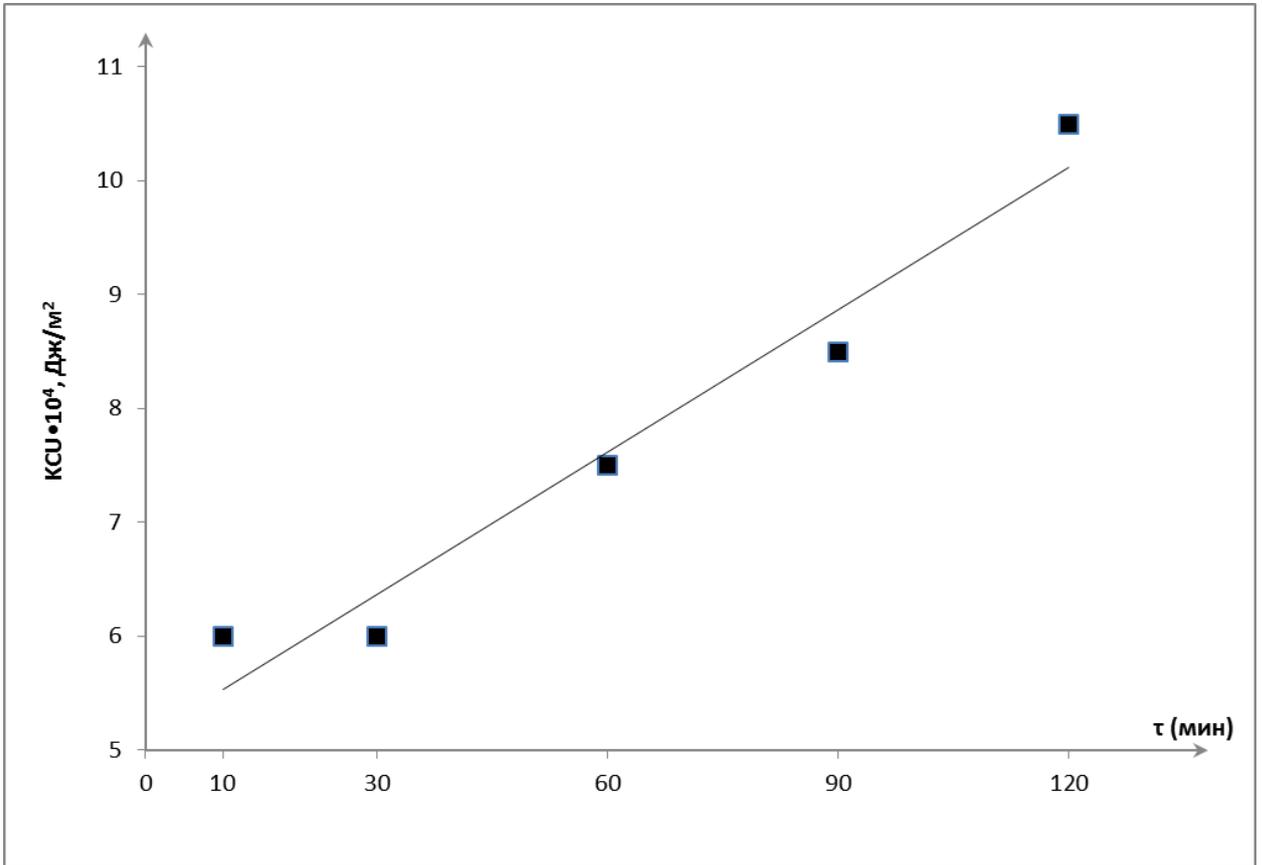


Рисунок 6.10 - Зависимость ударной вязкости (КСУ) спеченных при 650 °C образцов от времени изотермической выдержки (τ)

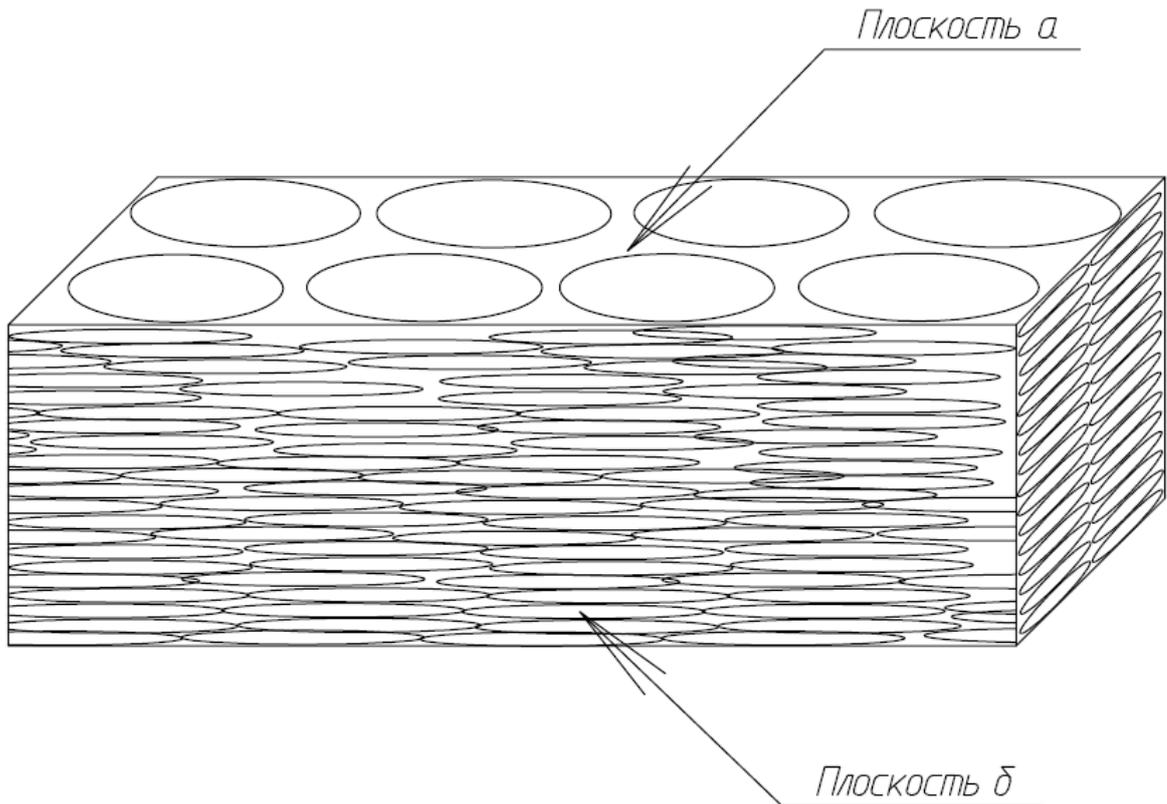


Рисунок 6.11 – Схематическое представление анизотропной структуры исследуемого образца;
а и б – плоскости внедрения индентора при испытании на твердость по Роквеллу (HRB)

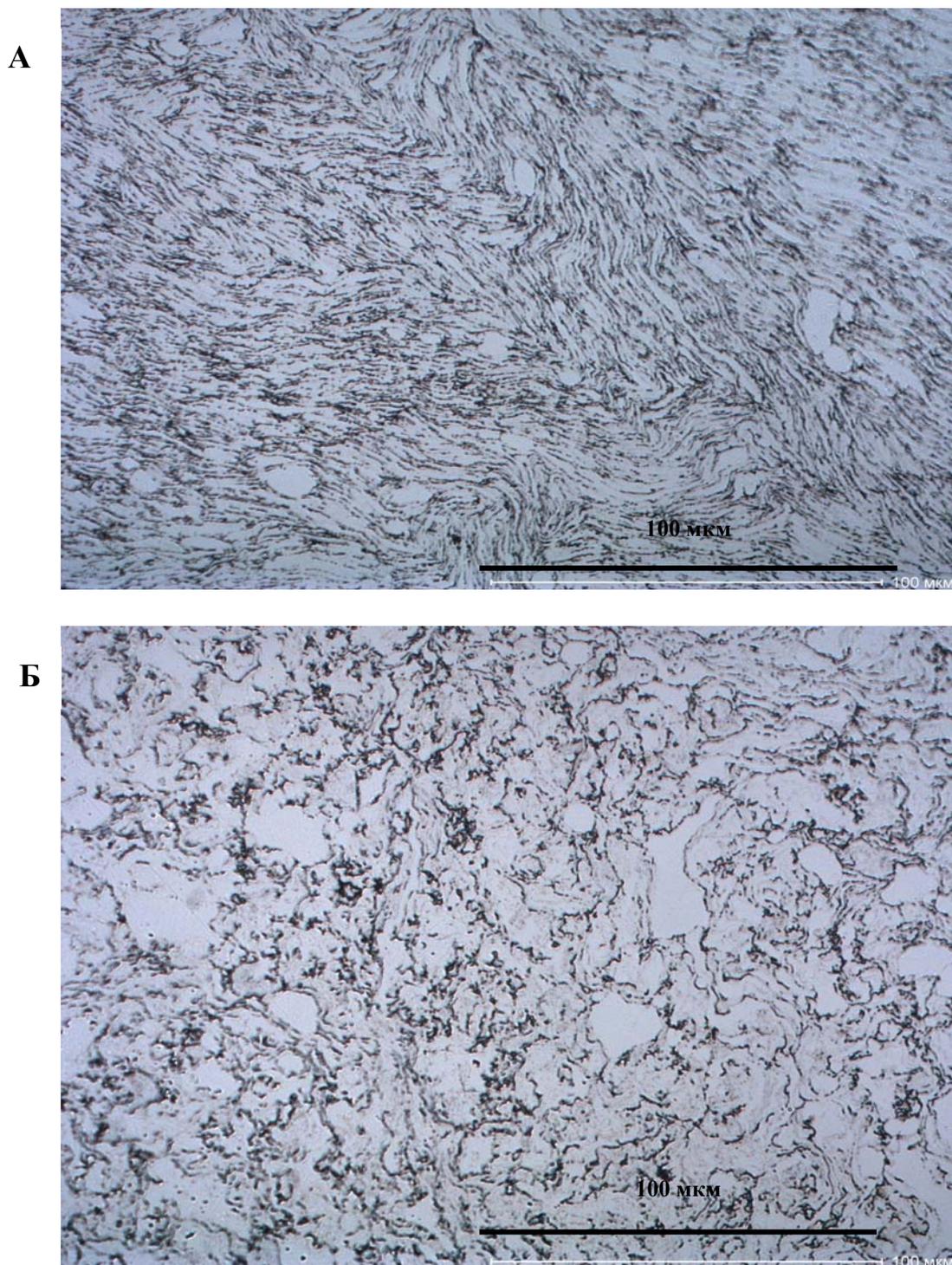
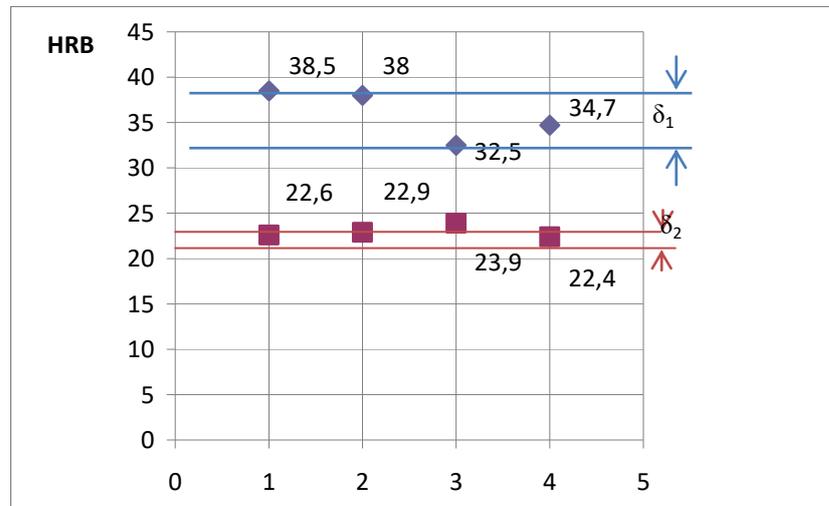


Рисунок 6.12 – Вид анизотропной структуры исследуемого образца с поверхности шлифа под оптическим микроскопом;

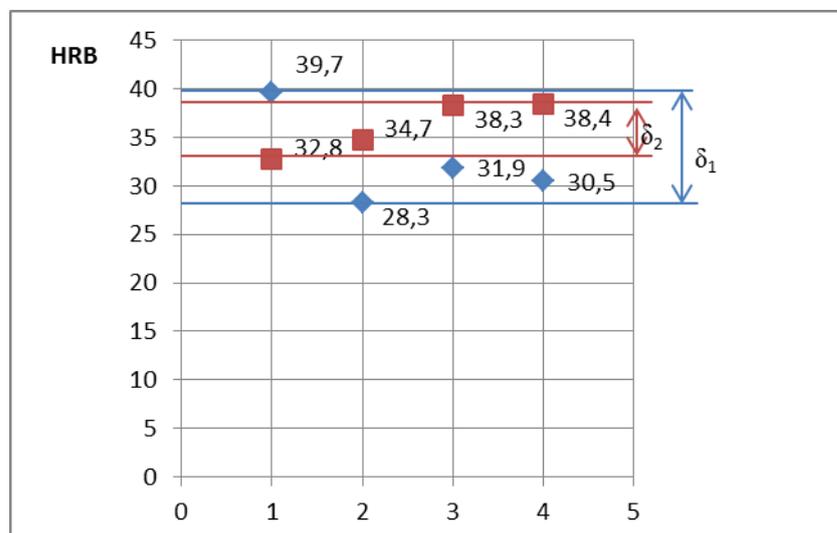
А, Б - вид взаимно перпендикулярных плоскостей шлифа: А – плоскость шлифа - б, Б - плоскость шлифа – а; (обозначение плоскостей а, б – в соответствии с рисунком 6.11)



а) $\tau = 10$ минут

$$\delta_1 = 38,5 - 32,5 = 6 \text{ (плоскость а)}$$

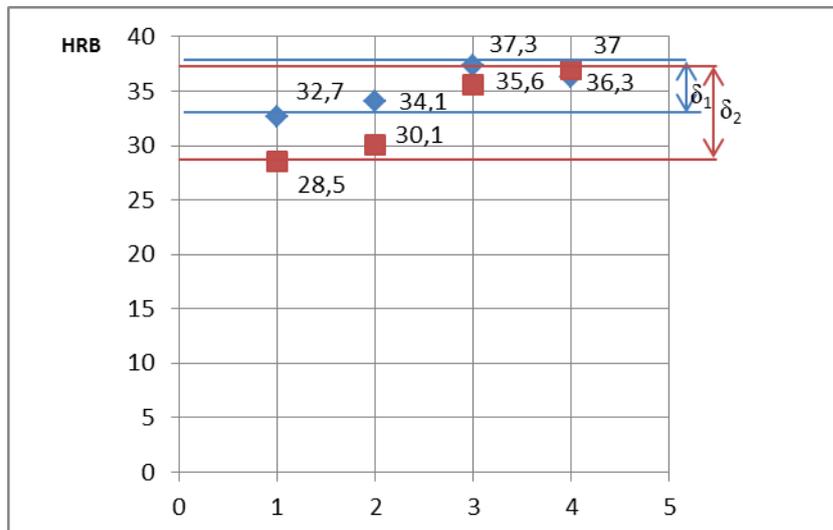
$$\delta_2 = 23,9 - 22,4 = 1,5 \text{ (плоскость б)}$$



б) $\tau = 30$ минут

$$\delta_1 = 39,7 - 28,3 = 11,4 \text{ (плоскость а)}$$

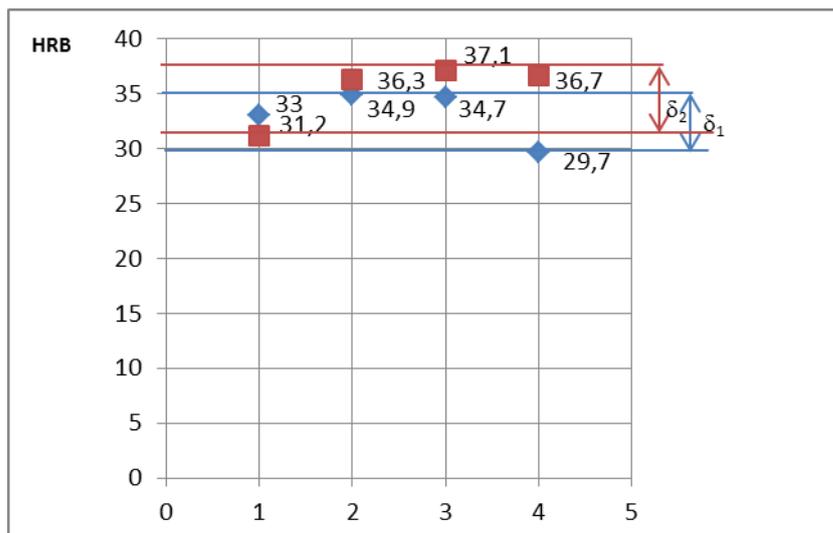
$$\delta_2 = 38,4 - 32,8 = 5,6 \text{ (плоскость б)}$$



в) $\tau = 60$ минут

$$\delta_1 = 37,3 - 32,7 = 4,6 \text{ (плоскость а)}$$

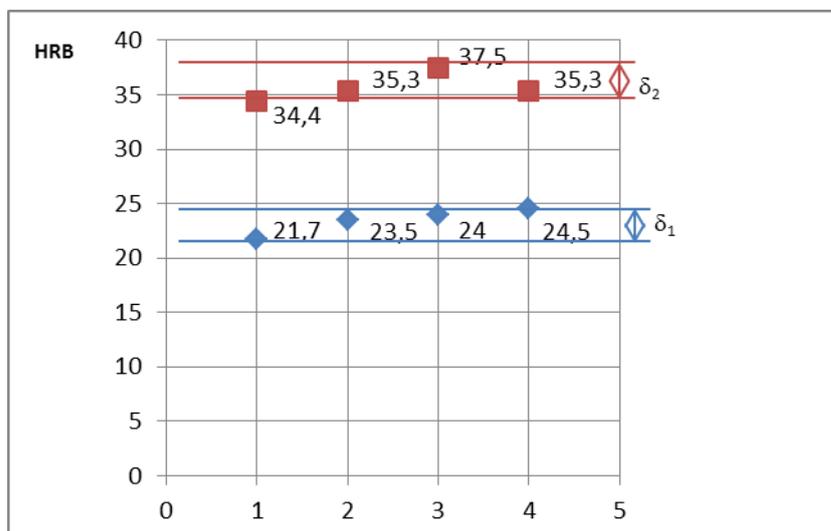
$$\delta_2 = 37 - 28,5 = 8,5 \text{ (плоскость б)}$$



г) $\tau = 90$ минут

$$\delta_1 = 34,9 - 29,7 = 5,2 \text{ (плоскость а)}$$

$$\delta_2 = 37,1 - 31,2 = 5,9 \text{ (плоскость б)}$$



д) $\tau = 120$ минут

$\delta_1 = 24,5 - 21,7 = 2,8$ (плоскость а)

$\delta_2 = 37,5 - 34,4 = 3,1$ (плоскость б)

Рисунок 6.13- (а - д) – Зависимость значений числа твердости по Роквеллу (HRB) спеченных при 650 °C образцов от времени изотермической выдержки (τ), δ_1 и δ_2 – рассеяние значений HRB при индентировании в плоскости (а) и (б) соответственно (количество индентирований в каждой плоскости – 4)

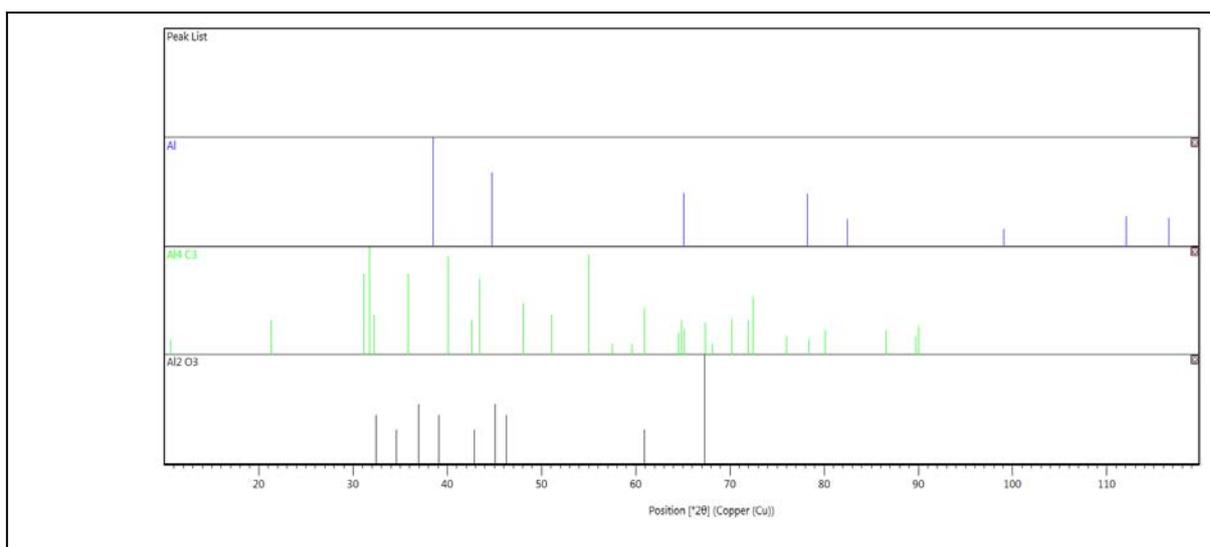
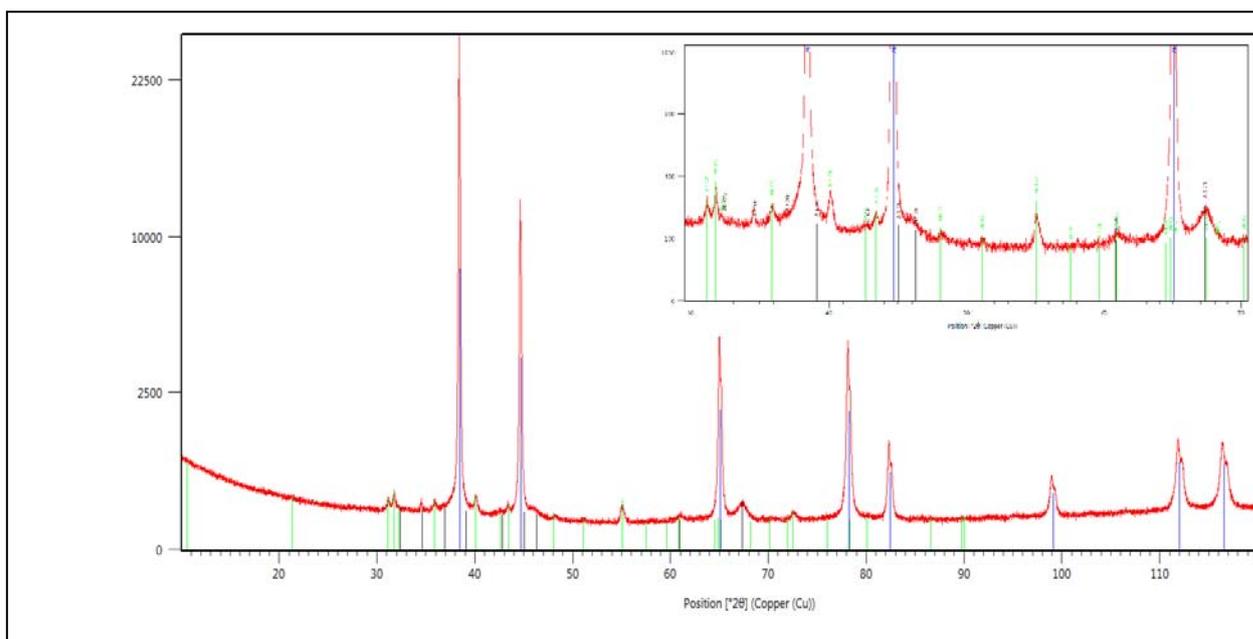


Рисунок 6.14 – Дифрактограмма с поверхности шлифа спеченного образца (650 °С, 60 минут) после химического травления: синие штрих-линии - (Al – 89%), зеленые штрих-линии - (Al₄C₃ – 8%), серые штрих-линии - (δ-Al₂O₃ – 3%)

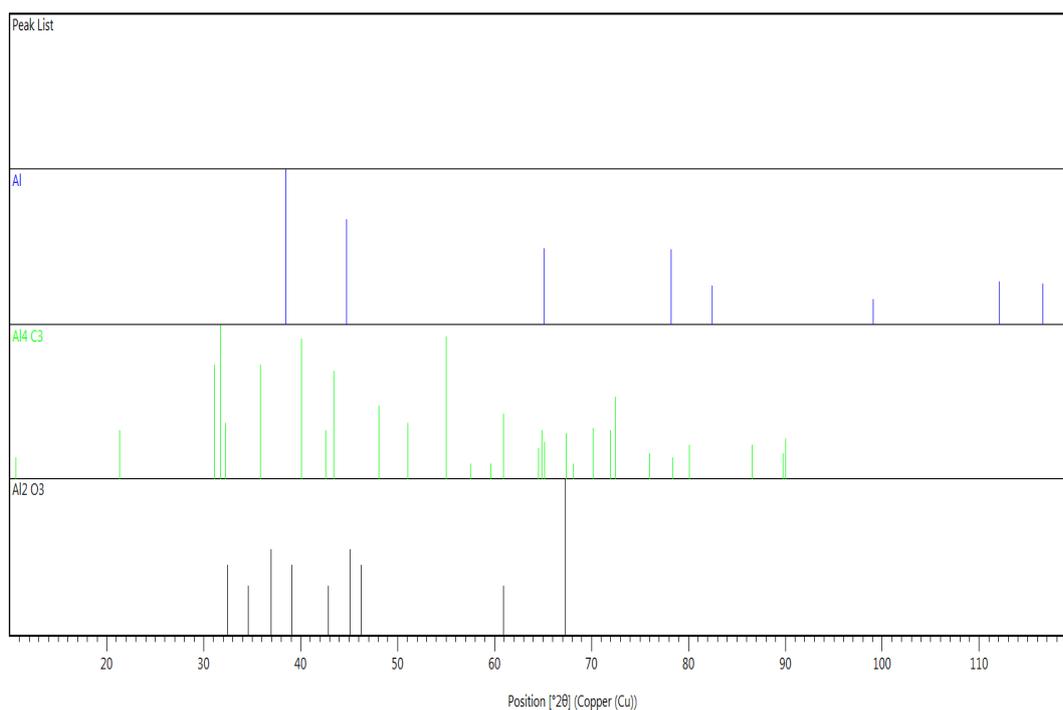
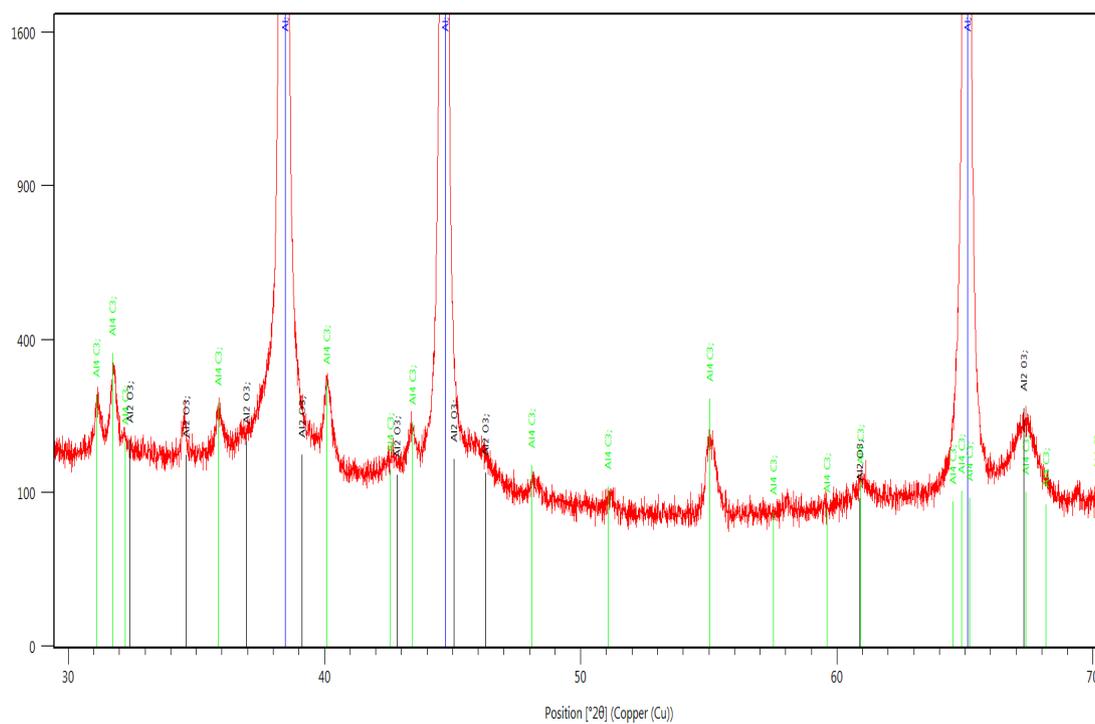


Рисунок 6.15 – Дифрактограмма с поверхности шлифа спеченного образца (650 °С, 120 минут) после химического травления: синие штрих-линии - (Al – 80%), зеленые штрих-линии - (Al₄C₃ – 14%), серые штрих-линии - (δ -Al₂O₃ – 6%)

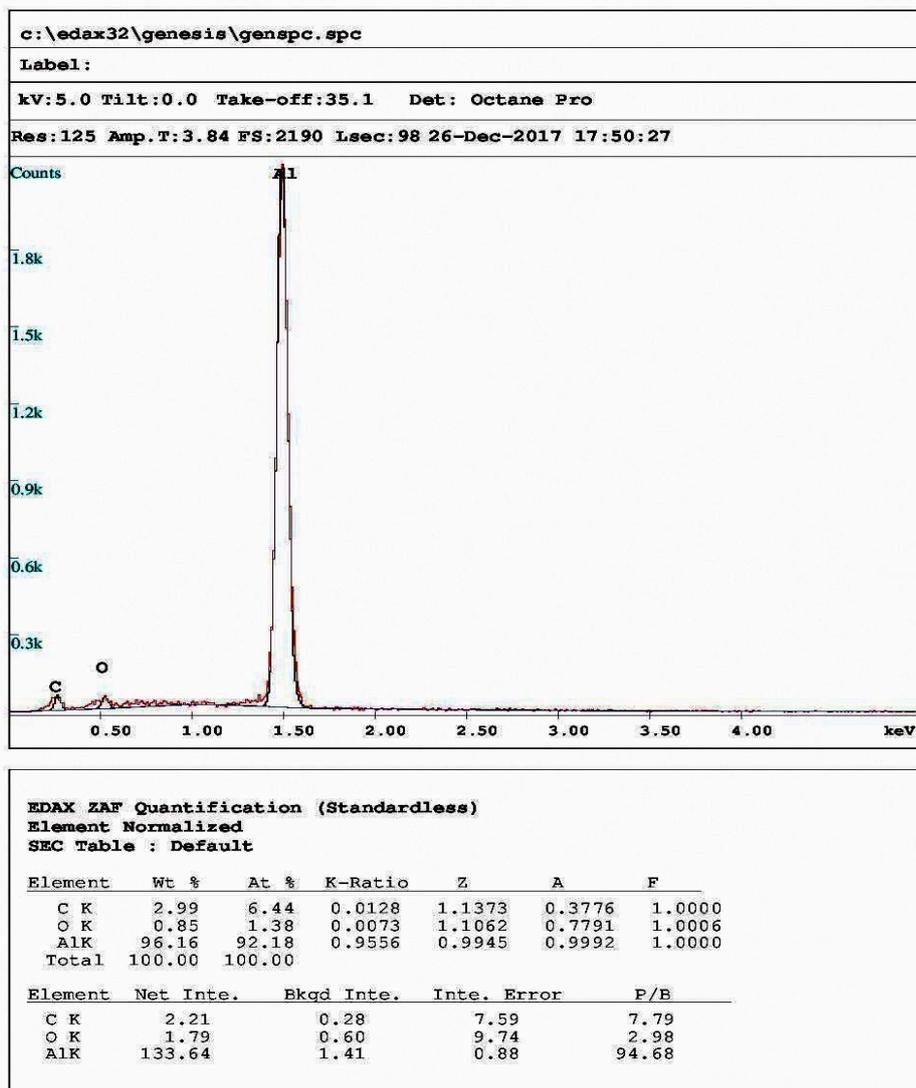


Рисунок 6.16 – Спектры характеристических излучений элементов (Al, C, O), зафиксированные с поверхности шлифа спеченного образца (650 °С, 120 минут) после химического травления

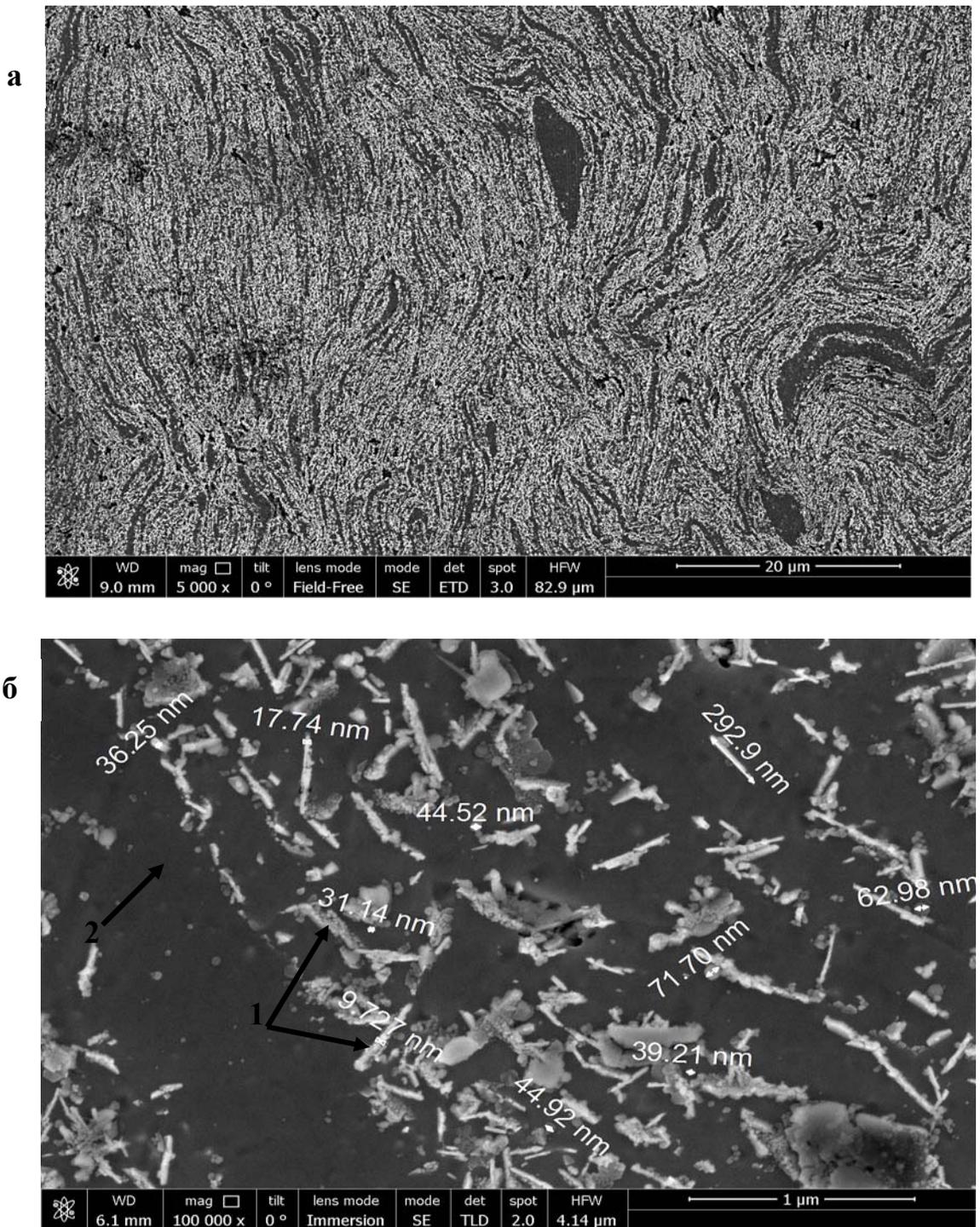


Рисунок 6.17 – Поверхность шлифа спеченного образца (650 °С, 120 минут) после химического травления: а) общий вид поверхности (белое поле – закристаллизованная из эвтектического расплава фаза – Al_4C_3 , темное поле – алюминий), (длина линии-метки - 20 мкм); б) элементы структуры материала: 1 – наноразмерные игольчатые кристаллы Al_4C_3 , 2 – алюминиевая матрица, (длина масштабной линии – 1 мкм)

После «допрессовки» порошковой заготовки дальнейшее возрастание плотности достигалось за счет ее пластической деформации (операция 5, таблица 6.3).

И, наконец, на заключительной технологической стадии (операция 6, таблица 6.3) увеличение плотности происходило в результате дополнительной усадки (1,5%) вследствие некоторого приращения жидкости эвтектического расплава.

Следует отметить, что максимальное значение относительной объемной усадки (13%) наблюдали на второй технологической стадии (рисунок 6.6) за счет начального спекания порошковых заготовок с участием жидкой фазы под действием капиллярных сил. При этом фиксировали потерю массы образцов (2,5%) за счет термического разложения органического компонента (стеарин + ПВС).

Установлено (рисунок 6.9 а), что с увеличением времени изотермической выдержки при спекании ($\tau = 10 - 120$ минут) наблюдается тенденция незначительного возрастания плотности материала.

Это свидетельствует о том, что процесс максимального уплотнения, в основном, достигался на предыдущей технологической стадии - «допрессовки» порошковой заготовки.

При этом в процессе спекания, с увеличением τ , происходит дополнительный синтез Al_4C_3 , приводящий к некоторому приращению расплава эвтектики. Это обеспечивает сближение чешуйчатых алюминиевых частиц под действием капиллярных сил, постепенно возрастающее по мере увеличения τ .

Прочностные характеристики. Наблюдается падение прочности и трещиностойкости с увеличением τ (рисунок 6.9 б, в). Этот факт объясняется протеканием процесса частичного растворения алюминия (эффект «контактного растворения») расплавом эвтектики преимущественно по межзеренным границам в плоских чешуйчатых частицах.

В этом случае, по мере роста τ (10 – 120 минут), имеет место увеличение глубины проникновения расплава эвтектики по межзеренным границам. Тогда при охлаждении будет происходить кристаллизация эвтектического расплава (Al/Al_4C_3), включающего высокотвердые алюмокарбидные частицы, определяющие хрупкость закристаллизованной эвтектики.

Можно представить, что такие межзеренные границы, содержащие закристаллизованную эвтектику, становятся концентраторами напряжений («слабым звеном»), на которых инициируется разрушение при нагружении. При этом, чем больше глубина проникновения эвтектического расплава, тем в более значительной степени будет достигаться ослабление структуры спеченного материала.

Зафиксировано также, что образцы, спеченные во всем выбранном интервале τ (10 – 120 минут), при статическом нагружении разрушались путем распространения магистральной трещины.

Ударная вязкость. Наблюдается повышение ударной вязкости образцов (от $6 \cdot 10^4$ до $1,1 \cdot 10^5$ Дж/м²) с возрастанием τ (рисунок 6.10).

То есть, можно констатировать, что при приложении ударной нагрузки, фиксируется обратная картина, по сравнению со статическим нагружением образцов.

При этом высокоэнергоемкое разрушение спеченных образцов ($\tau=120$ минут) реализуется за счет нескольких механизмов. Эти механизмы могут быть описаны на основании анализа их фрактограмм поверхностей разрушения (рисунок 6.18 а - д).

Видно, что значительная диссипация энергии удара обеспечивается путем вовлечения в разрушение значительного объема материала.

Это достигается образованием многочисленных ступенек скола между слоистыми блоками (1), разделенными границей (2), локальная плотность которой меньше плотности блоков (1), сформированных из чешуйчатых частиц (f,k,n,m) благодаря их жидкофазному сращиванию (рисунок 6.18 а, б).

Такие границы появляются в структуре материала вследствие эффекта «зонального уплотнения» блоков в процессе усадки при спекании. В результате этого формируется сеть локально ослабленных границ в объеме образца, по которым реализуется многократное ветвление трещины и излом блоков с образованием ступенек. Протяженность этой сети возрастает по мере увеличения τ с нарастанием усадки.

Кроме того, иногда наблюдается гладкий излом блоков - без образования ступенек (рисунок 6.18 в), что также следует учитывать при оценке энергоемкости разрушения.

Отметим также, что существенная диссипация энергии трещины при ударе достигается за счет образования отдельных ямок вязкого излома (4) (рисунок 6.18 в) и протяженных областей из ямок вязкого излома (6) (рисунок 6.18 г), (7) (рисунок 6.18 д).

Механизм образования таких ямок (6) (рисунок 6.19) связан с деформацией и разрывом пластичной металлической матрицы (1) на твердых наноразмерных включениях - частицах (2), попадающих во фронт (4) движущейся трещины (3) и (5) [228]. В нашем случае - это наноразмерные частицы Al_4C_3 и Al_2O_3 - согласно РФА (рисунок 6.14, 6.15). Как видно из рисунка, они могут оказаться внутри ямок вязкого излома и удерживаться там электростатическими силами.

Такие частицы служат барьерами, препятствующими распространению трещины. В этом случае глубина ямок (при оптимальной их ширине), высота и толщина их стенок (гребней) (7) характеризует степень пластической деформации матрицы (чем глубже ямки, выше и тоньше гребни, тем больше затраты энергии пластической деформации на сопротивление продвижению фронта разрушения).

Твердость по Роквеллу. Следует отметить, что образцы, полученные жидкофазным сращиванием чешуйчатых частиц, характеризуются анизотропной структурой (рисунок 6.11, 6.12). Поэтому при их испытании на твердость по Роквеллу получали отличные значения чисел твердости HRВ в

плоскости (а) – перпендикулярно чешуйчатым частицам и плоскости (б) – продольно этим частицам (рисунок 6.13 а – д).

Отметим, что изначально (при $\tau = 10$ минутам) испытуемый материал в плоскости (а) характеризовался более плотной укладкой частиц, чем в плоскости (б) (в плоскости – б имеет место градиент плотности от боковых поверхностей частиц к границам между ними). Поэтому в этом случае числа твердости HRB в плоскости (а) превосходят показатели этого свойства в плоскости (б) (рисунок 6.13 а).

С увеличением параметра τ (от 30 до 90 минут) картина изменяется: наблюдается рост чисел HRB в плоскости (б) и их выравнивание с показателями HRB в плоскости (а), а при $\tau = 120$ минут HRB в плоскости (б) превосходит HRB в плоскости (а) (рисунок 6.13 б-д).

Также можно заметить, что максимальные значения HRB (в плоскости а) по мере возрастания τ (от 10 до 120 минут) снижаются (от 38 до 24,5), а в плоскости (б) – возрастают (от 23,9 до 37,5). Это объясняется возрастанием количества синтезируемой карбидной фазы (Al_4C_3) при увеличении времени τ , которая имеет выход на боковую поверхность образцов.

При этом вследствие увеличения степени отжига (снятия наклепа) с чешуйчатых частиц в плоскости (а), имеет место уменьшение максимальных значений HRB по мере возрастания τ .

Повышение выхода карбидной фазы с увеличением τ доказывается результатами РФА (рисунок 6.14 и 6.15): при $\tau = 60$ минут содержание Al_4C_3 составляет 8% масс, а при $\tau = 120$ минут, Al_4C_3 – 14% масс. Следует отметить, что в этих условиях также наблюдается синтез алюмооксидной фазы – $\delta-Al_2O_3$ (3% и 6% масс – соответственно), однако вклад этой фазы в повышение твердости нельзя считать определяющим.

Полученные методом ЛРСА спектры характеристических излучений элементов (рисунок 6.16) также подтверждают доминирующий фазовый состав спеченного материала.

Установлено также, что закристаллизованная из эвтектического расплава карбидная фаза имеет игольчатую структуру (рисунок 6.17), а также, что размеры этих игольчатых кристаллов относятся к наноразмерному диапазону (длина – 100-300 нм, толщина – 10-71 нм).

Жаропрочность. Испытывали образцы, спеченные при температуре 650 °С (1 ч) с содержанием в качестве дисперсно-упрочняющей фазы наноразмерных частиц Al_4C_3 (8%) и δAl_2O_3 (3%).

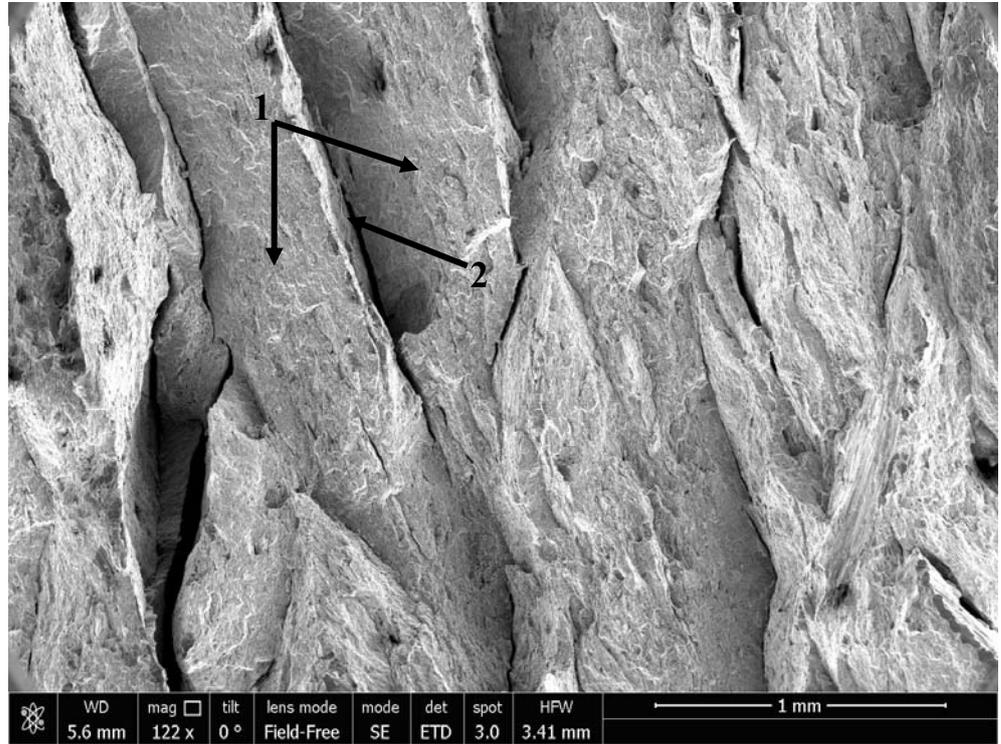
При увеличении температуры испытания образцов на воздухе наблюдается закономерное падение их прочности, как при изгибе, так и при растяжении (рисунок 6.20). Это объясняется, вероятно, как и в случае деформирования разработанного дисперсно-упрочненного материала Al- Al_2O_3 (см. раздел 6.1), развитием интенсивного поперечного скольжения дислокаций, обеспечивающего обход барьеров, тормозящих их перемещение.

Отметим, что достаточно высокие показатели прочности при повышенной температуре (500 – 600 °С) связаны с ограничением подвижности дислокаций в пределах объема нанослоев и их эффективным торможением на межслойных границах.

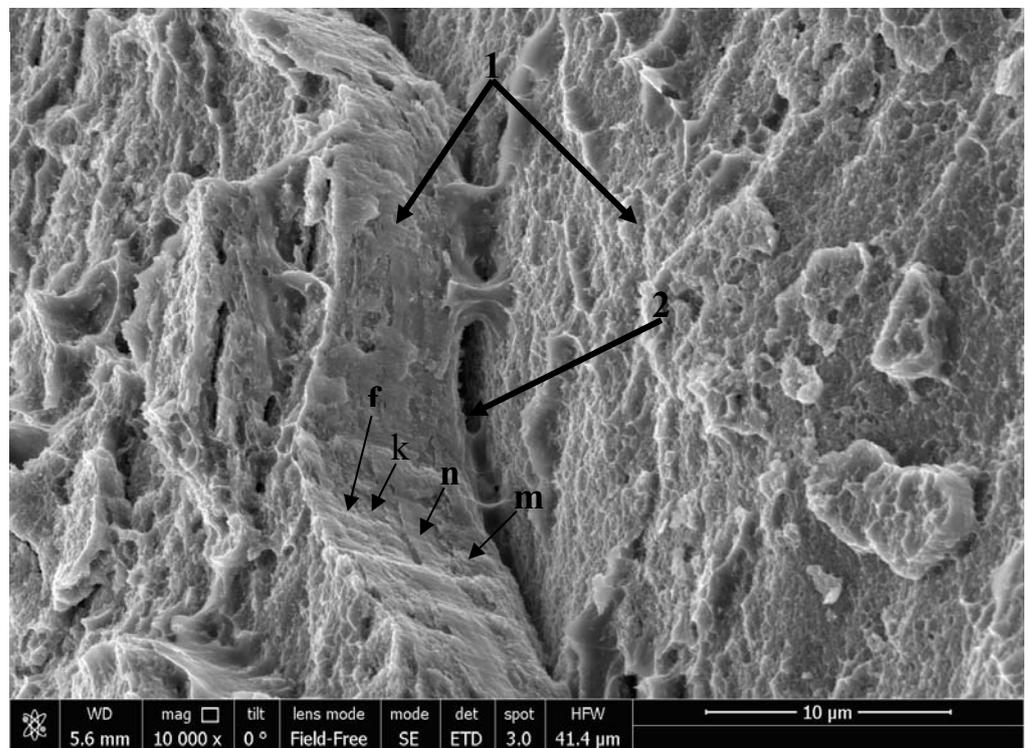
При этом деформационное упрочнение образцов с ростом температуры снижается, а их пластичность (по параметрам $\sigma_{0,2}/\sigma_B$ и $\delta, \%$) падает вследствие высокой концентрации дислокаций перед барьерами (таблица 6.4).

На рисунке 6.21 показаны диаграммы растяжения образцов при комнатной и повышенной (600 °С) температуре. Характер представленных кривых совпадает с деформационными кривыми, полученными для дисперсно-упрочненного материала Al- Al_2O_3 (см. раздел 6.1). Однако показатели прочностных свойств исследуемого материала выше благодаря более высокой его плотности (вследствие жидкофазного спекания) и большего содержания в нем армирующих наноразмерных включений Al_4C_3 и Al_2O_3 , которые эффективно тормозят движение дислокаций в широком температурном интервале.

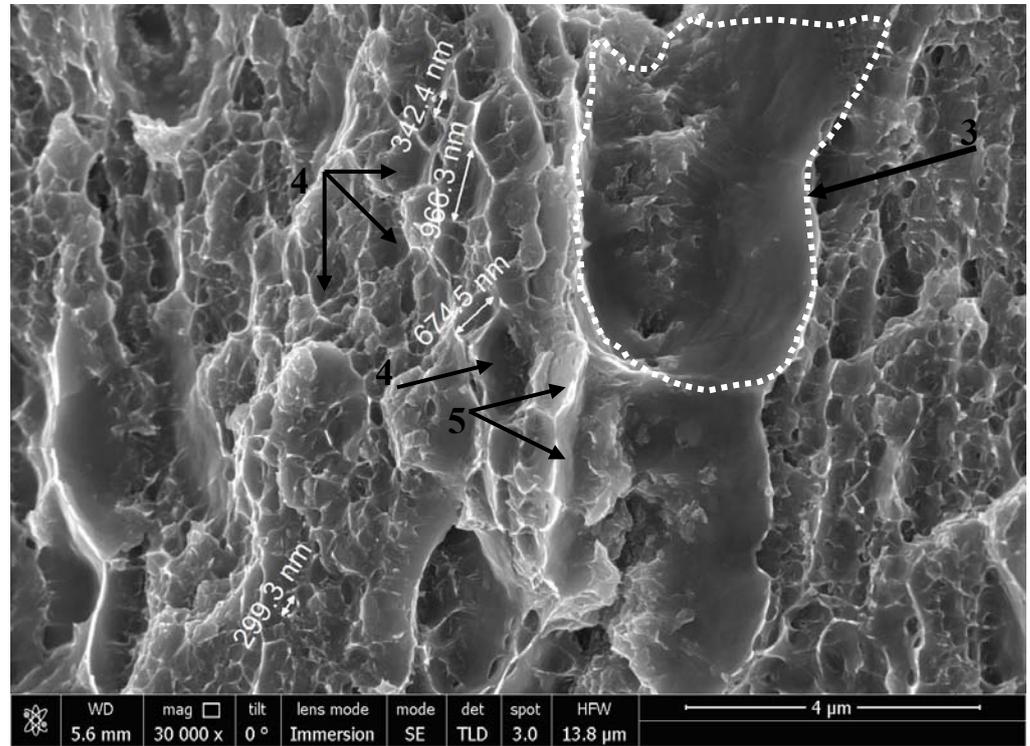
a)



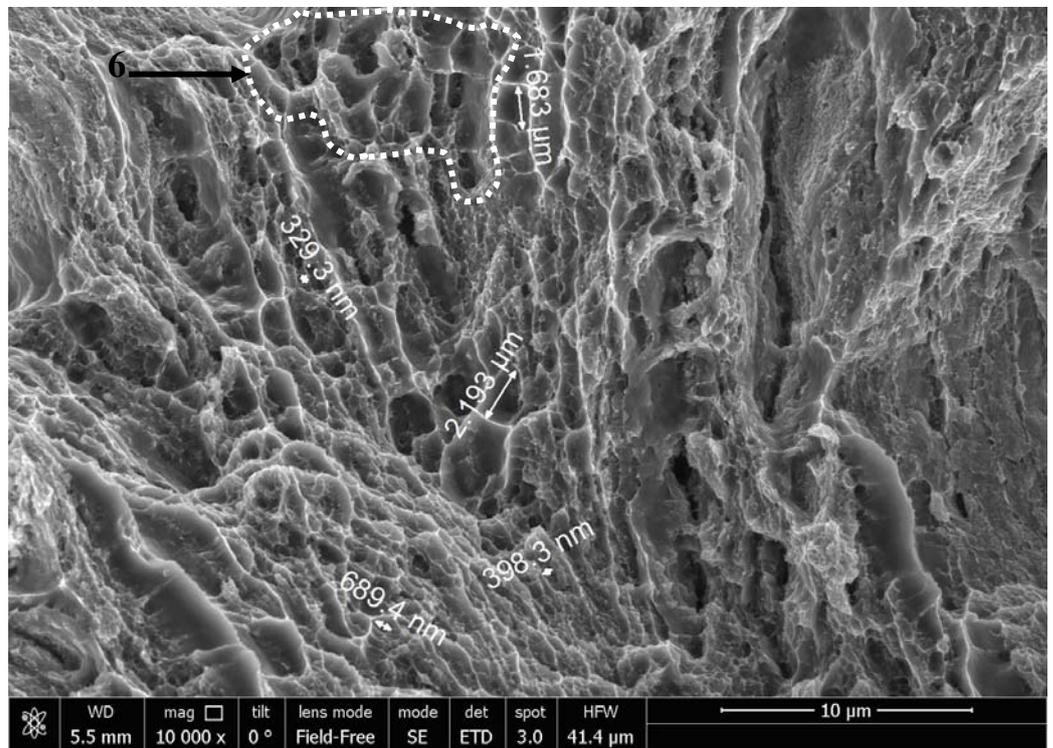
b)



B)



Г)



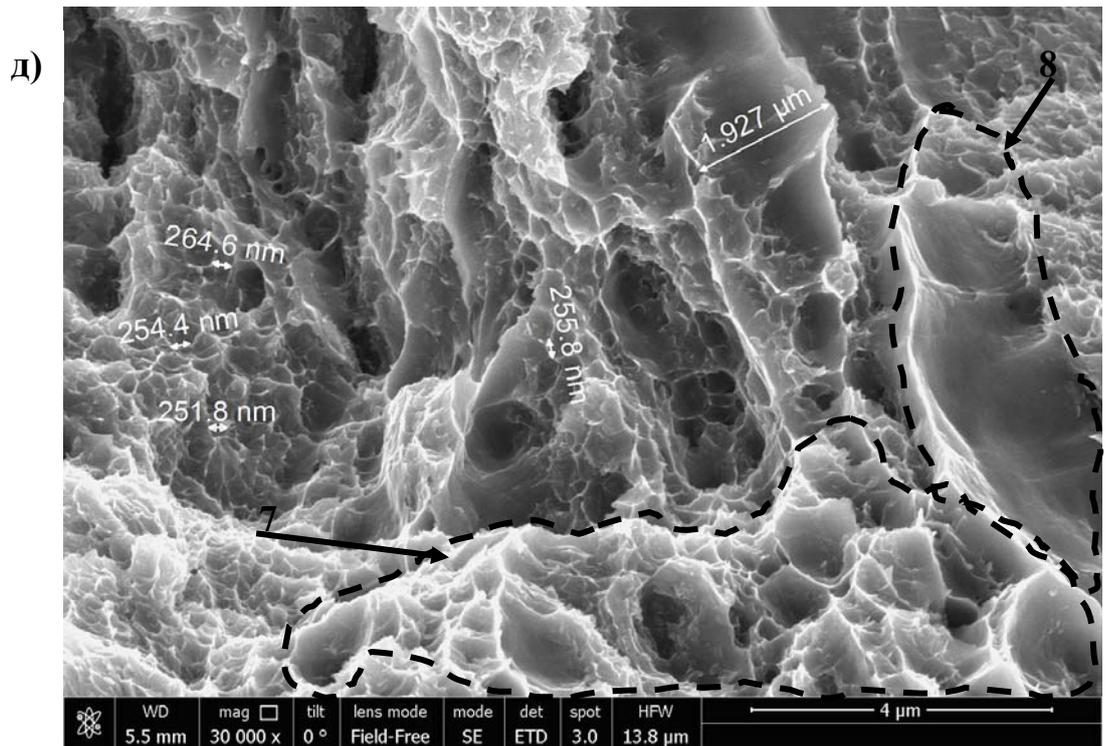


Рисунок 6.18 – Вид фрактограмм - поверхностей разрушения образцов после приложения ударной нагрузки: а) общий вид поверхности разрушения, 1 – блоки из чешуйчатых Al частиц, соединенных за счет жидкофазного сращивания, 2 – граница между блоками (1), длина масштабной линии - 1 мм, б) f,k,n,m – чешуйчатые частицы Al в составе блока (1), образующие слоистую структуру, длина масштабной линии - 10 мкм, в) 3 – область излома блока (1), 4 – ямки вязкого излома, 5 – гребни (стенки ямок), длина масштабной линии - 4 мкм, г) 6 – общий вид области вязкого излома, длина масштабной линии – 10 мкм, д) стык области вязкого излома (7) и области (8) излома блока (1), длина масштабной линии - 4 мкм

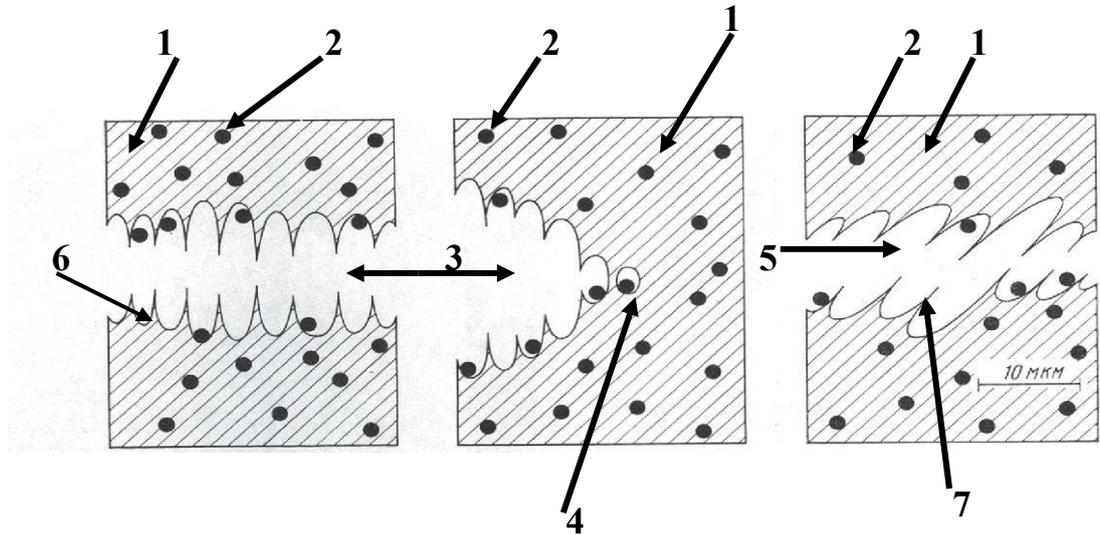


Рисунок 6.19 – Схематическое изображение образования ямок вязкого излома [228], 1 – пластичная металлическая матрица, 2 – наноразмерные высокотвердые частицы, 3 – трещина нормального отрыва, 4 – вершина (фронт) трещины, 5 – трещина продольного сдвига, 6 – ямка вязкого излома, 7 – стенка (гребень) ямки вязкого излома.

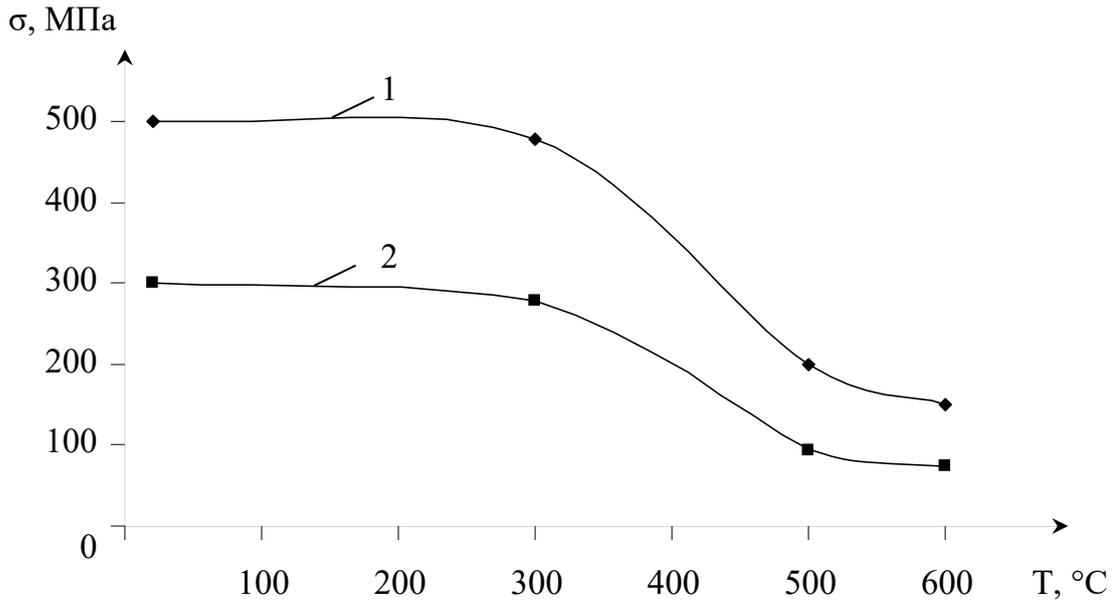


Рисунок 6.20 - Зависимость предела прочности образцов (кривая 1 - при изгибе, кривая 2 - при растяжении) от температуры.

Таблица 6.4 - Зависимость прочностных характеристик материала от температуры

Материал	T °C*	σ_B , МПа	$\sigma_{0,2}$, МПа	$\sigma_{0,2} / \sigma_B$	δ , %
Разработанный материал: $\rho=2,65 \text{ г/см}^3$, содержание $\delta \text{ Al}_2\text{O}_3 - 3\%$, $\text{Al}_4\text{C}_3 - 8\%$	20	300	255	0,85	4,5
	300	280	243	0,87	4
	500	95	85	0,89	3
	600	80	74	0,92	1

* - температура испытания на воздухе

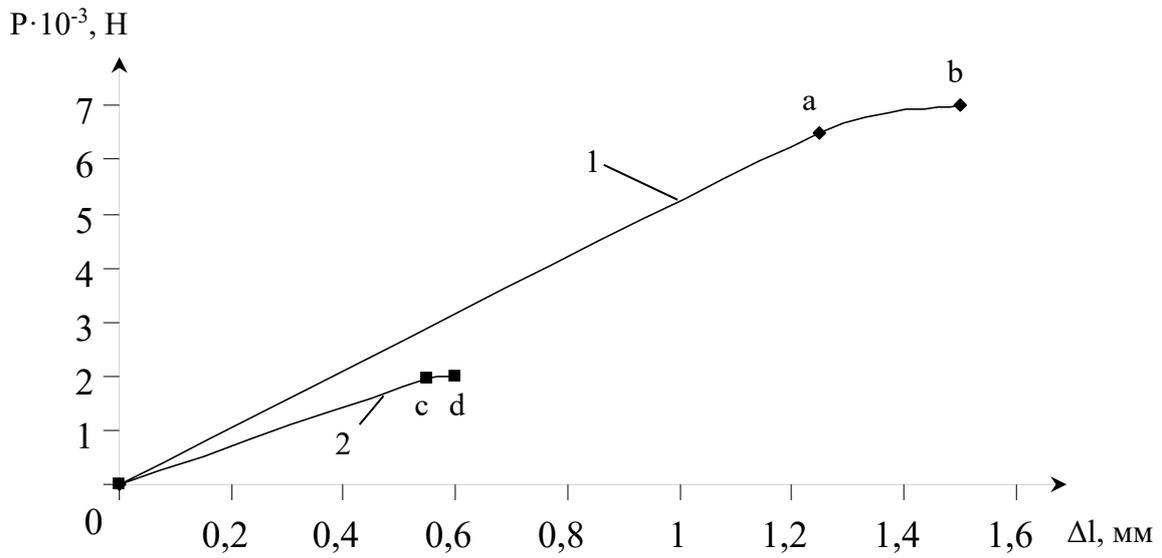


Рисунок 6.21 - Вид диаграмм деформирования при растяжении в координатах: P (нагрузка) – Δl (удлинение), кривая 1 – при комнатной температуре, кривая 2 – при температуре $600\text{ }^{\circ}\text{C}$, линейные участки oa и oc характеризуют упругое сопротивление материала деформированию, участки ab и cd характеризуют стадию деформационного упрочнения.

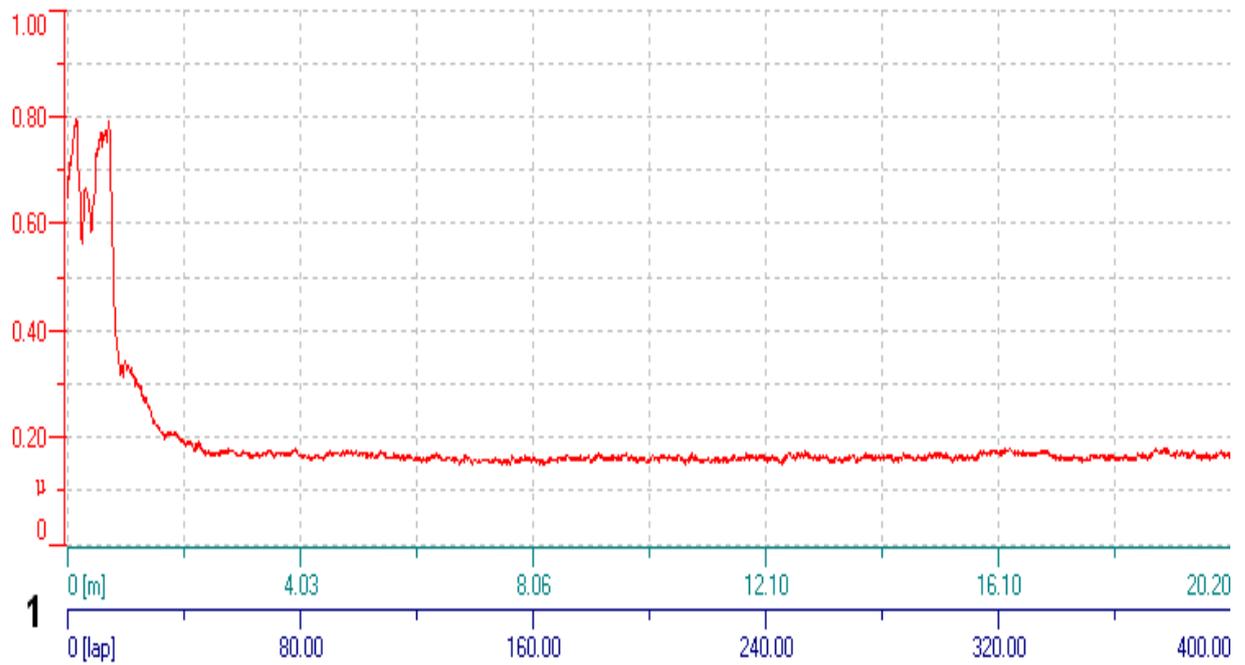


Рисунок 6.22 - Зависимость коэффициента трения (ордината) от длины пробега в метрах (абсцисса)

Коэффициент трения скольжения. Для его изучения испытывали образцы, спеченные при температуре 650 °С (1 ч), с содержанием в качестве дисперсно-упрочняющей фазы наноразмерных частиц Al_4C_3 (8%) и Al_2O_3 (3%) по схеме «стержень – диск» (контртело – шарик из стали ШХ – 15, нагрузка – 1Н).

Как видно из результатов (рисунок 6.22), после приработки трущихся поверхностей коэффициент трения скольжения на протяжении всей рабочей длины пробега составлял – 0,16, что свидетельствует об отсутствии процессов «схватывания» в данном трибосопряжении и необходимости введения смазки. При этом наблюдался незначительный износ композитного образца ($3,12 \cdot 10^{-3}$ мм³/н/м) и контртела ($\sim 10^{-7}$ мм³/н/м).

Стабильный режим работы данного трибосопряжения обеспечивался, по-видимому, благодаря достижению оптимального уровня упругопластических свойств поверхности композиционного материала в результате содержания в пластичной матрице равномерно распределенных армирующих наночастиц высокотвердой карбидной и оксидной фазы.

В таблице 6.5 приведены сравнительные данные по показателям коэффициента трения-скольжения для различных пар трения без применения смазки (условие сухого трения) [259]. Видно, что разработанный КМ характеризуется показателем коэффициента трения скольжения, близким к этому показателю для пар трения «бронза – сталь» и «графит – сталь».

Таблица 6.5 - Показатели коэффициентов трения скольжения для различных пар трения

Вид пары трения	Коэффициент трения скольжения
алюминий - сталь	0,47
медь - сталь	0,36
бронза - сталь	0,1 – 0,18
графит - сталь	0,1
<i>разработанный КМ - сталь</i>	<i>0,16</i>

Можно полагать, что улучшение трибологических свойств разработанного композиционного материала может быть достигнуто за счет повышения содержания армирующих наночастиц в матрице.

6.3 Особенности изготовления и физико-механические свойства волоконно-армированного композиционного материала Al-Al₂O₃ (матрица) – сталь (волокно), полученного твердофазным спеканием на воздухе порошковых заготовок из ПАП-2, наполненных стальным волокном

Целью данной разработки было получение легкого (с плотностью не более 3 г/см³), ударопрочного материала для возможного его использования в качестве элемента в комбинированной бронезащите.

Предварительный анализ современной научно-технической литературы [228 - 255] показал, что весьма перспективной является конструкция комбинированной бронезащиты (бронемодуля), состоящей из внешнего высокотвердого керамического слоя, соединенного с энергопоглощающей подложкой, выполненной из металла (например, стали, алюминия, титана) или органопластика. По нашему мнению, такая подложка, способная эффективно поглощать кинетическую энергию пули, может быть изготовлена по описанной ниже технологии.

Ее изготовление предполагает гранулирование порошка ПАП-2 (операция 1, рисунок 6.23). В результате реализации этой технологической операции обеспечивалась текучесть порошка и подавлялась летучесть его пылевидной фракции.

Для проведения гранулирования в заданную навеску порошка ПАП-2 (продукт промышленной поставки) вводили расчетный объем разбавленного водного раствора жидкого стекла – гидросиликата натрия ($n\text{Na}_2\text{O} \cdot m\text{SiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, где m/n – модуль жидкого стекла, варьируемый от 1 до 4, величина x изменяется в пределах от 1 до 14) в количестве 3% масс в пересчете на сухой остаток вещества. Величина разбавления составляла 1 : 20 (1 часть жидкого стекла к 20 частям воды по объему).

Смешивание компонентов производили с использованием высокоскоростной пропеллерной мешалки.

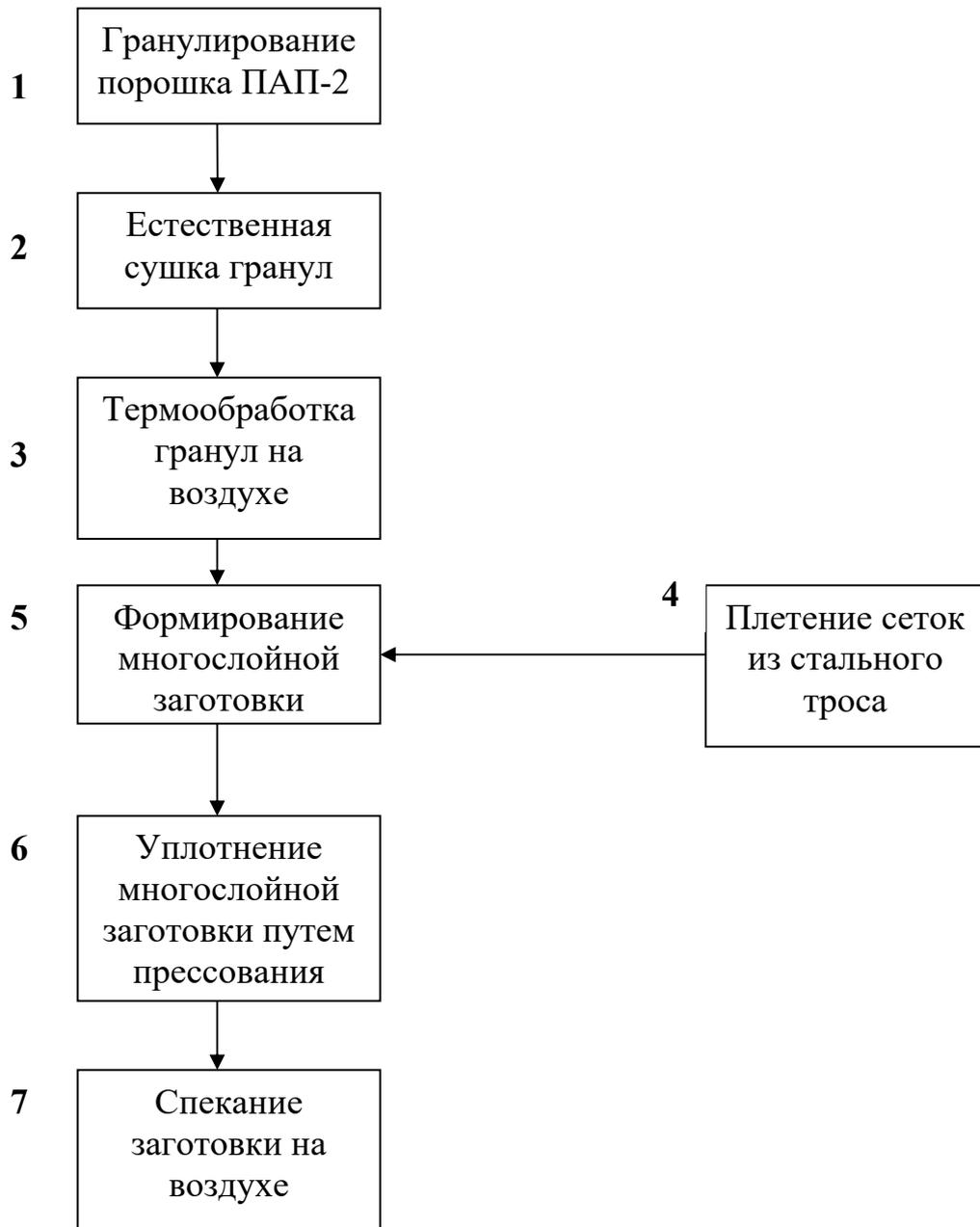


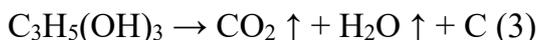
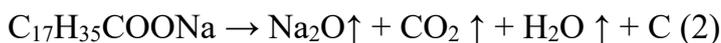
Рисунок 6.23 - Последовательность технологических операций, используемых для получения композиционного материала Al-Al₂O₃ (матрица) – сталь (волокно).

В процессе смешивания на поверхности частиц порошка ПАП-2 инициировалась химическая реакция взаимодействия стеарина со щелочью (NaOH) - продуктом гидролиза жидкого стекла: $C_3H_5(C_{18}H_{35}O_2)_3 + 3NaOH = 3C_{17}H_{35}COONa + C_3H_5(OH)_3$ (1).

В результате данной реакции имело место образование стеарата натрия и глицерина в тонком слое на поверхности чешуйчатых алюминиевых частиц, что приводило к образованию пластичной массы, напоминающей влажную глину (глиноподобная масса с влажностью 54 %).

Для получения гранул полученную массу продавливали через ячейки сита размером 1,5 мм.

После естественной сушки гранул при комнатной температуре до нулевой влажности (операция 2) проводили их термообработку на воздухе (операция 3) при температуре 350 – 400 °С до полного удаления газообразных продуктов разложения органических компонентов в соответствии с химическими реакциями:



Полученный углеродный остаток в виде рентгеноаморфной фазы сохраняется в объеме гранул и выполняет функцию твердой смазки, существенно улучшающей их прессуемость (гранулированный ПАП-2 показан на рисунке 6.24).

Химические реакции (1) – (3) являются главными, обеспечивающими формообразование гранул и их фазовый состав.

В качестве волокна для армирования использовали стальной трос (аустенитная сталь - 08X17H13M2), из которого сплетали сетки при помощи специального устройства (операция 4, рисунок 6.25).

Для формирования многослойной заготовки (операция 5) в гнездо стальной пресс-формы (рисунок 6.26) засыпали заданную навеску матричного гранулированного порошка и разравнивали его в виде равномерного по толщине слоя. На поверхность этого слоя укладывали сетку, сплетенную из троса. Затем вновь производили засыпку матричного порошка фиксированной навески, обеспечивающей определенное соотношение толщины слоя матричного порошка (t_{Al}) к толщине сетки (t_s). Соотношение t_{Al}/t_s варьировали от 2:1 до 3:1, оно определяло плотность и прочность спеченного материала (таблица 6.6).



Рисунок 6.24 - Вид гранулированного порошка ПАП-2 после проведения технологической операции 3.

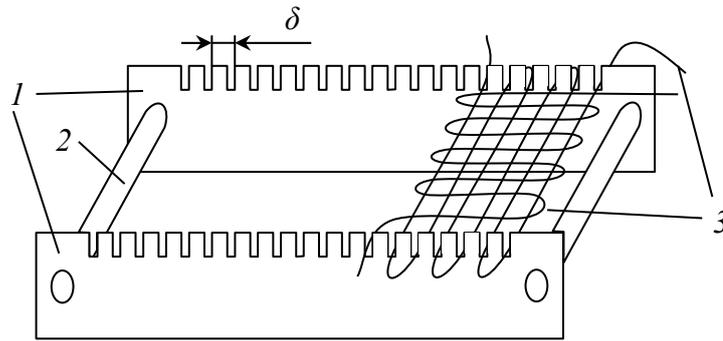


Рисунок 6.25 - Устройство для плетения сетки из стального троса. 1 – дюралевые гребенки ($\delta = 5$ мм), 2 – дюралевые дистанционные стержни, 3 – стальной трос.

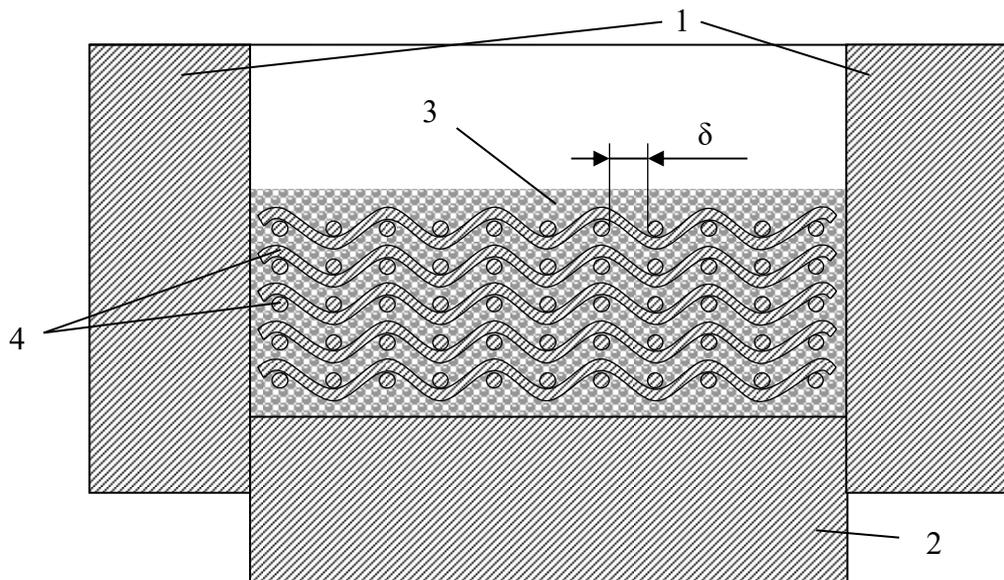


Рисунок 6.26 - Схема армирования порошковой матрицы Al-Al₂O₃ сетками полотняного плетения из стального троса, 1 – матрица пресс-формы, 2 – пуансон, 3 – слой матричного порошка, 4 – стальная сетка – $\delta = 5$ мм (размер ячейки).

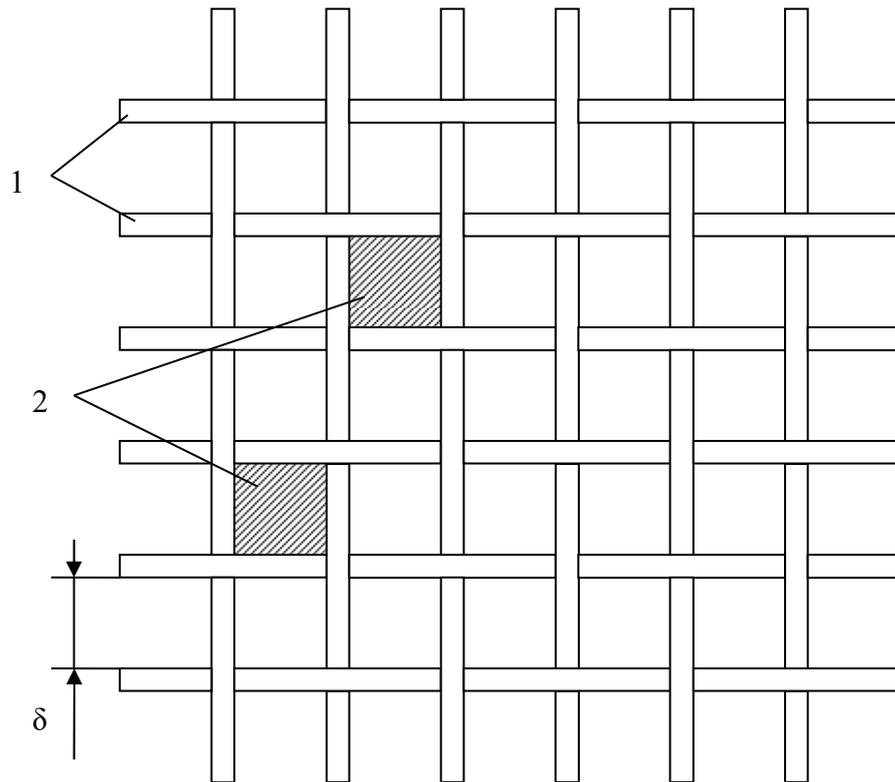


Рисунок 6.27 - Схематическое изображение сетки полотняного плетения из стального троса в объеме заготовки: 1 – стальной трос, 2 – «перемычки - мостики» между соседними матричными алюминиевыми слоями в ячейках стальной сетки ($\delta = 5$ мм).

При варьировании t_{Al}/t_s в указанных пределах достигалась малая толщина прослойки матричного порошка между соседними сетками без их «перехлестов» при прессовании с образованием «перемычек - мостиков» (2) между матричными слоями в ячейках сетки (операция 6, рисунок 6.27).

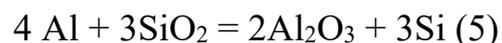
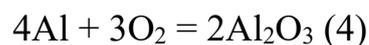
Отметим, что для проведения механических испытаний изготавливали образцы путем формирования многослойной заготовки, которая содержала 6 слоев матричного порошка и 5 сеток (внешние слои были выполнены из матричного порошка).

Уплотнение многослойной заготовки проводили прессованием под давлением 700 МПа, исключая деформацию троса и возникновение «перепрессовочных» трещин в матрице. Такой режим прессования обеспечивал получение плотных бездефектных заготовок.

Спекание многослойной заготовки (операция 7) проводили на воздухе при температуре (Т) 550 – 600 °С в течение (τ) 15 – 30 минут (таблица 6.6). При указанных температурно-временных параметрах процесса спекания происходило формирование стабильной оксидной связи между волокном и матрицей.

По данным РФА зафиксирован следующий фазовый состав матрицы (% об) после спекания материала: Al (80%), γ -Al₂O₃ (10%), α – Na₂Si₂O₅ (6%), Si (2%), C (2%).

Следует отметить, что образование алюмооксидной фазы связано с протеканием реакций (4) и (5), формирование кристаллов кремния и натрий-силикатного соединения достигается в результате реакций (5) и (6):



Появление углерода связано с кристаллизацией в процессе спекания углеродной рентгеноаморфной фазы – продукта реакций (2) и (3).

Изучение физико-механических свойств волоконно-армированного КМ Al-Al₂O₃ (матрица) – сталь (волокно).

Установлено, что при изменении объемной доли ($V, \%$) стального волокна от 15 до 20 % плотность разработанного композиционного составляла 2,60 – 2,85 г/см³ (таблица 6.6). Его прочность при изгибе, рассчитанная по нагрузке, соответствующей первому скачку трещины в матрице, варьировалась от 500 до 600 МПа.

Таблица 6.6 - Зависимость плотности и прочности материала от температурно-временных параметров его спекания

№	t_{A1}/t_s	$V, \% \text{ об}$	$T, ^\circ\text{C}$	$\tau, \text{ мин}$	$\rho, \text{ г/см}^3$	$\sigma_{\text{изг}}, \text{ МПа}$
1	2:1	20	600	15	2,85	600
2	2,5:1	18	570	23	2,75	550
3	3:1	15	550	30	2,60	500

t_{A1} – толщина слоя матричного порошка, t_s - толщина сетки.

Поскольку данный материал является структурно-неоднородным, то для изучения его характеристик разрушения необходимо было испытывать образцы с надрезом (концентратором напряжений), вершина которого находилась как в теле армирующего троса (вариант А), так и в матрице (вариант Б) (рисунок 6.28).

В этих обоих случаях (для материала с $V = 20\% \text{ об}$) были получены диаграммы деформирования надрезанных образцов (рисунок 6.29), которые демонстрируют дискретный и замедленный характер разрушения при статическом нагружении, сопровождающийся скачками нагрузки ($P_1 \dots P_n$). Указанные скачки нагрузки проявляются в результате последовательных актов разрушения «перемычек - мостиков» (1) между матричными слоями (2) путем их среза тросом (3) под действием сдвиговых напряжений при нагружении (рисунок 6.30).

Полученные характеристики разрушения (K_{Ic} – коэффициент трещиностойкости и γ_F - удельная эффективная работа разрушения) при нагружении по варианту А выше, чем по варианту Б (таблица 6.7).

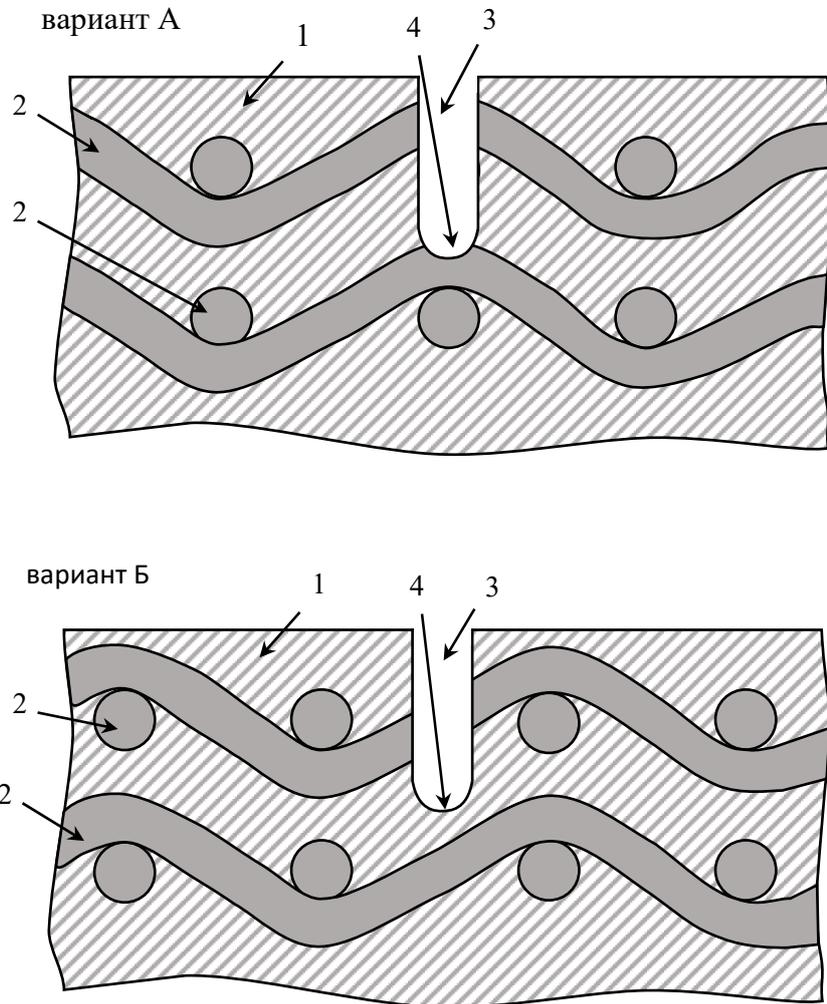
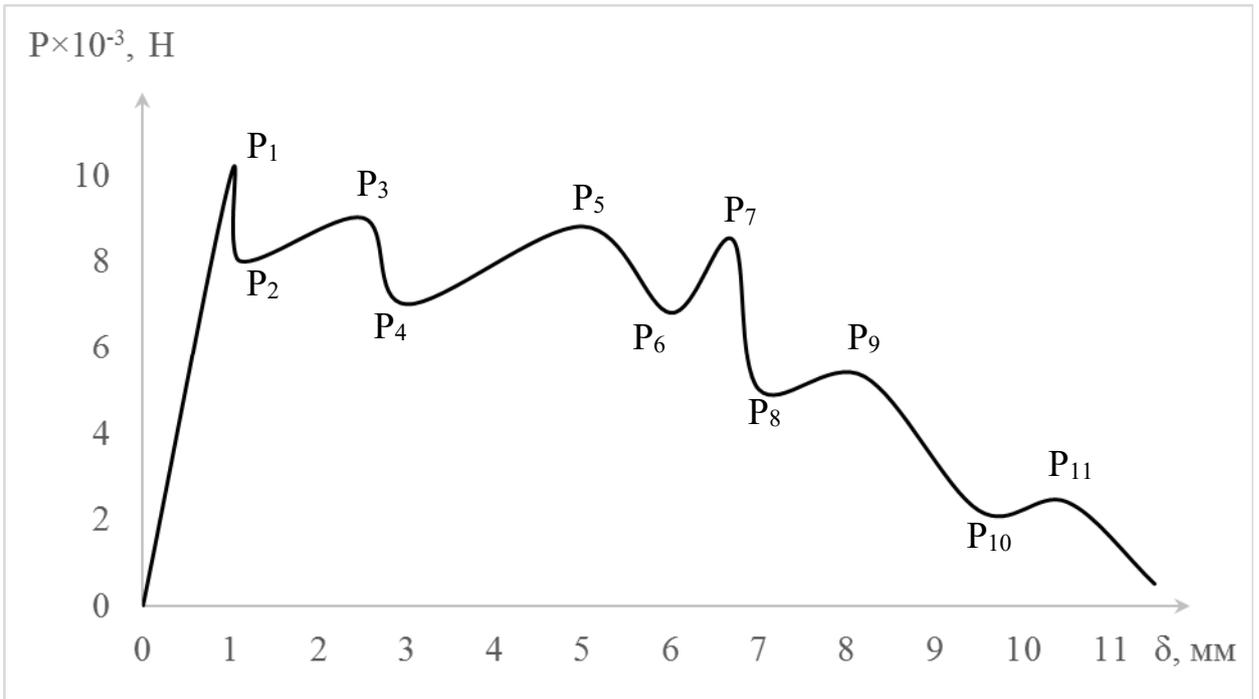


Рисунок 6.28 - Схематическое изображение испытываемого образца для получения характеристик разрушения, 1 – матрица, 2 – стальной трос, 3 – надрез, 4 – вершина надреза (вариант А – вершина надреза – в теле троса, вариант Б – вершина надреза – в матрице).

вариант А



вариант Б

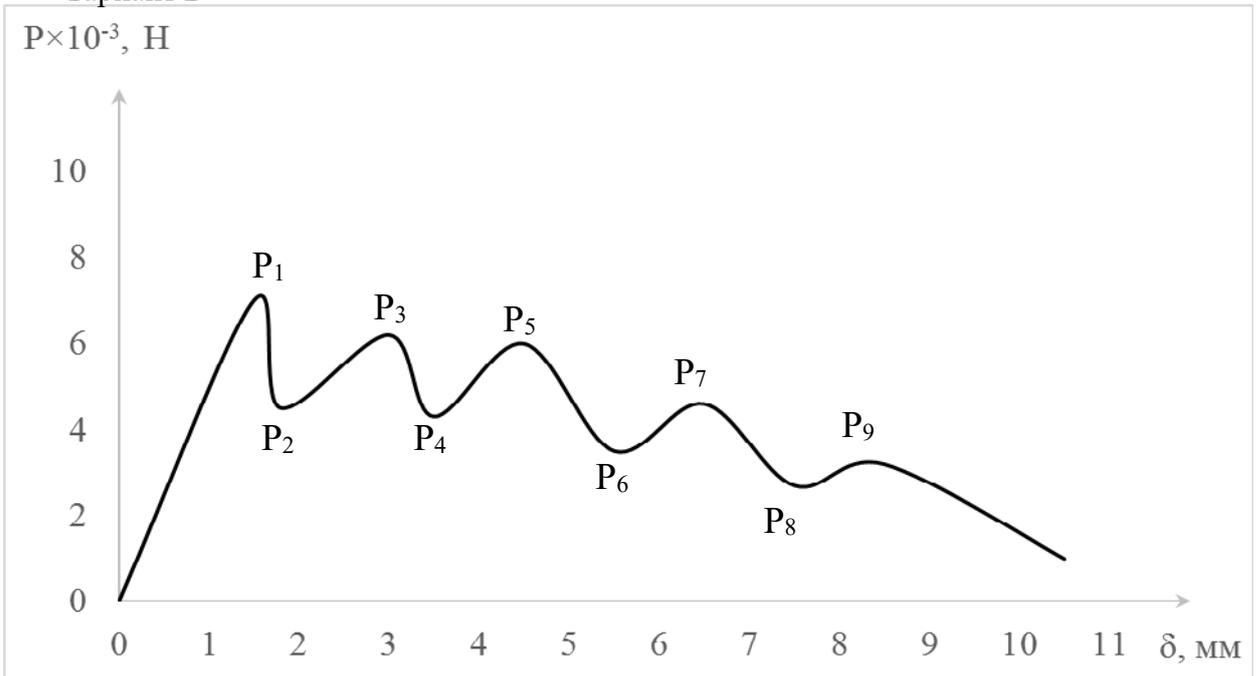


Рисунок 6.29 - Вид диаграмм деформирования P (нагрузка) – δ (прогиб) надрезанного образца сосредоточенной нагрузкой, $P_1 - P_2 \dots P_n$ – скачки нагрузки (вариант А – вершина надреза – в теле троса, вариант Б – вершина надреза – в матрице).

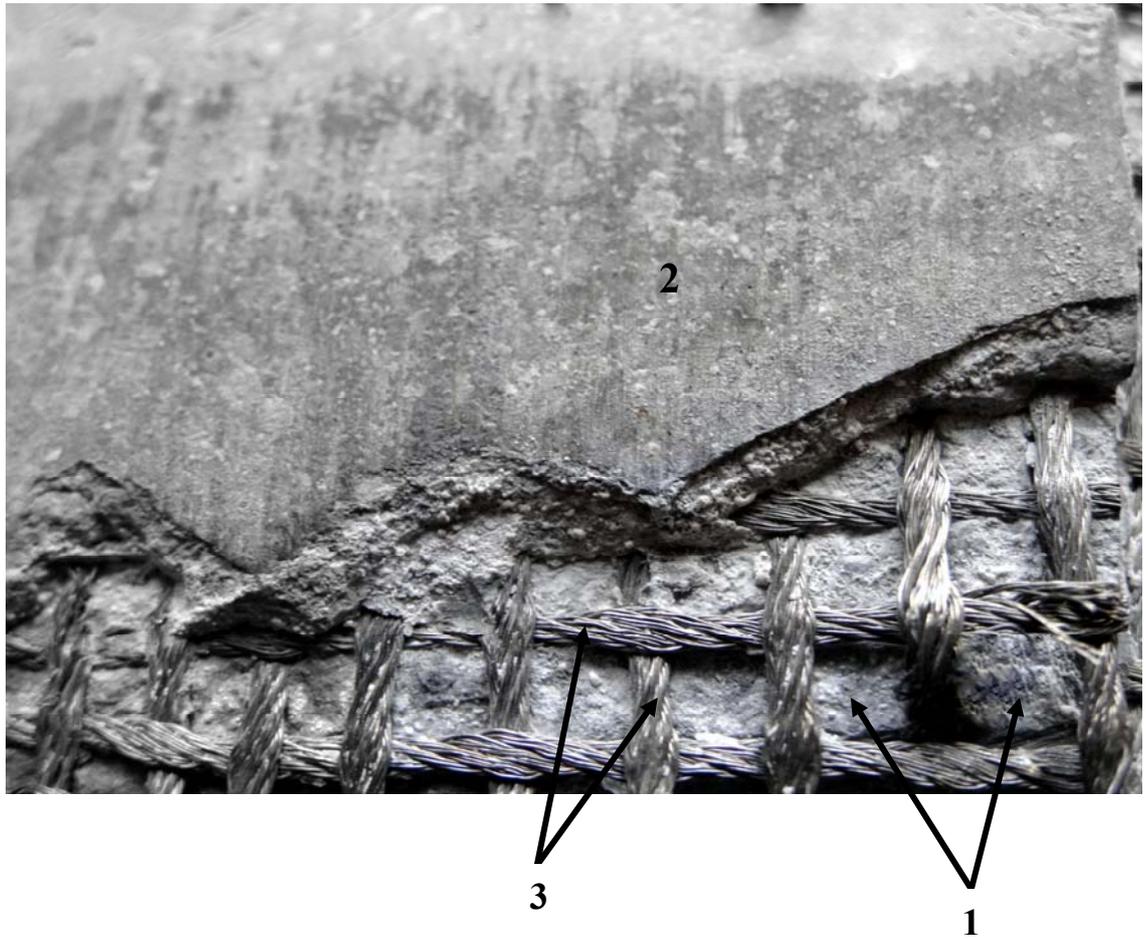


Рисунок 6.30 - Вид поверхности разрушения волокно-армированного КМ, 1 - «перемычки - мостики» между соседними матричными слоями, 2 – внешний матричный слой, 3 – стальной трос.

Это связано со значительно более высокой начальной нагрузкой инициирования разрушения (P_1) по первому варианту по сравнению со вторым.

Однако при испытании на ударную вязкость разница показателей КСУ, полученных по вариантам А и Б, нивелируется (таблица 6.7). Этот факт объясняется тем, что при высокоскоростном приложении нагрузки в момент удара разрушение инициируется сразу в значительном объеме материала.

При этом повышенная ударная вязкость обеспечивается одновременным протеканием трех основных процессов, требующих значительной затраты энергии: срезом «перемычек - мостиков», как и в случае статического нагружения, вытягиванием волокна из матрицы, а также сдвигом слоистых пакетов внутри матрицы (рисунок 6.31).

В результате можно констатировать, что разработанный композиционный материал имеет плотность меньшую, чем у титанового сплава, трещиностойкость (по параметру K_{Ic}), сопоставимую с деформируемым алюминиевым сплавом, а по параметрам γ_F и КСУ он превышает на порядок данные показатели для стали, алюминиевого и титанового сплава (таблица 6.8).

Таблица 6.7 - Характеристики разрушения КМ в зависимости от варианта его нагружения

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

А – при нагружении вершина надреза расположена в теле армирующего троса, Б – вершина надреза – в матрице.

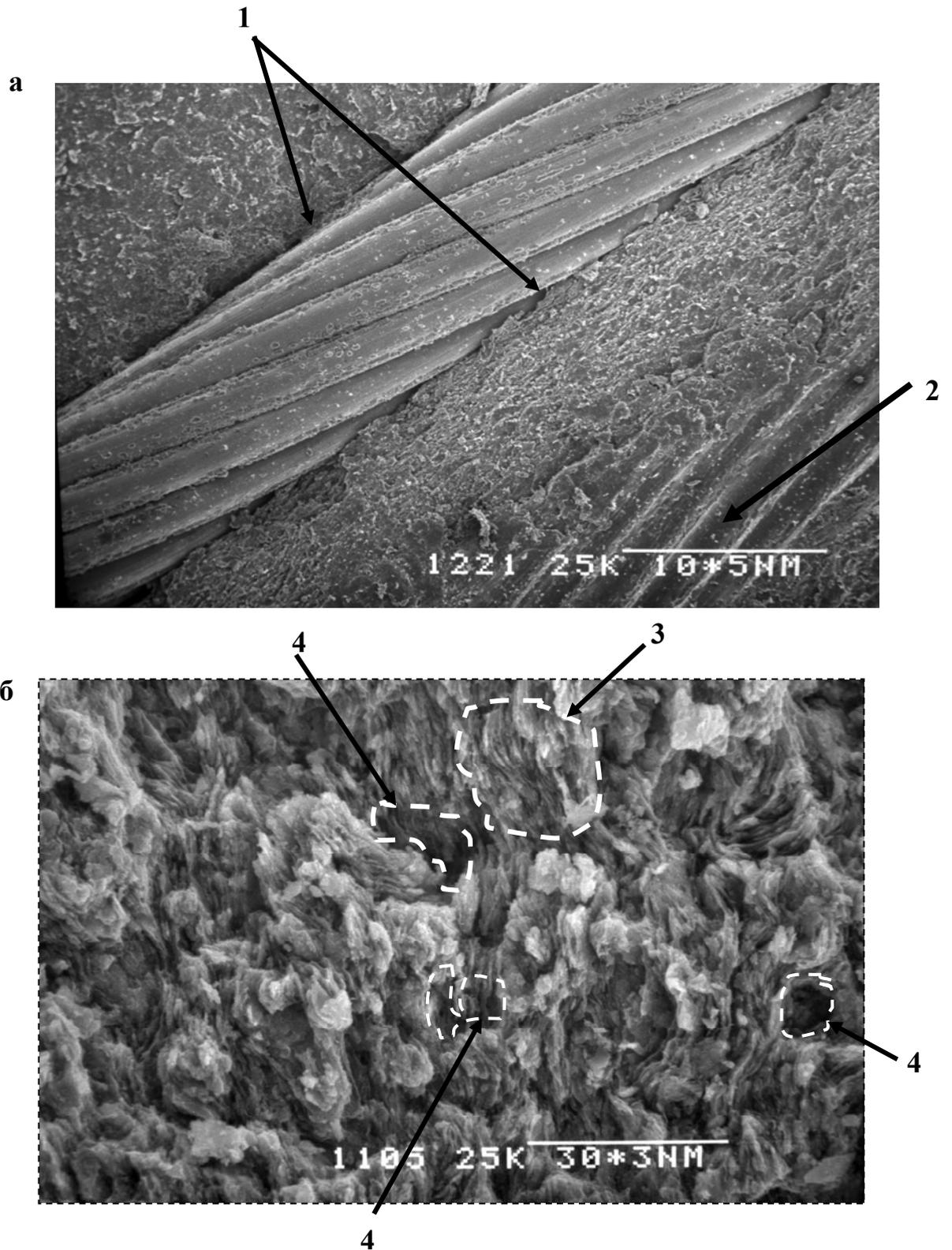


Рисунок 6.31 - Вид поверхности разрушения волокноармированного КМ, а – поверхность раздела матрица – стальной трос (1), 2 – рельеф, образованный вследствие вытягивания стального троса из матрицы (длина линии-метки – 1мм), б – поверхность разрушения матрицы: 3 – слоистый пакет из диффузионно-связанных чешуйчатых частиц, 4 – полости, образованные вследствие сдвига слоистых пакетов (длина масштабной линии - 30 мкм).

Таблица 6.8 - Плотность и характеристики разрушения некоторых конструкционных материалов

Материал	ρ , г/см ³	K_{Ic} , МПа·м ^{1/2}	γ_F , Дж/м ²	KCU, Дж/м ²
Алюминиевый деформируемый сплав [256]	2,70 - 2,89	30 - 45	$\sim 10^3$	$(1,5-5) \cdot 10^5$
Титановый сплав BT-20 [2]	4,5	60 - 100	$\sim 10^3$	$(2,8-7,6) \cdot 10^5$
Сталь 3 [224]	7,8	45 - 60	$4 \cdot 10^3$	$(6 - 12) \cdot 10^5$
Алюмооксидная керамика [256,257]	3,99	3 - 5	10 - 50	$(5 - 6) \cdot 10^3$
<i>Разработанный КМ (V=20%)</i>	<i>2,85</i>	<i>15 - 30</i>	<i>$8 \cdot 10^4$</i>	<i>$\sim 10^6$</i>

В рамках данной работы была проведена оценка возможности использования разработанного КМ в качестве элемента комбинированной бронезащиты – «энергопоглощающей подложки».

Было установлено, что использование собственно данного материала в качестве бронезащиты не эффективно (рисунок 6.32). В этом случае пластина (85x100x10, мм) не останавливала пулю с твердосплавным сердечником после выстрела с расстояния 5-и метров из пистолета Ярыгина.

Однако происходило образование протяженной воронки, что свидетельствовало о вовлечении в разрушение значительного объема материала мишени и высокой энергоемкости этого процесса.

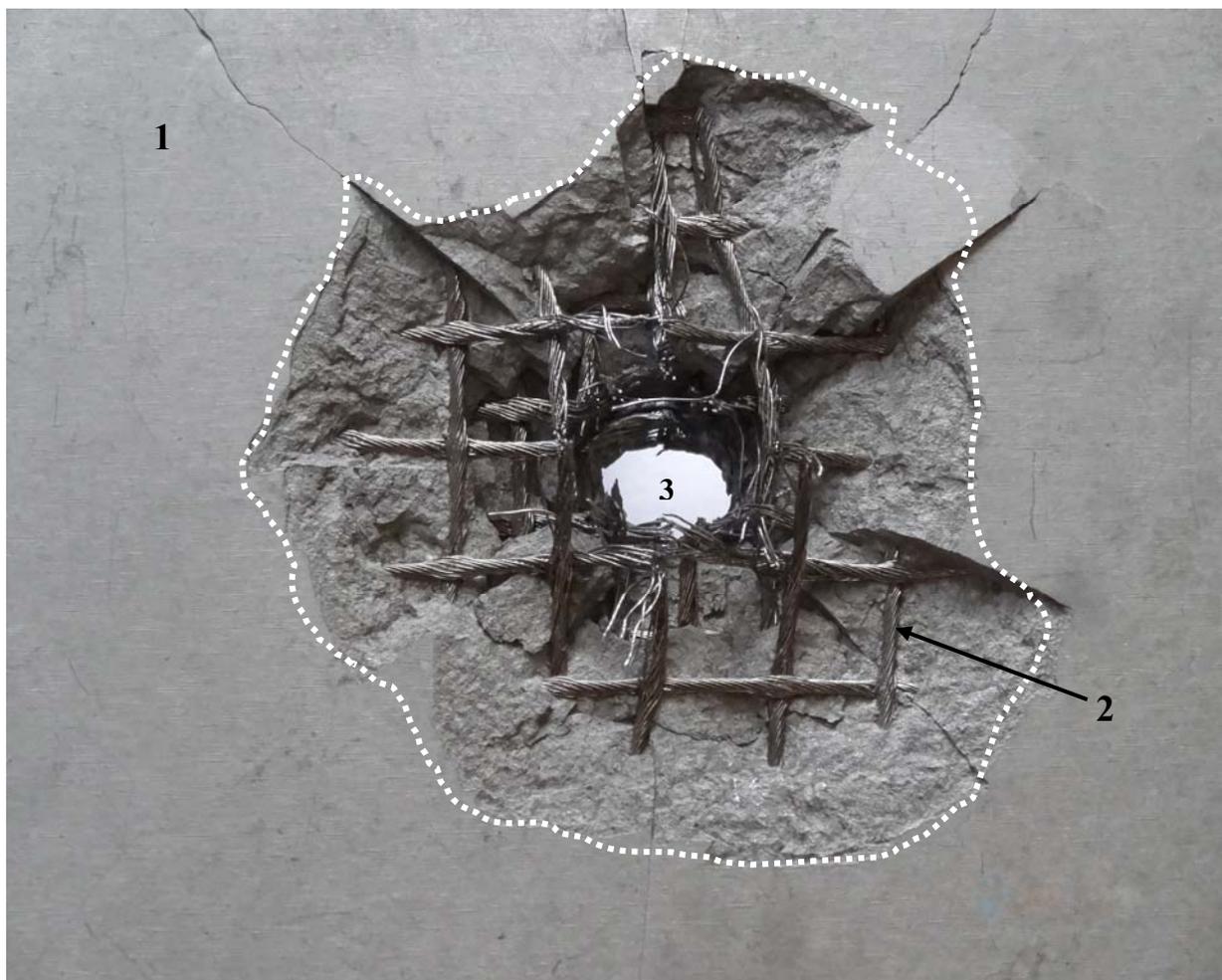


Рисунок 6.32 - Вид мишени из разработанного КМ ($V=20\%$) после выстрела из пистолета Ярыгина с расстояния 5 - и метров, 1 – матрица, 2 – стальной трос, 3 – пулевое отверстие (белой штрих-линией выделена «воронка», образующаяся в результате выстрела).

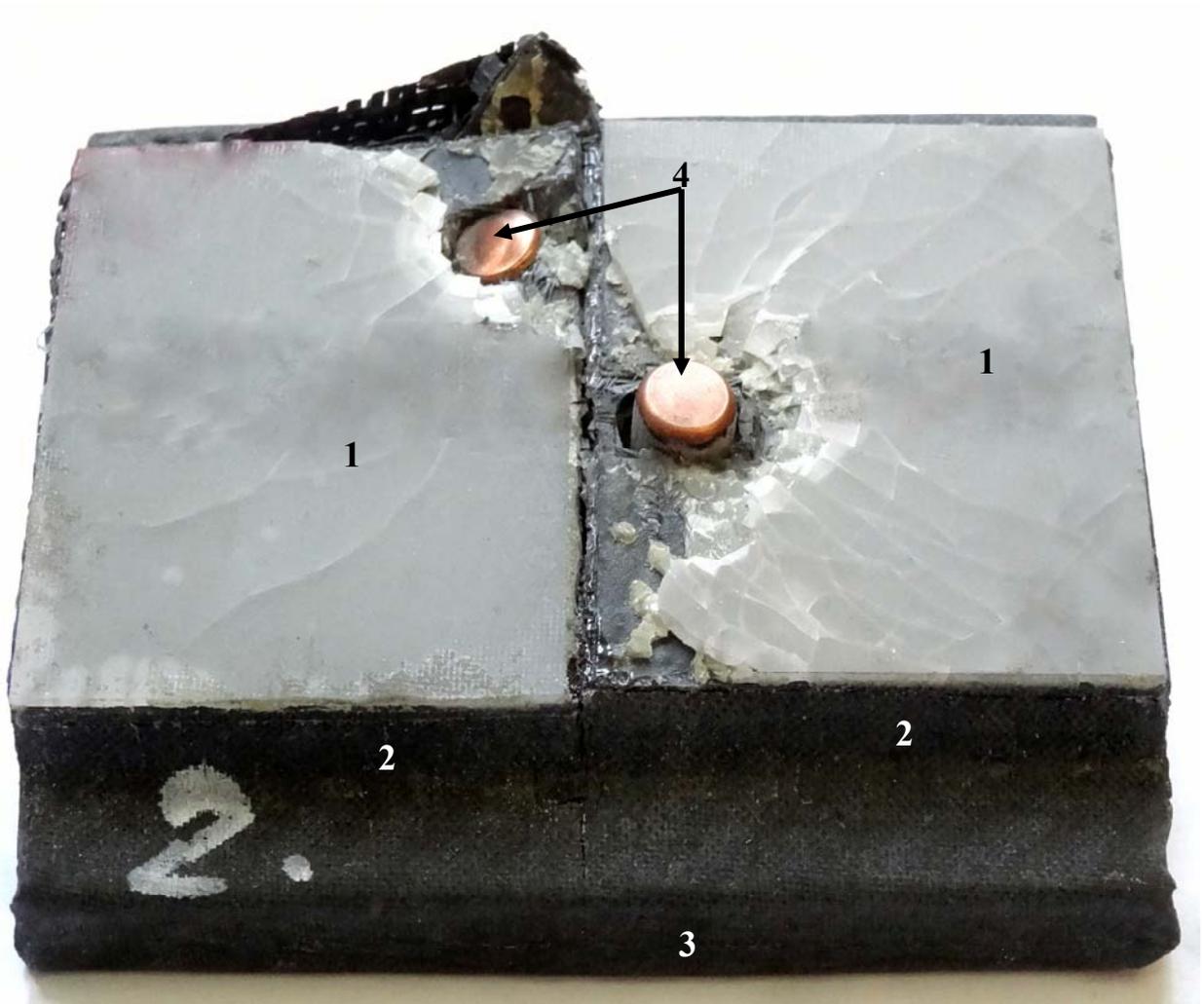


Рисунок 6.33 - Вид комбинированной бронезащиты после 2-х последовательных выстрелов из пистолета Ярыгина с расстояния 5 - и метров, 1 – внешний слой из высокоплотного корунда, 2 - пакеты из чередующихся слоев высокоплотного корунда и углеродной ткани, 3 – пластина из разработанного КМ ($V=20\%$), покрытого слоем углеродной ткани, 4 – пули с твердосплавным сердечником, остановленные на поверхности пластины (3).

В случае создания комбинированной бронезащиты путем соединения пластины из разработанного КМ (так называемой «энергопоглощающей подложки») с пакетом из чередующихся слоев высокоплотного корунда и углеродной ткани имела место остановка пули на поверхности пластины КМ (рисунок 6.33).

В этом случае пластина из КМ обеспечивала эффективное гашение энергии удара пули после ее взаимодействия с чередующимися высокотвердыми корундовыми слоями и высоковязкими слоями углеродной ткани. При этом слои из углеродной ткани удерживали от разлета осколки корунда в результате его хрупкого разрушения, что позволяло производить повторные выстрелы. Толщина данного изделия бронезащиты – 20 мм, ширина и длина – 85x100, плотность 2,9 г/см³, поверхностная масса – 58 кг/м².

Проведенное исследование позволяет сделать вывод о перспективности использования волокно-армированного КМ - Al-Al₂O₃ (матрица) – сталь (волокно) в качестве легкого элемента комбинированной бронезащиты.

Выводы по главе 6

1. В результате предварительных экспериментов установлено, что повышение уровня физико-механических свойств разрабатываемых композиционных материалов в системе Al - Al₂O₃ может быть обеспечено использованием композитного подхода к формированию их структуры – путем армирования матрицы дисперсными частицами или волокнами, то есть созданием дисперсно-упрочненных или волокно-армированных композитов.

2. Получен нанослоистый дисперсно-упрочненный композит Al - γ -Al₂O₃ (3,8%) твердофазным спеканием в вакууме (600 °С, 1 час) с плотностью 2,54 г/см³, прочностью при изгибе 320 МПа, σ_B (20 °С) = 200 МПа, σ_B (300 °С) = 180 МПа, σ_B (500 °С) = 80 МПа, σ_B (600 °С) = 50 МПа (для сравнения эти

характеристики для САП-1: содержание $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ - 7,5%, плотность – 2,75 г/см³, $\sigma_{\text{в}}(20\text{ }^\circ\text{C}) = 300$ МПа, $\sigma_{\text{в}}(350\text{ }^\circ\text{C}) = 120$ МПа, $\sigma_{\text{в}}(500\text{ }^\circ\text{C}) = 60$ МПа).

Повышенная жаропрочность разработанного материала (по сравнению с САП-1) объясняется более эффективным торможением дислокаций наноразмерными включениями $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ в пределах ограниченного объема нанослоев: в этом случае для преодоления дислокациями границ между нанослоями требуется дополнительное приращение нагрузки, обеспечивающей их перемещение в полосах скольжения.

3. Получен нанослоистый дисперсно-упрочненный композит $\text{Al} - \text{Al}_4\text{C}_3$ (8-14%)- $\delta\text{Al}_2\text{O}_3$ (3 – 6 %) жидкофазным спеканием в вакууме (650 °С, 10-120 минут). Его лучшие свойства: плотность 2,65 г/см³, прочность при изгибе $\sigma_{\text{изг}}(20\text{ }^\circ\text{C}) = 500$ МПа, $\sigma_{\text{изг}}(600\text{ }^\circ\text{C}) = 150$ МПа, $\sigma_{\text{в}}(20\text{ }^\circ\text{C}) = 300$ МПа, $\sigma_{\text{в}}(300\text{ }^\circ\text{C}) = 280$ МПа, $\sigma_{\text{в}}(500\text{ }^\circ\text{C}) = 95$ МПа, $\sigma_{\text{в}}(600\text{ }^\circ\text{C}) = 80$ МПа, $\text{КСУ} = 1,1 \cdot 10^5$ Дж/м².

Более высокая жаропрочность данного материала, в сравнении с композитом $\text{Al} - \gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ (3,8%), полученным твердофазным спеканием, обусловлена наиболее эффективным торможением дислокаций в пределах объема нанослоев (при продольном и поперечном скольжении) игольчатыми наноразмерными частицами Al_4C_3 , закристаллизованными из эвтектического расплава, а также благодаря более высокой концентрации таких частиц – барьеров для движущихся дислокаций в нанослоях.

4. Установлено, что повышенная ударная вязкость композиционного материала $\text{Al} - \text{Al}_4\text{C}_3 - \delta\text{Al}_2\text{O}_3$ обеспечивается путем диссипации энергии удара вследствие вовлечения в разрушение его значительного объема: на фрактограммах поверхности излома зафиксировано образование многочисленных ступенек скола между слоистыми блоками вследствие многократного ветвления трещины, а также отдельных ямок вязкого излома и протяженных областей из ямок вязкого излома.

Показано, что образование ямок вязкого излома связано с деформацией и разрывом пластичной алюминиевой матрицы на твердых наноразмерных включениях - частицах, попадающих во фронт движущейся трещины.

5. Изучено поведение нанослоистого дисперсно-упрочненного композита (дисперсно-упрочняющая фаза - наноразмерные частицы Al_4C_3 - 8% и δAl_2O_3 - 3%) в трибосопряжении при условии сухого трения по схеме «стержень – диск» (контртело – шарик из стали ШХ – 15, нагрузка – 1Н).

Зафиксирован стабильный режим работы данного трибосопряжения на протяжении всей рабочей длины пробега, характеризующийся малым, неизменным коэффициентом трения скольжения – 0,16, незначительным износом композитного образца ($3,12 \cdot 10^{-3}$ мм³/н/м) и контртела ($\sim 10^{-7}$ мм³/н/м), а также отсутствием «схватывания» трущихся поверхностей.

Достигнутый коэффициент трения скольжения в данном трибосопряжении сопоставим со значениями данного коэффициента для пар трения – «бронза – сталь» и «графит – сталь».

6. Получен легкий (с плотностью менее 3 г/см³) волокноармированный композит Al-Al₂O₃ (матрица) – сталь (волокно), в основе технологии его получения лежит последовательная укладка в матрице пресс-формы чередующихся слоев гранулированного порошка ПАП-2 и стальных сеток (аустенитная сталь 08X17H13M2) с размером ячеек 5 мм, сплетенных из троса диаметром 1 мм, прессование полученной заготовки и ее спекание на воздухе.

7. Достигнуты следующие свойства волокноармированного композита Al-Al₂O₃ (матрица) – сталь (волокно) при содержании армирующего компонента – 15-20% об: плотность – $\rho = 2,60 - 2,85$ г/см³, предел прочности при изгибе – $\sigma_{изг} = 500-600$ МПа, трещиностойкость – $K_{Ic} = 15 - 30$ МПа · м^{1/2}, удельная эффективная работа разрушения – $\gamma_F = (2-8) \cdot 10^4$ Дж/м², ударная вязкость- $KCU = \sim 10^6$ Дж/м² (в сравнении с конструкционным титановым сплавом: $\rho = 4,5$ г/см³, $K_{Ic} = 60 - 100$ МПа · м^{1/2}, $\gamma_F = \sim 10^3$ Дж/м², $KCU = (2,8 - 7,6) \cdot 10^5$ Дж/м²).

8. Установлено, что особенностью разрушения волокноармированного композита Al-Al₂O₃ (матрица) – сталь (волокно) при

статическом нагружении является его дискретный и замедленный характер, сопровождающийся скачками нагрузки, фиксируемыми на диаграммах деформирования. Указанные скачки нагрузки проявляются в результате последовательных актов разрушения «перемычек - мостиков» между матричными слоями путем их среза тросом под действием сдвиговых напряжений при нагружении. В результате указанного дискретного разрушения достигались повышенные показатели характеристики γ_F разработанного композита.

9. Установлено, что повышенная ударная вязкость волокно-армированного композита Al-Al₂O₃ (матрица) – сталь (волокно) обеспечивается одновременным протеканием трех основных процессов, требующих значительной затраты энергии: срезом «перемычек - мостиков», как и в случае статического нагружения, вытягиванием волокна из матрицы, а также сдвигом слоистых пакетов внутри матрицы.

10. Показана перспективность использования разработанного волокно-армированного композита Al-Al₂O₃ (матрица) – сталь (волокно) в качестве элемента комбинированной бронезащиты – «энергопоглощающей подложки» (толщина данного изделия бронезащиты – 20 мм, ширина и длина – 85x100 мм, плотность 2,9 г/см³, поверхностная масса – 58 кг/м²).

Выводы по работе

1. Впервые разработаны физико-химические и научно-технологические основы экономичной и универсальной технологии, позволяющей получать новые нанослоистые алюмоматричные дисперсно-упрочненные и волокно-армированные композиционные материалы с повышенными физико-механическими свойствами, а также высокопористую керамику на основе Al₂O₃, при использовании в качестве исходного сырья промышленно

производимого высокодисперсного алюминиевого порошка ПАП – 2 с чешуйчатой формой частиц субмикронной толщины.

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

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

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

Получены уравнения прессования для порошка в исходном состоянии, после отжига на воздухе и после различных режимов вакуумной термообработки. Установлено, что улучшение прессуемости порошка достигается в результате его вакуумной термообработки. При этом с увеличением времени термообработки (от 1 до 14 часов при 600 °С и 650 °С) наблюдается тенденция ее понижения. Такое поведение объясняется особенностями накопления оксидной фазы при термообработке в условиях

разрежения (10^{-5} мм.рт.ст.) и подтверждено результатами рентгенофазового анализа.

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

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

7. На основании предложенной физической модели армирования пористого алюмооксидного материала чешуйчатыми частицами ПАП-2, разработан технологический подход, позволяющий получать керамику, сочетающую высокую пористость, прочность и термостойкость (открытая пористость 38 – 50 %, плотность 1,9 – 2,3 г/см³, прочность при изгибе 10 – 50 МПа). Данный технологический подход реализуется путем ФГ порошковой заготовки из композитной смеси – ПАП-2 (30 – 70% об) - сферолиты технического глинозема, с последующим ее спеканием на воздухе при 1500 °С.

8. Разработан способ получения пористой алюмооксидной керамики с использованием эффекта «зонального уплотнения» при спекании порошковых заготовок из высокодисперсных продуктов сгорания на воздухе чешуйчатых частиц алюминиевого порошка ПАП-2 (плотность материала - 2,45 г/см³, общая пористость - 39%, открытая пористость – 30%, закрытая пористость – 9%, прочность при изгибе – 50 – 60 МПа).

9. Разработан способ получения ультралегковесной теплоизоляции (с плотностью 0,25 – 0,5 г/см³ и пористостью 88 – 93%) путем ФГ порошковой

заготовки из композитной смеси – ПАП-2 (10 – 30% об) - каолиновые волокна. Ее эффективный коэффициент теплопроводности в температурном интервале 20 – 1000 °С составляет 0,06 – 0,17 Вт/м·К.

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

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

Получен нанослоистый дисперсно-упрочненный композит Al - γ -Al₂O₃ (3,8%) твердофазным спеканием в вакууме (600 °С, 1 час) с плотностью 2,54 г/см³, $\sigma_{изг}(20\text{ }^\circ\text{C}) = 320$ МПа, $\sigma_{в}(20\text{ }^\circ\text{C}) = 200$ МПа, $\sigma_{в}(500\text{ }^\circ\text{C}) = 80$ МПа.

Получен нанослоистый дисперсно-упрочненный композит Al – Al₄C₃ (8%) - δ -Al₂O₃ (3%) жидкофазным спеканием в вакууме (650 °С, 1 час) с плотностью 2,65 г/см³, $\sigma_{изг}(20\text{ }^\circ\text{C}) = 500$ МПа, $\sigma_{в}(20\text{ }^\circ\text{C}) = 300$ МПа, $\sigma_{в}(500\text{ }^\circ\text{C}) = 95$ МПа, KCU = $1,1 \cdot 10^5$ Дж/м².

Повышенная жаропрочность разработанных материалов, помимо эффективного торможения дислокаций при повышенной температуре наноразмерными включениями $\gamma(\delta)$ -Al₂O₃ и Al₄C₃, объясняется необходимостью дополнительного приращения нагрузки для преодоления дислокациями границ между нанослоями.

12. Показано, что армирование композиционного материала Al-Al₂O₃ путем введения в объем порошковых заготовок из ПАП - 2 сеток, сплетенных из троса (1x19) аустенитной стали 08X17H13M2, делает его перспективным для использования в качестве «энергопоглощающей подложки» в составе комбинированной бронезащиты.

Список литературы

1. Арзамасов, Б.Н. Материаловедение. / Б.Н. Арзамасов, В.И. Макарова, Г.Г. Мухин, Н.М. Рыжов, В.И. Силаева. – М.: Изд-во МГТУ им. Н.Э. Баумана, 2001. – 648 с.
2. Лясоцкая, В.С. Термическая обработка сварных соединений титановых сплавов. / В.С. Лясоцкая. – М.: Экомет, 2003. – 352 с.
3. Альтман, М.Б. Применение алюминиевых сплавов. / М.Б. Альтман, Г.Н. Андреев, Ю.П. Арбузов. – М.: Металлургия, 1985. – 344 с.
4. Промышленные деформируемые, спеченные и литейные алюминиевые сплавы / под ред. Ф.И. Квасова и И.Н. Фридляндера. М.: Металлургия, 1972. – 552 с.
5. Алиева, С.Г. Промышленные алюминиевые сплавы. / С.Г. Алиева, М.Б. Альтман, С.М. Амбарцумян. - М.: Металлургия, 1984. – 528 с.
6. Белов, Н.А. Фазовый состав промышленных и перспективных алюминиевых сплавов. / Н.А. Белов. – М.: Изд. Дом МИСиС, 2003. – 511 с.
7. Surappa, M. K. Aluminium matrix composites: Challenges and opportunities / M. K. Surappa // Sadhana. – 2003. - v. 28, February/April, parts 1&2. - p. 319–334.
8. Калашников, И.Е. Развитие методов армирования и модифицирования структуры алюмоматричных композиционных материалов / И.Е. Калашников. : Автореф. дисс. д.т.н. – М, 2011. – 50 с.
9. Луц, А.Р. Алюминиевые композиционные сплавы – сплавы будущего. / А.Р. Луц, И.А. Галочкина. – Самара: Самар. гос. техн. ун-т, 2013. – 82 с.
10. Sundaresan, R. Mechanical alloying / R. Sundaresan, Froes F.H // Journ. of metals. – 1987. - № 8. – p. 22 – 27.
11. Darrell, R. Low-cost cast aluminum metal matrix composites / R. Darrell, R. Herling, Joseph A. Carpenter, Philip S. Sklad // Automotive Lightweighting Materials. - 2004. - FY Progress Report. – p. 62-67.

12. Гаршин, А.П. Машиностроительная керамика. / А.П. Гаршин, В.М. Гропянов, Г.П. Зайцев, С.С. Семенов. – СПб: Изд-во СПбГГУ, 1997. – 726 с.
13. Луц, А.Р. Алюминий и его сплавы. / А.Р. Луц, А.А. Суслина. – Самара: Самар. гос. техн. ун-т, 2013. – 81 с.
14. Фридляндер, И.Н. Высокопрочные деформируемые алюминиевые сплавы / И.Н. Фридляндер. – М.: Оборонгиз, 1960. – 291 с.
15. Добаткин, В.И. Быстрозакристаллизованные алюминиевые сплавы / В.И. Добаткин, В.И. Елагин, В.М. Федоров. – М.: ВИЛС, 1995. – 341 с.
16. Бер, Л.Б. Влияние режимов закалки и старения на фазовый состав, механические свойства и сопротивление МКК листов из сплава типа 1370 / Л.Б. Бер, В.С. Синявский, В.В. Захаров, Е.Я. Капуткин, В.Д. Калинин, Т.Д. Ростова, О.Г. Уколова, Е.С. Титкова. // Технология легких сплавов. – 2008. - № 4. – с. 15 – 23.
17. Белов, А.Ф. Строение и свойства авиационных материалов / А.Ф. Белов, Г.П. Бенедиктова, А.С. Висков. – М.: Металлургия, 1989. – 368 с.
18. Белов, Н.А. Структура и упрочнение литейных сплавов системы алюминий – никель – цирконий / Н.А. Белов. // МиТОМ. – 1993. - № 10. – с. 20 – 24.
19. Белов, Н.А. Исследование распада аномально пересыщенных твердых растворов в литых сплавах на основе алюминия, легированных цирконием / Н.А. Белов, В.В. Истомин – Кастровский, Е.С. Наумова. // Изв. вузов. Цветная металлургия. – 1996. – № 4. – с. 45 – 50.
20. Чапкова, Ю.В. Оценка влияния размеров зон Гинье – Престона на упрочнение алюминиевого сплава / Ю.В. Чапкова. // Изв. Тул. ТУ. Технические науки. – 2014. – вып. 11. – ч.1. – с. 138 – 141.
21. Проценко, И.Г. Упрочнение алюминиевых жаропрочных сплавов / И.Г. Проценко, Ю.А. Брусенцов, И.С. Филатов. // Вестник ТГТУ. – 2013. – том 19. - № 2. – с. 436 – 441.

22. Елагин, В.И. Пути развития высокопрочных и жаропрочных конструкционных алюминиевых сплавов в XXI столетии / В.И. Елагин. // МиТОМ. – 2007. - № 9. – с. 3 – 11.

23. Фридляндер, И.Н. Перспективные высокопрочные материалы на алюминиевой основе / И.Н. Фридляндер. // МиТОМ. – 2005. - № 7. – с. 17 – 21.

24. Толеуова, А.Р. Оптимизация состава и структуры деформируемых жаропрочных алюминиевых сплавов / А.Р. Толеуова. // Науч-тех. журнал «Теория, практика, инновации». – 2016. – № 2. – с. 73 – 80.

25. Теплопрочный материал из спеченной алюминиевой пудры (САП) / сб. статей под ред. И.Н. Фридляндера и Б.И. Матвеева. - М.: Оборонгиз, 1961. - 124 с.

26. Алюминиевые сплавы / сб. статей (выпуск 2) под ред. И.Н. Фридляндера. - М.: Оборонгиз, 1963. - 176 с.

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

28. Гопиенко, В.Г. Спеченные материалы из алюминиевых порошков / В.Г. Гопиенко, М.Е. Смагоринский, А.А. Григорьев, А.Д. Беллавин. - М.: Металлургия, 1993. - 320 с.

29. Ципулин, И.П. Исследование процессов производства и обработки материала из спеченной алюминиевой пудры (САП) / И.П. Ципулин : Автореф. дисс. к.т.н. – М, 1967. – 19 с.

30. Кишнев, П.В. Особенности изготовления полуфабрикатов из спеченного алюминиевого порошка (САП), исследование их свойств и структуры / П.В. Кишнев: Автореф. дисс. к. т. н. - М, 1967. - 22 с.

31. Литвинцев, А.И. Кинетика дегазации алюминиевых порошков / А.И. Литвинцев, Л.А. Арбузова. // Порошковая металлургия. – 1967. - №1, с. - 1 – 13.

32. Филичкина, М.П. Исследование процессов обработки алюминиевых

порошков с целью улучшения свойств материала САП / М.П. Филичкина: Автореф. дисс. к. т. н. – М, 1972. - 22 с.

33. Алюминиевые сплавы / сб. статей (вып. 4) под ред. И.Н. Фридляндера. - М: Металлургия, 1966. – 143 с.

34. Фридляндер, И.Н. Машиностроение. Цветные металлы и сплавы. Композиционные металлические материалы: Энциклопедия, том II-3 / И.Н. Фридляндер, О.Г. Сенаторова, О.Е. Осинцев. - М.: Машиностроение, 2001. - 880 с.

35. Карпинос, Д.М. Новые композиционные материалы / Д.М. Карпинос, Л.И. Тучинский., Л.Р. Вишняков. - Киев: Вища школа, 1977. - 312 с.

36. Фридляндер, И.Н. Порошковые алюминиевые сплавы / И.Н. Фридляндер, М.Г. Степанова, Б.И. Матвеев. // МиТОМ. – 1982. - № 8. – с. 8 – 12.

37. Матвеев, Б.И. Жаропрочные порошковые алюминиевые сплавы / Б.И. Матвеев, М.Г. Степанова, В.Д. Балдин, Б.С. Родченков. // МиТОМ. – 1981. - № 6. – с. 10 – 16.

38. Фридляндер, И.Н. Современные алюминиевые, магниевые сплавы и композиционные материалы на их основе / И.Н. Фридляндер. // МиТОМ. – 2002. - № 7. – с. 10 – 24.

39. Dinesh K., Properties and characterization of Al – Al₂O₃ composites processed by casting and powder metallurgy routes (review) / K. Dinesh, A. Geeta, P. Rajesh // Intern. Jour. of latest trends in engineering and technology.- 2013. - v.2. - issue 4 july. - p. 486 – 496.

40. Кузмич, Ю.В. Механическое легирование / Ю.В. Кузмич, И.Г. Колесникова, В.И. Серба, Б.М. Фрейдин. – Апатиты: Изд-во Кольского научного центра РАН, 2004. – 179 с.

41. Патент № 3865586 (США). Method of producing refractory compound containing metal articles by high energy milling the individual powders together and consolidating them, опубл. 11.02. 1975.

42. Gilman, P.S. Mechanical alloying / P.S. Gilman, J.S. Benjamin // *Annu. Rev. Mater. Sci.* – 1983. - № 13. – p. 279 – 300.
43. Rawers, J. Mechanical alloying and explosive compaction of Fe- (Al-C-N) alloy / J. Rawers, R. Krabbe, G. Korth, R. Doan // *Adv. Powder Metall. Part. Mater.*- 1995.- v. 1. – p. 275 – 295.
44. Petzoldt, F. Synthesis and process characterization of mechanically alloyed amorphous Ni – Nb powders / J. Less, F. Petzoldt // *Common Met.* – 1988. – v. 140. – p. 85 – 92.
45. Патент № 3696486 (США). Stainless steels by powder metallurgy, опубл. 10.10.1972.
46. Benjamin, J.S. Dispersion strengthened superalloys by mechanical alloying / J.S. Benjamin, P.D. Mercer // *Metall. Trans. A.* – 1970. – v. 1. - № 10. – p. 2943 – 2951.
47. Патент № 3591349 (США). High carbon tool steels by powder metallurgy, опубл. 06.07.1971.
48. Benn, R.S. Scale-up thermomechanical processing of MA-6000E / R.S. Benn, L.R Curwick, G.A. Hack // *Powder Met.* – 1981. - № 4. – v. 24. – p. 191 – 195.
49. Авторское свидетельство № 916086 (СССР). Устройство для измельчения порошков, опубл. в Б.И. № 12, 1982.
50. Benjamin, J.S. The mechanism of mechanical alloying / J.S. Benjamin, T.E. Volin // *Met. Trans.* – 1974. – v. 5. - № 8. – p. 1929 – 1934.
51. Benjamin, J.S. Dispersoids in mechanically alloyed superalloys / J.S. Benjamin, T.E. Volin, J.H. Weber // *High Temp. – High Pressures.* – 1974. – v. 6. - № 4. – p. 443 – 446.
52. Аксенов, А. А. Структура и свойства композиционных материалов на основе алюминия, получаемых методом механического легирования в воздушной атмосфере / А.А. Аксенов, А.Н. Солонин, В.В. Истомина-Кастровский // *Известия вузов. Цветная металлургия.* – 2004. - № 4. - с.58 – 66.

53. Самошина, М.Е. Структура и свойства дисперсно-упрочненных механически легированных композиционных материалов из алюминиевого смешанного вторичного сырья / М.Е. Самошина, А.А. Аксенов, В.В. Истомин-Кастровский, Ю.В. Гостев // Известия вузов. Цветная металлургия. – 2006. - № 1. - с.47 – 54.

54. Аксенов, А.А. Особенности формирования структуры и свойства алюминиевых сплавов, механически легированных оксидом алюминия / А.А. Аксенов, А.Н. Солонин, В.К. Портной // Известия вузов. Цветная металлургия. – 2001. - № 5. - с.54 – 61.

55. Woo, K. D. Fabrication of Al alloy matrix composite reinforced with subsive-sized Al_2O_3 particles by the in situ displacement reaction using high-energy ball-milled powder / K. D. Woo, H. B. Lee // Materials Science and Engineering. – 2007. - A 449 – 451. - p. 829 – 832.

56. Семенов, Б.И. Освоение композитов – путь к новому уровню качества материалов и отливок / Б.И. Семенов // Литейное производство. - 2000. - №8. – С. 6-9.

57. Найдек, В.Л. Новые нетрадиционные материалы – основа современной наукоемкой техники / В.Л. Найдек, С.С. Затуловский, А.С. Затуловский // Металлургия машиностроения. - 2005. - №6. – С.18-28.

58. Косников, Г.А. Литейные наноструктурные композиционные алюмоматричные сплавы / Г.А. Косников, В.А. Баранов, С.Ю. Петрович, А.В. Калмыков // Литейное производство. - 2012. - №2. – С.4-9.

59. Прусов, Е.С. Перспективы применения алюмоматричных композиционных сплавов в машиностроении / Е.С. Прусов, А.А. Панфилов, В.А. Кечин // Литейщик России.- 2012. - №9. – с. 16 – 19.

60. Surappa, M. K. Aluminium matrix composites: Challenges and opportunities / M. K. Surappa // Sadhana. – 2003. – v..28, - Parts1&2, February/April. - P. 319 – 334.

61. Hartaj, S. An overview of metal matrix composite: processing and SiC based mechanical properties / S. Hartaj, Sarabjit, N. Jit, A. K. Tyagi // Journal of Engineering Research and Studies. - 2011. - v. II, Issue IV, October-December. - P.72-78.

62. Никитин, К.В. Теоретические и практические предпосылки развития технологий наномодифицирования сплавов на основе алюминия / К.В. Никитин // Наследственность в литейных процессах: Труды VII междунар. науч.- техн. симпозиума. Самара: СамГТУ. - 2008. – С. 286-289.

63. Крушенко, Г.Г. Роль частиц нанопорошков при формировании структуры алюминиевых сплавов / Г.Г. Крушенко // Metallurgy машиностроения. - 2011.- №1.- С.20-24.

64. Махов, С.В. Научное и технологическое обоснование разработки и применения модифицирующих лигатур / С.В. Махов // Metallurgy машиностроения, - 2012.- №1.- С.10-15.

65. Гзовский, К.Ю. Микролегирование алюминиевых сплавов Al-Ti-S-лигатурой / К.Ю. Гзовский, О.М. Бялик, Л.В. Голуб, А.А. Кулинич // Литейное производство. - 2001. - №4. - С. 15-20.

66. Чернышова, Т.А. Дискретно армированные композиционные материалы с матрицами из алюминиевых сплавов и их трибологические свойства / Т.А. Чернышова, Л.И. Кобелева, Л.К. Болотова // Металлы. – 2001. - № 6. - С. 85 – 98.

67. Hosking, F.M. Composites of aluminum alloys: fabrication and wear behaviour / F.M. Hosking, F. Portillo, R. Wunderlin, R. Mehrabian // J. Mater. Sci. – 1982. - v. 17. - № 2. - P. 477 – 498.

68. Mula, S. On structure and mechanical properties of ultrasonically cast Al – 2% Al₂O₃ nanocomposite / S. Mula, P. Padhi, S.C. Panigrahi, S.K. Pabi, S. Ghosh // Mater. Research Bulletin. – 2009. – v.44. - P. 154 – 160.

69. Долматов, А.В. Карбидообразование при кавитационном воздействии на расплавы Al - Ti для получения композитов / А.В. Долматов,

Э.А. Пастухов, Н.А. Ватолин, Э.А. Попова, Л.Е. Бодрова, А.В. Киселев // Технология металлов. - 2004. - № 10. - С. 24 - 26.

70. Плазменные процессы в металлургии и технологии неорганических материалов / Сб. науч. трудов. - М.: Наука. - 1973.- 258 с.

71. Найдек, В.Л. Повышение качества отливок из алюминиевых и медных сплавов плазмореагентной обработкой их расплавов / В.Л. Найдек, А.В. Наривский // Киев: Наукова Думка. - 2008. - 183 с.

72. Знаменский, Л. И. Подготовка лигатур в электроимпульсном поле / Л. И. Знаменский, О.И. Ивочкина // Технический альманах. - 2005.- № 4.- С.83-85.

73. Ри, Э.Х. Влияние облучения жидкой фазы наносекундными электромагнитными импульсами на ее строение, процессы кристаллизации, структурообразования и свойства литейных сплавов / Э.Х. Ри, Хосен Ри, С.В. Дорофеев, В.И. Якимов // Владивосток: Дальнаука. - 2008. – 177 с.

74. Глущенко, В.А. О воздействии импульсных магнитных полей на расплавы / В.А. Глущенко, Д.Г. Черников, В.И. Никитин, К.В. Никитин // Металлургия машиностроения. - 2012. - № 4. – С. 47-50.

75. Грабовый, В.М. Выбор технологии электрогидроимпульсной подготовки расплава к заливке / В.М. Грабовый // Металлургия машиностроения. - 2009. - № 1. - С. 29-34.

76. Никитин, К.В. Влияние структуры лигатур $AlSi30$ и $AlNi30$, полученных с применением комбинированной обработки, на свойства сплава АК10М2Н / К.В. Никитин, А.А. Паркин, С.С. Жаткин, Д.А. Мулендеев // Литейщик России. - 2012. - № 9. – С. 14-16.

77. Gilman, P.S. The structure and properties of aluminum alloys produced by mechanical alloying: powder processing and resultant powder structures / P.S. Gilman, W.D. Nix // Metall. Trans. A. – 1983. – v. 12 A. - № 5. - P. 813 – 824.

78. Патент № 3816080 (США). Mechanically – alloyed aluminum – aluminum oxide, опубл. 11.06.1974.

79. Патент № 3740210 (США). Mechanically – alloyed aluminum – aluminum oxide, опубл. 19.06.1973.

80. Benjamin, J.S. Dispersion strengthened aluminum made by mechanical alloying / J.S. Benjamin, M.J. Bornford // Met. Trans. – 1977. – А 8. - № 8. – P. 1301 – 1305.

81. Singer, R.F. Identification of dispersoid phases created in aluminum during mechanical alloying / R.F. Singer, W.C. Oliver, W.D. Nix // Met. Trans. A. – 1980. – А 11. - № 11. – P. 1895 – 1901.

82. Черный, А.А. Композиционные материалы в технике и перспективы их получения / А.А. Черный, В.А. Черный. – Пенза: изд-во пенз. гос. ун-та, 2007. – 60 с.

83. Патент № 4627959 (США). Production of mechanically alloyed powder, опубл. 18.06.1985.

84. Фрейдин, Б.М. Получение композиций на основе алюминия методом механического легирования / Б.М. Фрейдин, Ю.В. Кузьмич, И.Г. Колесникова, В.И. Серб, С.Г. Хаютин // Цветные металлы. – 2000. - № 10. – С. 70 – 74.

85. Фрейдин, Б.М. Разработка новых композиционных материалов на основе алюминия для защиты от нейтронного излучения / Б.М. Фрейдин, Ю.В. Кузьмич, В.Э. Лейф, И.Г. Колесникова, В.И. Серб // Металлы. – 1999. - № 6.- С. 40 -43.

86. Патент № 2113941 (РФ). Способ получения легированного порошка на основе алюминия, опубл. в Б.И. № 18, 1998.

87. Фрейдин, Б.М. Получение структур, активно поглощающих тепловые нейтроны, методом механического легирования / Б.М. Фрейдин, Ю.В. Кузьмич, В.И. Серб, И.Г. Колесникова, Л.А. Арутюнян // Вопросы материаловедения. – 2002. – т. 29. – № 1. – С. 415 – 420.

88. Кузьмич, Ю.В. Механическое легирование, как метод получения конструкционных материалов на основе алюминия / Ю.В. Кузьмич, Б.М. Фрейдин, И.Г. Колесникова, В.И. Сербя, В.Т. Калинин // Перспективные материалы. – 2003. - № 6. – С. 69 – 75.

89. Mazen, A. A. Mechanical behavior of Al – Al₂O₃ MMC manufactured by PM techniques Part I – Scheme I processing parameters / A. A. Mazen, A.Y. Ahmed // Journ. of materials engineering and performance. – 1998. - v. 7. - P. 393 – 401.

90. Kang, Y. C. Tensile properties of nanometric Al₂O₃ particulate – reinforced aluminum matrix composites / Y. C. Kang, S. L. Ip // Materials chemistry and physics. – 2004. - v. 85, P. 438 – 443.

91. Razavi, H. Z. Structural evolution during mechanical milling of nanometric and micrometric Al₂O₃ reinforced Al matrix composites / H. Z. Razavi, A. Simch, S.M. Saied Reihani // Mater. Science and Engineering. – 2006. - A 428, P. 159 – 168.

92. Razavi, H Z. An investigation on the compressibility of aluminum/nano-alumina composite powder prepared by blending and mechanical milling / H Z Razavi, H. R Hafizpour, A. Simchi // Materials Science and Engineering. – 2007. - A 449 – 451. - P. 829 – 832.

93. Ozdemir, I. Nanocrystalline Al – Al₂O₃p and SiC_p composites produced by high – energy ball milling / I. Ozdemir, S. Ahrens, S. Mucklich, B. Wielage // Journal of Materials Processing Technology. – 2008. - v. 5, P. 111 – 118.

94. Mahboob, H. Synthesis of Al – Al₂O₃ nano-composite by mechanical alloying and evaluation of the effect of ball milling time on the microstructure and mechanical properties / H. Mahboob, S. A. Sajjadi, S. M. Zebarjad // The International Conference on MEMS and Nanotechnology. – 2008. - ICMN. – 13 – 15 May, Kuala Lumpur Malaysia.

95. Tavoosi, M. Al – Zn/ Al₂O₃ nanocomposite prepared by reactive milling and hot pressing methods / M. Tavoosi, F. Karimzadeh, M. H. Enayati, A. Heidarpour // Journal of Alloys and Compounds. – 2009. - 475, P. 198 – 201.

96. Poirier, D. Fabrication and properties of mechanically milled alumina/aluminium nanocomposites / D. Poirier, A.L. Drew Robin, L. Trudeau Michel, R. Gauvin // *Materials Science and Engineering*. – 2010. - A 527. – P. 7605 – 7614.

97. Tabandeh, K 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 / K M. Tabandeh, S. A. Jenabali Jahromi, M. M. Moshksar // *Materials and Design*. – 2010. – v. 1. - P. 1 – 16.

98. Razavi – Tousi, S.S. Effect of volume fraction and particle size of alumina reinforcement on compaction and densification behavior of Al – Al₂O₃ nanocomposites / S.S. Razavi – Tousi, R. Yazdani – Rad, S. A. Manafi // *Materials Science and Engineering*. - 2011. - A 528. - P. 1105 – 1110.

99. Mazen, A. A. Aluminium alloys by mechanical alloying / A. A. Mazen // *Anti – Corros. Meth and Mater*. – 1987. – v. 34. – № 6. – P. 14 – 20.

100. Bridges, P.J. An aluminium-magnesium-lithium alloy made by mechanical alloying / P.J. Bridges, J.W. Brooks // *Mater. Aerosp. Proc.* – 2-4 th Apr. – 1986. – London. – v. 1. – P. 234 – 299.

101. Колесников, А.А. Сплав алюминий – магний – литий – цирконий – карбид кремния, полученный с использованием метода механического легирования / А.А. Колесников, А.А. Стефанович, С.В. Побережный, В.Л. Ликин // 3-я Всес. конф. по металлургии гранул, Москва – Тез. докл. – 1991. – С. 41 – 43.

102. Патент № 4627959 (США). Production of mechanically alloyed powder, опубли. 18.06.1985.

103. Bridges, P.J. Milling atmosphere has important role in MA powder production / P.J. Bridges // *MPR. – Metal Powder Rept.* – 1994. – v. 49. - № 2. – P. 22 – 24.

104. Mukhopadhyay, D.K. Structural evolution in mechanically alloyed Al – Fe powders / D.K. Mukhopadhyay, C. Suryanarayana, F.H. Froes // *Process. Lightweight Met. Mater. – Proc. Symp.* – 1995. – P. 191 – 202.

105. Cardellini, F. Solid state reaction and microstructural evolution of Al – Ni powders during high – energy ball milling / F. Cardellini, G. Mazzone, M.V. Antisari // *Acta Mater.* – 1996. – v. 44. - № 4. – P. 1511 – 1517.
106. Ramnath, V. Investigation on mechanically alloying of aluminium, nickel and iron powders / V. Ramnath, B. Jha, V. Gopinathan, P. Ramakrishnan // *Trans. Indian Inst. Met.* – 1986. - v. 39. - № 6. – P. 592 – 596.
107. Патент № 4946500 (США). Aluminum based metal matrix composites, опубли. 07.08.1990.
108. Патент № 4756753 (США). Particles dispersed aluminum matrix composites and method for making same, опубли. 12.07.1988.
109. Lu, L. Preparation of Al – based composite using mechanical alloying / L. Lu, M.O. Lai, S. Zhang // *Key Eng. Mater.* – 1995. – Pt. 1. – P. 104 – 107.
110. Lee, J.H. Fabrication and mechanical properties of 2024 Al – SiC_p composites by mechanical alloying / J.H. Lee, S.J. Kim, C. Park, C. H. Bae // *J. Mater. Process. Manuf. Sci.* – 1995. – v. 4.- № 1. – P. 55 – 67.
111. Hong, S.J. Mechanical properties of Al – SiC composites made by resistance sintering of mechanical alloyed powders / S.J. Hong, P.W. Kao // *Materials Science and Engineering.* – 1991. – A 148. – P. 189 – 195.
112. Ryu, S. Properties of SiC_p and SiC_w composites prepared by mechanical alloying and powder metallurgy process / S. Ryu, J. Kaneko, M. Sugamata // *Nippon Kinzoku Gakkaishi.* – 1996. – v. 60. - № 2. – P. 231 – 237.
113. Заболоцкий, А.А. Итоги науки и техники: Композиционные материалы / Заболоцкий А.А. // М.: ВИНТИ. – 1979. – т.1. – 107 с.
114. Bohlman, R. E. Mechanical properties of eutectic bounded boron aluminium / R. E. Bohlman, O. R. Otto // *J. Aircraft.* – 1975. - v. 12. - № 11. – P. 872 – 878.
115. Скамьянова, Т.Ю. Волокнистые металлокомпозиционные материалы, получаемые литьем под давлением / Т.Ю. Скамьянова: Автореф. дисс. к.т.н. - Пермь, 1994. - 16 с.

116. Германович, И.Н. Ультразвуковая пропитка пористых металлокерамических деталей / И.Н. Германович, Н.Н. Дорожкин, И.М. Кабельский // Порошковая металлургия. - 1962. - № 5. – С. 84 – 88.

117. Захарова, Т.В. Растекание расплавленных металлов по твердым поверхностям: смачивание, адсорбция и адгезия фаз / Т.В. Захарова: Автореф. дисс. д.х.н. – Екатеринбург, 1997. – 18 с.

118, Mazahery, A. Development of high-performance A 356/nano- Al_2O_3 composites / A. Mazahery, H. Abdizaden, H. R. Baharvandi // Materials Science and Engineering. - 2009. -A 518. – P. 61 – 64.

119. Mazahery, A. Investigation on mechanical properties of nano- Al_2O_3 -reinforced aluminium matrix composites / A. Mazahery, O. Mohsen // Journal of Composite Materials. - 2011. - (0). - P. 1 – 8.

120. Sajjadi, S.A. Coparison of microstructure and mechanical properties of A 356 aluminum alloy/ Al_2O_3 composites fabricated by stir and compo-casting processes / S.A. Sajjadi, H.R. Ezatpour, M. T. Parizi // Materials and Design. – 2012. - v. 34. - P. 106 – 111.

121. Медведева, С.В. Исследование структуры и фазового состава композиционного материала системы «алюминиевый сплав – карбид кремния», получаемого жидкофазными методами / С.В. Медведева: Автореф. дисс. к.т.н. - М., 2001. - 19 с.

122. Курганова, Ю.А. Дискретнонаполненные композиционные материалы на базе алюминиевых сплавов для деталей антифрикционного назначения / Ю.А. Курганова: Автореф. дисс. к.т.н. - М., 2002. - 16 с.

123. Патент № 6183877 (США). Cast-alumina metal matrix composites, опубл. 06.02.2011.

124. Шумихин, В.С. Получение композитов на основе алюминия с дисперсными металлизированными частицами / В.С. Шумихин // Процессы литья. – 1997. - № 4. - С. 33 – 37.

125. Varekar, N. Processing of aluminum-graphite particulate metal matrix composites by advanced shear technology / N. Varekar, S. Tzamtzis, B.K.

Dhindaw, J. Patel, N. Hari Babu, Z. Fan // *Journal of Materials Engineering and Performance*. – 2009. - Published on-line: 18 February.

126. Seal, S. Manufacturing Nanocomposite Parts: Present Status and Future Challenges / S. Seal, S.C. Kuiry, P. Georgieva, A. Agarwal // *MRS Bulletin*. – 2004. - № 1. - P. 16 – 21.

127. Vencl, A. Tribological Behaviour of Al-Based MMCs and their Application in Automotive Industry / A. Vencl, A. Rac, I. Bobic // *Tribology in industry*. – 2004. - v. 26. - № 3-4. - P. 31 – 38.

128. Durai, T.G. Wear behavior of nano structured Al (Zn) / Al₂O₃ and Al(Zn) – 4Cu / Al₂O₃ composite materials synthesized by mechanical and thermal process / T.G. Durai, K. Das, S. Das // *Materials Science and Engineering*. – 2007. - A 471. - P. 88 – 94.

129. Амосов, А.П. Литые СВС - композиты / А.П. Амосов // *Литейное производство*. - 1999. - № 1. – С. 36-37.

130. Tong, X.C. Al -TiC composites in situ-processed by ingot metallurgy and rapid solidification technology text / X.C. Tong, H.S. Fang // *Metallurgical and Materials Transactions*. - 1998. - v.29A. - P. 875-902.

131. Albiter, A. Microstructure and heat-treatment response of Al-2024/TiC composites /A. Albiter, C.A. Leon, R.A.L. Drew, E. Bedolla // *Materials Science and Engineering*. - 2000. - v. 289A. - P. 109-115.

132. Kennedy, A.R. Reaction in Al-TiC metal matrix composites / A.R. Kennedy, D.P. Weston, M.I. Jones // *Materials Science and Engineering*. - 2001. – v. 316 A. - P. 32-38.

133. Padney, A.B. Effect of isothermal heat treatment on the creep behavior of an Al-TiCp composite / A.B. Padney, R.S. Mishra, Y.R. Mahajan // *Materials Science and Engineering*. - 1996. - v. 206A. - P. 270-278.

134. Jiang, W.H. Synthesis of TiC/Al composites in liquid aluminum / W.H. Jiang, G.H. Song, X.L. Han, C.L. He, H.C. Ru // *Materials Letters*. - 1997.- v.32. - P. 63-65.

135. Yang, B. Effect of Ti/C additions on the formation of Al₃Ti of in situ TiC/Al composites / B. Yang, G. Chen, J. Zhang // *Materials & Design*. - 2001.- v.22. - P. 645 - 650.
136. Михеев, Р.С. Дискретно армированные композиционные материалы системы Al -TiC (обзор) / Р.С. Михеев, Т.А. Чернышова // *Заготовительные производства в машиностроении*. - 2008.- № 11.- С. 44-53.
137. Крушенко, Г.Г. Роль частиц нанопорошков при формировании структуры алюминиевых сплавов / Г.Г. Крушенко // *Металлургия машиностроения*. - 2011. - № 1. - С. 20-24.
138. Махов, С.В. Научное и технологическое обоснование разработки и применения модифицирующих лигатур / С.В. Махов // *Металлургия машиностроения*. – 2012. - № 1. - С.10-15.
139. Гзовский, К.Ю. Микролегирование алюминиевых сплавов Al-Ti-C-лигатурой / К.Ю. Гзовский, О.М. Бялик, Л.В. Голуб, А.А. Кулинич // *Литейное производство*. - 2001. - № 4. - С. 15-20.
140. Kandalova, E.G. In situ synthesis of Al/TiC in aluminum melt / E.G. Kandalova, L. Peijie, V.I. Nikitin // *Materials Letters*. - 2003. – №.1. - P. 1434-1436.
141. Луц, А.Р. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез алюминиевых сплавов / А.Р. Луц, А.Г. Макаренко. - Самара: СамГТУ, 2008. – 175 с.
142. Макаренко, А.Г. Термодинамический анализ процесса СВС при получении композиционных алюминиевых сплавов / А.Г. Макаренко, В.И. Никитин, Е.Г. Кандалова // *Литейное производство*. - 1999. - №1. – С. 37-39.
143. Premkumar, M.K. Al-TiC particulate composite produced by a liquid state in situ process / M.K. Premkumar, M.G. Chu // *Materials Science and Engineering*. - 1995. - v. 202A. – P. 172-178.
144. Sahoo, P. Microstructure-property relationships of in situ reacted TiC/Al-Cu metal matrix composites / P. Sahoo, M.J. Koczak // *Materials Science and Engineering*. - 1991. - v. F 131. - P. 69-76.

145. Alan, S. N. Formation of $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{metal}$ composites by the directed oxidation of molten aluminum-magnesium-silicon alloys: part 2, growth kinetics / S. N. Alan, S. Antolin, W. Andrew // *J. Amer. Ceram. Soc.* - 1992. - v.75. - № 2. - P. 455-462.

146. Xiao, P. The formation of $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}$ composites by controlled oxidation of Al / P. Xiao, B. Derby // *Brit. Ceram. Proc.* - 1991. - № 48. - P. 153-159.

147. Michael, K. A. Stan J. Luszcz. Microstructure and composition of Alumina/Aluminum composites made by directed oxidation of aluminum / K. A. Michael, J. L. Stan // *J. Amer. Ceram. Soc.* - 1990. - v.73. - № 9. - P. 2610-2614.

148. Weon-Pil, T. Fabrication of $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Al}$ composites by reactive melt infiltration / T. Weon-Pil, W. Takanori, T. Toshio // *Amer. Ceram. Soc. Bull.* - 1997. - v.76. - № 4. - P. 86-89.

149. Иванов, Д.А. Особенности структуры керамических композиционных материалов, полученных методом направленной реакционной пропитки / Д.А. Иванов, И.В. Литвинцева, Г.Е. Вальяно, Л.В.Фатеева // *Огнеупоры и техническая керамика.* –2000. – № 8. - С. 14 – 20.

150. Lawrence, D. Make way for «Engineered Ceramics» / D. Lawrence, M. Maloney // *Design News.* - 1989. - v.3. - № 13. - P. 64-74.

151. Sorenson, B.W. New ceramic and metallic composites for gas turbine engines / B.W. Sorenson, G.H. Schiroky, A.W. Urquhart // *J. Turbomachinery international.* - 1990. - v. 31. - № 6. - P. 20-26.

152. Timothy, L. J. Metal matrix composites produced by pressureless infiltration / L. J. Timothy // *Mater. and process rept.* - 1989. - v. 4. - № 3. - P. 2-3.

153. Патент № 2040509 (РФ). Способ изготовления изделий из керамического композиционного материала, опубл. в Б.И. №21, 1995.

154. Sindel, M. Growth and microstructural development of melt-oxidation derived $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}$ - base composites / M. Sindel, N. Claussen // *Brit. Ceram. Proc.* - 1990. - № 45. - P. 205-210.

155. Патент № 2039023 (РФ). Способ получения самонесущего керамического тела, опубл. в Б.И. №19, 1995.

156. Патент № 2023707 (РФ). Способ получения композиционного материала, опубл. в Б.И. №22, 1994.

157. Newkirk, M.S. Preparation of lanxide ceramic matrix composites: matrix formation by the directed oxidation of molten metals / M.S. Newkirk, H.D. Lesher, D.R. White, C.R. Kennedy, A.W. Urquhart, T.D. Claar // Ceram. Eng. Sci. Proc. - 1987. – v. 8. - № 7-8. - P. 879 - 885.

158. Патент № 201850 (РФ). Способ изготовления керамических композитных изделий, опубл. в Б.И. № 16, 1994.

159. Патент № 2031176 (РФ). Способ получения керамического композиционного материала, опубл. в Б.И. № 8, 1995.

160. Патент № 2015132 (РФ). Способ изготовления изделий из керамического композиционного материала, опубл. в Б.И. №12, 1994.

161. Landini, J, Lesher H.D. Ceramic composite valve seat inserts / J. Landini, H.D. Lesher // Ceram. Mater. and Compon. Engines Proc. - 1989. - № 3. - P. 1536-1551.

162. Akimune, Y. Thermal and mechanical properties of SiC_p/Al₂O₃ composite / Y. Akimune, Y. Katano, T. Akiba, T. Ogasawara // J. Ceram. Soc. Jap. - 1991. - v. 99. - № 12. - P. 1265-1267.

163. Dwivedi Ratnesh, K. Friction and wear properties of a ceramic matrix composite produced by directed metal oxidation / K. Dwivedi Ratnesh // Ceram. Eng. and Sci. Proc. - 1991. - v. 12.- № 9-10. - P. 2203-2221.

164. Hua –Tay, L. Creep deformation an Alumina- Silicon Carbide composite produced via a directed metal oxidation process / L. Hua –Tay, K. Breder // J. Amer. Ceram. Soc. - 1996. - v.79. - № 8. - P. 2218-2220.

165. Патент №2015133 (РФ). Способ изготовления самонесущего керамического изделия с внутренней полостью, опубл. в Б.И. №12, 1994.

166. Гопиенко, В.Г. Спеченные материалы из алюминиевых порошков / В. Г. Гопиенко, М.Е. Смагорский, А.А Григорьев, А.Д. Беллавин. - М.: Металлургия, 1993. - 320 с.

167. Молотова, В.А. Промышленное применение кремнийорганических лакокрасочных покрытий / В.А. Молотова. - М.: Химия, 1978. - 112 с.
168. Кардашов, Д.А. Синтетические клеи / Д.А. Кардашов. - М.: Химия, 1976. - 504 с.
169. Осокин, А.С. Основы общей химической технологии: учебное пособие / А.С. Осокин. - М.: Высшая школа, 1963. - 392 с.
170. Литовка, О.Б. Исследования физико-химических и взрывчатых свойств аммиачной селитры и смесей на их основе / О.Б. Литовка: Автореф. дисс. к.т.н. - М., 2010. - 18 с.
171. Александров, В.А. Ракеты-носители / В.А. Александров, В.В. Владимиров, Р.Д. Дмитриев, С.О. Осипов. - М.: Воениздат, 1981. - 315 с.
172. Тихов, С.Ф. Пористые композиты на основе оксид-алюминиевых керметов (синтез и свойства) / С.Ф. Тихов, В.Е. Романенков, В.А. Садыков, В.Н. Пармон, А.И. Ратько. - Новосибирск: Изд-во СО РАН филиал «ГЕО», 2004, - 205 с.
173. Патент № 1734367 (SU). Состав для получения теплопроводного и влагостойкого теплоаккумулирующего материала, опубл. 20. 02. 1996.
174. Балкевич, В.Л. Техническая керамика / В.Л. Балкевич. – М.: Изд-во лит-ры по строительству, 1968. – 200 с.
175. Бакунов, В.С. Керамика из высокоогнеупорных окислов / В.С. Бакунов, В.Л. Балкевич, А.С. Власов, И.Я. Гузман, Е.С. Лукин, Д.Н. Полубояринов, Р.Я. Попильский. – М.: Металлургия, 1977. – 304 с.
176. Стрелов, К.К. Кащеев И.Д., Мамыкин П.С. Технология огнеупоров: учебник для техникумов / К.К. Стрелов, И.Д. Кащеев, П.С. Мамыкин. - М.: Металлургия, 1988. - 528 с.
177. Кипарисов, С.С. Порошковая металлургия / С.С. Кипарисов, Г.А. Либенсон. - М.: Металлургия, 1980. – 496 с.
178. Бальшин, М. Ю. Научные основы порошковой металлургии и металлургии волокна / М. Ю. Бальшин. - М.: Металлургия, 1972. – 336 с.

179. Хасанов, О.Л. Методы компактирования и консолидации наноструктурных материалов и изделий / О.Л. Хасанов, Э.С. Двилис, З.Г. Бикбаева. – Томск.: Изд-во Томского политехнического университета, 2008. – 212 с.
180. Красулин, Ю.Л., Баринов С.М., Иванов В.С. Структура и разрушение материалов из порошков тугоплавких соединений / Ю.Л. Красулин, С.М. Баринов, В.С. Иванов. - М.: Наука, 1985. – 148 с.
181. Скидан, Б.С. Высокотемпературные испытания теплоизоляционных огнеупорных материалов на теплопроводность / Б.С. Скидан, С.А. Борисов // Огнеупоры и техническая керамика. – 1999. - №4. - С. 38 – 41.
182. Кудинов, В.В. Нанесение покрытий напылением. Теория, технология и оборудование / В.В. Кудинов, Г.В. Бобров. – М.: Металлургия, 1992. – 432 с.
183. Балдаев, Л.Х. Газотермическое напыление / Л.Х. Балдаев, В.Н. Борисов. – изд-во Маркет Д.С, 2007. – 344 с.
184. Михеев, А.Е. Технологические возможности микродугового оксидирования алюминиевых сплавов / А.Е. Михеев, А.В. Гирн, В.В. Стацура // Вестник машиностроения. – 2003. - № 2. – С. 56 – 63.
185. Кривоносова, Е.А. Легирование через электролит при микродуговом оксидировании алюминия / Е.А. Кривоносова, А.И. Горчаков, Ю.В. Щербаков // Сварка и диагностика. – 2013. - № 4 – С. 13 – 15.
186. Левашов, Е.А. Физико-химические и технологические основы самораспространяющегося высокотемпературного синтеза / Е.А. Левашов, А.С. Рогачев, В.И. Юхвид, И.П. Боровинская. – М.: ЗАО «Издательство БИНОМ», 1999. – 176 с.
187. Стекло / справочное издание под ред. Н.М. Павлушкина. – М.: Стройиздат, 1973. – 487 с.
188. Металловедение алюминия и его сплавов / справочное издание под ред. И.Н. Фридляндера. – М.: Металлургия, 1983. – 280 с.

189. Физико-химические свойства окислов / справочное издание 2-е переработанное и дополненное под ред. Г.В. Самсонова. – М.: Металлургия, 1978. – 472 с.
190. Ильин, А.П. Горение алюминия и бора в сверхтонком состоянии / А.П. Ильин, А.А. Громов. – Томск: изд-во Томского университета, 2002. – 154 с.
191. Мальцев, В.М. Основные характеристики горения / В.М. Мальцев, М.И. Мальцев, Л.Я. Кашпоров. – М.: Химия, 1977. – 230 с.
192. Лепинь, Л.К. Вопросы окисления металлов в воде и в водных растворах / Л.К. Лепинь // Изв. АН Латв. ССР. Сер. Хим. – 1981. - № 1. – С. 12 – 25.
193. Локенбах, А.К. Влияние условий нагрева на агломерацию порошкообразного алюминия в атмосфере воздуха / А.К. Локенбах, Н.А. Запорина, А.З. Книппеле // Физика горения и взрыва. – 1985. – т. 21. - № 1. – С. 73 – 82.
194. Ильин, А.П. Окисление алюминия в ультрадисперсном состоянии на воздухе / А.П. Ильин, Л.Т. Проскуровская // Порошковая металлургия. – 1990. - № 9. – С. 60 – 68.
195. Кац, С.М. Высокотемпературные теплоизоляционные материалы / С.М. Кац. - М.: Металлургия, 1981. - 232 с.
196. Химическая технология керамики и огнеупоров / под ред. П.П. Будникова и Д.Н. Полубояринова. - М.: изд-во литературы по строительству, 1972. - 552 с.
197. Стрелов, К.К., Кашеев И.Д. Теоретические основы технологии огнеупорных материалов / К.К. Стрелов, И.Д. Кашеев. - М.: Металлургия, 1996. - 601 с.
198. Зубащенко, Р.В. Термостойкие высокотемпературные теплоизоляционные изделия на основе алюмосиликатного волокна / Р.В. Зубащенко // Новые огнеупоры. – 2016. - № 12.- С. 3 – 5.

199. Зубашенко, Р.В. Футеровка малогабаритной туннельной печи высокоглиноземистыми изделиями на основе алюмосиликатного волокна / Р.В. Зубашенко // Новые огнеупоры. – 2017. - № 2. – С. 3 – 5.

200. Мокчаро, А. Пористая структура керамического материала, изготовленного с применением порообразующих добавок / А. Мокчаро, М.Б. Ломбарди, А.Н. Шан // Новые огнеупоры. – 2017. - № 1. – С. 54 – 57.

201. Беляков, А.В. Упрочняющие связующие для пористой проницаемой керамики с наполнителем из электроплавленного корунда / А.В. Беляков, Зо Е. Мо. У, Н.А. Попова // Новые огнеупоры. – 2017. - № 2. – С. 25 – 29.

202. Глазырин, С.А. Теплоизолирующее огнезащитное покрытие / С.А. Глазырин, Р.А. Апакашев, Н.Г. Валиев, С.Я. Давыдов, С.С. Глазырин // Новые огнеупоры. – 2017. - № 3. – С. 39.

203. Зубашенко, Р.В. Исследование термостойкости высокоглиноземистых теплоизоляционных изделий на основе алюмосиликатного волокна / Р.В. Зубашенко // Новые огнеупоры. – 2017. - № 3. – С. 42.

204. Мартыненко, В.В. Корундовые легковесные огнеупоры с улучшенными теплотехническими характеристиками / В.В. Мартыненко, Н.М. Казначеева, Ю.А. Крахмаль, К.И. Кущенко // Новые огнеупоры. – 2017. - № 3. – С. 47 – 48.

205. Соков, В.Н. Корундовые сферические наполнители с широким диапазоном гранулометрии и различной пористой структурой / В.Н. Соков // Новые огнеупоры. – 2017. - № 3. – С. 53 – 54.

206. Демин, Е.Н. Высокотемпературная монолитная пеноизоляция / Е.Н. Демин, А.А. Речкалов // Новые огнеупоры. – 2017. - № 3. – С. 69.

207. Зубашенко, Р.В. Опыт применения высокотемпературных теплоизоляционных изделий производства ЗАО «ПКФ «НК» в футеровке тепловых агрегатов / Р.В. Зубашенко, В.И. Кузин // Новые огнеупоры. – 2017. - № 3. – С. 69 – 70.

208. Берш, А.В. Формование и спекание нанопорошков бёмита и оксида алюминия / А.В. Берш, А.В. Беляков, Д.Ю. Мазалов, С.А. Соловьев, Л.В. Судник, А.В. Федотов // Новые огнеупоры. – 2016. - № 12. – С. 46 – 51.
209. Мочкаро, А. Пористая структура керамического материала, изготовленного с применением порообразующих добавок / А. Мочкаро, М.Б. Ломбардии, А.Н. Шан // Новые огнеупоры. – 2017. - № 1. – С. 54 – 57.
210. Иванов, А.Б. Показатели качества и теплофизические свойства огнеупоров / А.Б. Иванов, В.С. Бакунов - М.: Институт Высоких Температур, 1982. - 56 с.
211. Химическая технология керамики и огнеупоров / под ред. И.Я. Гузмана. - М.: ООО РИФ Стройматериалы, 2003. - 496 с.
212. Владимиров, В.С. Новые огнеупорные и теплоизоляционные материалы и технологии их производства / В.С. Владимиров, А.П. Галаган, М.А. Илюхин // Новые огнеупоры. – 2002. - № 1 апрель. – С. 81 – 88.
213. Бакунов, В.С. Оксидная керамика: спекание и ползучесть / В.С. Бакунов, А.В. Беляков, Е.С. Лукин, У.Ш. Шаяхметов. - М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2007. - 584 с.
214. Красулин, Ю.Л. Пористая конструкционная керамика / Ю.Л. Красулин, В.Н. Тимофеев, С.М. Баринов, А.Б. Иванов. – М.: Металлургия, 1980. – 100 с.
215. Стрелов, К.К. Теоретические основы технологии огнеупорных материалов / К.К. Стрелов. - М.: Металлургия, 1985. - 480 с.
216. Беляков, А.В. Создание термостойких структур в керамике (обзор) / А.В. Беляков, В.С. Бакунов // Стекло и керамика. – 1996. - № 8, С. 14 – 19.
217. Казакиявичюс, К. Закономерности термического разрушения призматических тел / К. Казакиявичюс, А. Янулявичюс. - Вильнюс: Мокслас, 1981. - 164 с.
218. Практикум по технологии керамики и огнеупоров / под ред. Д.Н. Полубояринова и Р.Я. Попильского. – М.: изд-во литературы по строительству, 1972. – 352с.

219. Рошкояну, В.А. Влияние термоударов на коррозионные и эрозионные свойства футеровок / В.А. Рошкояну, В.В. Словиковский // Огнеупоры и техническая керамика. – 1997. - № 8. - С. 36 – 38.
220. Вильк, Ю.Н. Устойчивость керамики Mg-ЧСДЦ к термическим повреждениям / Ю.Н. Вильк // Огнеупоры и техническая керамика. – 1997. - № 10, С. 12 – 14.
221. Лукин, Е.С. Технический анализ и контроль производства керамики / Е.С. Лукин, Н.Т. Андрианов. - М.: Стройиздат, 1986. - 272 с.
222. Гаршин, А.П. Керамика для машиностроения / А.П. Гаршин, В.М. Гропянов, Г.П. Зайцев, С.С. Семенов. - М.: Научтехлитиздат, 2003. - 520 с.
223. Osterstock, F., Legendre B. A method to compare the thermal shock resistances and the severity of quenching conditions of brittle solids / F. Osterstock, B. Legendre // J. Phys. III France. – 1997. - № 7. - P. 561 – 574.
224. Awaji, H. Thermal shock testing of ceramics by infrared heating / H. Awaji, S. Honda, T. Nishikawa // Int. Ceram. J. – 1998. - № 5. - P. 55 – 67.
225. Степин, П.А. Сопротивление материалов / П.А. Степин. - М.: Интегралл – Пресс, 1997. - 320 с.
226. Гиваркизов Е.И. Рост нитевидных и пластинчатых кристаллов из пара / Е.И. Гиваркизов. – М.: Наука, 1977. – 304 с.
227. Мондольфо, Л.Ф. Структура и свойства алюминиевых сплавов / Л.Ф. Мондольфо. – М.: Металлургия, 1979. – 640 с.
228. Энгель, Л. Растровая электронная микроскопия. Разрушение / Л. Энгель, Г. Клингеле. - М.: Металлургия, 1986. - 232 с.
229. Кобылкин, И.Ф. Материалы и структуры легкой бронезащиты / И.Ф. Кобылкин, В.В. Селиванов. – М.: изд-во МГТУ им. Н.Э. Баумана, 2014. – 191 с.
230. Rosenberg, Z. Terminal ballistics / Z. Rosenberg, E. Dekel. – Springer – Verlag Berlin Heidelberg, 2012. – 306 p.
231. Защита танков / под ред. В.А. Григоряна. – М.: изд-во МГТУ им. Н.Э. Баумана, 2007. – 327 с.

232. Григорян, В.А. Частные вопросы конечной баллистики / В.А. Григорян. - М.: изд-во МГТУ им. Н.Э. Баумана, 2006. – 586 с.
233. Григорян, В.А. Материалы и защитные структуры для локального и индивидуального бронирования / В.А. Григорян, И.Ф. Кобылкин, В.М. Маринин, Е.Н. Чистяков. – М.: Радио Софт, 2008. – 406 с.
234. Кременчугский, М.В. Разработка противопульной керамической брони: современные методы проектирования и отработки ракетно-артиллерийского вооружения / М.В. Кременчугский, Г.Г. Савкин, В.И. Малинов. - Саров: РФЯЦ — ВНИИЭФ, 2006.- т. 2. - 220 с.
235. Григорян, В. А. Баллистическая стойкость многоэлементных керамических бронепанелей / В. А. Григорян, И. А. Беспалов, И.Ф. Кобылкин // XXXVII Всероссийская научно-техническая конф. «Проектирование систем», М.: Изд-во ФГУП «НТЦ «Информтехника». - 2010. - С. 310 — 313.
236. Григорян, В.А., Дашевская О.Б., Егоров А.И., Хромушин В.А. Баллистические свойства органо-керамических панелей для использования в средствах индивидуальной защиты / В.А. Григорян, О.Б. Дашевская, А.И. Егоров, В.А. Хромушин // 8-я Всероссийской конф. «Актуальные проблемы защиты и безопасности», СПб.: НПО СМ. - 2005. - т. 1. – С. 254 - 258.
237. Фомин, В.М. Высокоскоростное взаимодействие тел / В. М. Фомин, А. И. Гулидов, Г. А. Сапожников. - Новосибирск: изд-во СО РАН, 1999. - 280 с.
238. Никифоровский, В.С. Динамическое разрушение твердых тел / В.С. Никифоровский, Е. И. Шемякин. - Новосибирск: Наука, 1979. - 250 с.
239. Баллистические установки и их применение в экспериментальных исследованиях / под ред. Н.А. Златина и Г.И. Мишина. - М.: Наука, 1974. - 344 с.
240. Добринский, Ю.И. Метод исследования баллистических характеристик керамической брони / Ю. И. Добринский, И. Ю. Келина, С. Н. Варава // Вопросы оборонной техники. - 1998. - сер.15. - вып. 1(113) — 2(114).

241. Синани, А.Б. Использование высокотвердых материалов в легкой бронезащите / А.Б. Синани, В.С. Пугачев, Ю.А. Емельянов // Вопросы оборонной техники. - 1996. - сер. 15. - вып. 1(113) - 2(114).

242. Скляр, Н.М. Факторы стойкости броневых комбинированных преград / Н.М. Скляр, Г.П. Машинская, Л.Б. Александрова // Вопросы оборонной техники. - 1996. - сер. 15. - вып. 3 (115) — 4 (116).

243. Гриневич, А.В. Анализ разработки керамических материалов для лицевого слоя комбинированной защиты / А.В. Гриневич, В.В. Ярош // Вопросы оборонной техники. - 1999. - сер. 15. - вып. 1 — 2.

244. Гриневич, А.В. Особенности разрушения керамики при ударном воздействии / А.В. Гриневич, В.В. Ярош // Вопросы оборонной техники. - 1999. - сер. 15. - вып. 1 — 2.

245. Гриневич, А.В. Дробящий эффект керамического слоя комбинированной брони / А.В. Гриневич, В.В. Ярош // Вопросы оборонной техники. - 1999. - сер. 15. - вып. 1 — 2.

246. Елисеев, В.С. Исследование баллистической эффективности высокотвердых материалов / В.С. Елисеев, А.Д. Кравченко, В.В. Ярош // Вопросы оборонной техники. - 2001. - сер. 15. - вып. 3 — 4.

247. Reijer, P.C. A novel flash X-ray technique to determine projectile ceramic armour interaction / P.C. Reijer, R.R. Usselstein // Proceedings of the Twelfth International Symposium on Ballistics. - 1990. - San Antonio, USA. – P. 154 – 159.

248. Galvez, F. Experimental and numerical comparison of failure of ceramic tiles impacted by FSP's / F. Galvez, D. Cendon, V. Sanchez-Galvez // Proceedings of the Twenty First International Symposium on Ballistics. - 2004. - Adelaide, Australia. – P. 68 – 72.

249. Johnson, G.R. An improved computational constitutive model for brittle materials / G.R. Johnson, T.J. Holmquist. - High Pressure Science and Technology. NY: AIP Press, 1994. – 200 с.

250. Holmquist, T. J. High Strain Rate Properties and Constitutive Modeling of Glass / T. J. Holmquist, G.R. Johnson, D.E. Grady // Proceedings of the Fifteenth International Symposium on Ballistics. - 1995. – Jerusalem, Israel. – P. 54 – 64.

251. Ravid, M. Penetration analysis of ceramic armor with composite material backing / M. Ravid, S.R. Bodner, I.S. Chochron // Proceedings of the Nineteenth First International Symposium on Ballistics. - 2001. – Interlaken, Switzerland. – P. 80 – 89.

252. Walker, J.D. An analytical model for ceramic-faced light armors / J.D. Walker, Ch.E. Anderson // Proceedings of the Seventeenth First International Symposium on Ballistics. – Midrand, South Africa. -1998. – P. 45 – 52.

253. Chochron, I. S. Analytical study and optimization of ceramic composite armours to a range of projectile threats / I. S. Chochron, V. Sanchez-Galvez, J.D. Walker, C. E. Anderson // Proceedings of the Seventeenth First International Symposium on Ballistics. – Midrand, South Africa. - 1998. – P. 53 – 60.

254. Chochron, I.S. An analytical model to design ceramic composite armours / I.S. Chochron, V. Sanchez-Galvez // Proceedings of the Seventeenth First International Symposium on Ballistics. – Midrand, South Africa. - 1998. – P. 61 – 70.

255. Zaera, R. Designe ceramic-metall armours against medium caliber projectiles / R. Zaera, F. Galvez, J. Rodriguez // Proceedings of the Seventeenth First International Symposium on Ballistics. – Midrand, South Africa. - 1998. – P. 90 - 98.

256. Шевченко, В.Я. Введение в техническую керамику / В.Я. Шевченко. - М.: Наука, 1993. - 112 с.

257. Шевченко, В.Я. Техническая керамика / В.Я. Шевченко, С.М. Баринов. - М.: Наука, 1993. - 187с.

258. Похил, П.Ф. Горение порошкообразных металлов в активных средах / П.Ф. Похил, А.Ф. Беляев, Ю.Ф. Фролов, В.С. Логачев, А.И. Коротков. – М.: Наука, 1972. – 294 с.

259. Крагельский, И.В. Коэффициенты трения (справочное пособие) / И.В. Крагельский, И.Э. Виноградова. – М.: Гос. научно-тех. изд-во машиностр. лит-ры. – 1962. – 220 с.

260. Петержик, М.И. Современные методы изучения функциональных поверхностей перспективных материалов в условиях механического контакта / М.И. Петержик, Е.А. Левашов // Кристаллография. – 2007. – т. 52. - № 6.- С. 1002 – 1010.

261. Волченко, В.Н. Вероятность и достоверность оценки качества металлопродукции / В.Н. Волченко. – М.: Metallurgia, 1979. – 88 с.

262. Иванов, Д.А. Изучение физико-механических свойств и структуры композиционного материала Al-Al₂O₃, полученного с использованием механической обработки алюминиевого порошка ПАП-2 и реакционного спекания порошковых заготовок / Д.А. Иванов, А.В. Иванов, С.Д. Шляпин // Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия. – 2014. - № 4. – С. 40 – 50.

263. Иванов, Д.А. Особенности гранулирования алюминиевой пудры ПАП - 2 в технологии порошкового композиционного материала Al -Al₂O₃ со слоистой структурой / Д.А. Иванов, С.Д. Шляпин, Г.Е. Вальяно, Л.В. Федорова // Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия. – 2017. - № 4. – С. 37 – 43.

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

265. Иванов, Д.А. Особенности технологии и физико-механические свойства кермета Al₂O₃ – Al со слоистой структурой / Д.А. Иванов, А.И. Ситников, С.Д. Шляпин // Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия. – 2008. - № 3. – С. 23 – 29.

266. Иванов, А.В. Разработка технологии получения новых композиционных материалов на основе Al – Al₂O₃ с использованием

реакционного спекания на воздухе порошковых алюминиевых заготовок / А.В. Иванов: Автореф. дисс. к.т.н. - М., 2016. - 22 с.

267. Ситников, А.И. Получение термостойкого кермета $Al_2O_3 - Al$ реакционным спеканием / А.И. Ситников: Дисс. к.т.н. – М., 2005. – 189 с.

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

269. Омаров, А.Ю. Структура и свойства новых материалов, получаемых из отходов рабочего цикла генератора водорода / А.Ю. Омаров: Дисс. к.т.н. – М., 2010. – 110 с.

270. Иванов, Д.А. Оценка термостойкости конструкционной керамики при испытании призматических образцов с надрезом / Д.А. Иванов, А.И. Ситников, Г.Е. Вальяно // Стекло и керамика. – 2001. - № 5. – С. 14–18.

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

272. Иванов, Д.А. Структура и физико-механические свойства пористой керамики на основе Al_2O_3 , полученной с использованием метода фильтрационного горения / Д.А. Иванов, С.Д. Шляпин, Г.Е. Вальяно, Л.В. Федорова // Новые огнеупоры. – 2017. - № 9. – С. 40 – 43.

273. Иванов, Д.А. Получение пористой керамики на основе Al_2O_3 в результате зонального уплотнения при спекании порошковых заготовок из высокодисперсных продуктов сгорания алюминиевого порошка ПАП-2 / Д.А. Иванов, А.И. Ситников, Г.Е. Вальяно, Т.И. Бородина, С.Д. Шляпин // Новые огнеупоры. – 2018. - № 9. – С. 28 – 34.

Приложение 1

(патенты РФ, полученные в рамках данной диссертации).



РОССИЙСКОЕ АГЕНТСТВО
ПО ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

(19) **RU** (11) **2131403** (13) **С1**
(51) **6 С 04 В 35/00**

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ к патенту Российской Федерации

1

- (21) 97107653/03 (22) 07.05.97
(46) 10.06.99 Бюл. № 16
(72) Иванов Д.А., Фомина Г.А.
(71) (73) Московский государственный авиационный технологический университет им.К.Э.Циолковского
(56) Лукин Е.С., Андрианов Н.Т. Технологический анализ и контроль производства керамики. - М.: Стройиздат, 1986, с.68 - 76. SU 1310369 А1, 15.05.87. Стрелов К.К., Кашеев И.Д. Теоретические основы технологии огнеупорных материалов. - М.: Металлургия, 1996, с.205 - 217. Практикум по технологии керамики и огнеупоров. / Под ред. Полубояринова Д.Н. и Попильского Р.Я. - М.: Стройиздат, 1972, с.188 - 212, 270 - 278.
(98) 103767, Москва, ул.Петровка 27, МГАТУ
(54) СПОСОБ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ТЕРМОСТОЙКОСТИ КОНСТРУКЦИОННЫХ КЕРАМИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ
(57) Изобретение относится к керамической технологии и может быть использовано для оценки термостойкости конструкционной керамики. Для этого изготавливают призматические образцы с боковым надрезом, моде-

2

лирующим трещину и не содержащим при вершине наведенных дефектов, и без надреза, а термостойкость определяют по величинам отношений:

$$(1 - K^*_{1c} / K_{1c}) \cdot 100\%,$$

$$\sigma_1 / \sigma_2,$$

где K^*_{1c} - критический коэффициент интенсивности напряжений образца после термоудара,

K_{1c} - среднее значение критического коэффициента интенсивности напряжений образцов до термоудара,

σ_1 - предел прочности при изгибе надрезанного образца после термоудара,

σ_2 - среднее значение предела прочности при изгибе образцов без надреза до термоудара.

В результате снижается ошибка определения термостойкости, имеет место нивелирование влияния фактора объема испытуемого образца на термостойкость, становится возможной количественная оценка сопротивления структуры керамики инициированию термических трещин и ее чувствительности к дефектам, образовавшимся в результате термоудара. 1 табл.

RU 2131403 C1

RU 2131403 C1

(19) RU (11) 2209796 (13) С1(51) 7 C 04 B 35/00, G 01 N 33/38

РОССИЙСКОЕ АГЕНТСТВО
ПО ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

(12) **ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ**
к патенту Российской Федерации

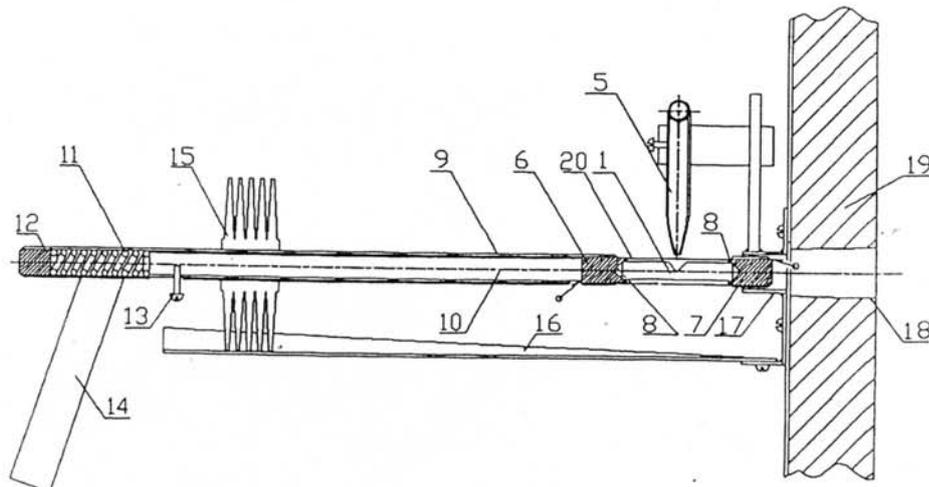
1

(21) 2001135019/03 (22) 26.12.2001
(24) 26.12.2001
(46) 10.08.2003 Бюл. № 22
(72) Ситников А.И., Иванов Д.А., Шляпин С.Д., Щетанов Б.В., Берснев А.Ю., Максимов В.Г.
(71) (73) Федеральное государственное унитарное предприятие "Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов"
(56) ИВАНОВ Д.А. и др. Изучение термостойкости алюмооксидной керамики. Огнеупоры и техническая керамика, 1999, № 1-2, с.14-19. RU 2131403 С1 10.06.1999.

2

RU 1673965 A1 30.08.1991. SU 1310369 A1 15.05.1987. US 4562736 A 07.01.1986. JP 2000154058 A 06.06.2000.
Адрес для переписки: 107005, Москва, ул. Радио, 17, ВИАМ
(54) УСТРОЙСТВО ДЛЯ ИСПЫТАНИЯ НА ТЕРМОСТОЙКОСТЬ КОНСТРУКЦИОННОЙ КЕРАМИКИ
(57) Изобретение относится к керамической технологии для аттестации конструкционной керамики на стойкость к термоудару. Для этого предложено устройство, в котором надрезанный призматический образец фиксируется в опоре, выполненной в виде двух

RU 2209796 C1



Фиг.2

RU 2209796 C1

3

2209796

4

цилиндров с центральными коническими отверстиями, расположенными соосно основаниями конусов друг против друга. Один цилиндр жесткозакрепленный, второй - подвижный, с подпружиниванием. Опора размещена внутри трубы у ее окончания. На боковую поверхность трубы плотно посажен охлаждающий радиатор. По месту фиксации образца в боковой поверхности трубы выполнены входная и выходные прорезы для струи хладагента. Ввод и вывод трубы с

опорой, удерживающей образец, из разогретой печи производится через штуцер в отверстие в стенке печи путем продольного перемещения радиатора по направляющему желобу. Струю хладагента подают нормально по отношению к вершине надреза в нагретом образце. Изобретение позволяет снизить рассеяние измеряемых значений характеристик термостойкости, уменьшить время и тепловые потери в процессе испытания. 1 с. и 2 з.п. ф-лы, 1 табл., 3 ил.

И
Ж
К
Т

Т
Н
Р
С
1
1



РОССИЙСКОЕ АГЕНТСТВО
ПО ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ
ЗНАКАМ

(12) **ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ**
к патенту Российской Федерации

(19) **RU** (11) **2226516** (13) **C1**
(51) **7 C 04 B 35/65, 35/111**

1

(21) 2002133903/03 (22) 17.12.2002
(24) 17.12.2002
(46) 10.04.2004 Бюл. № 10
(72) Иванов Д.А., Ильин А.А., Ситников А.И.,
Шляпин С.Д., Арефьев А.В.
(73) "МАТИ"-Российский государственный
технологический университет им. К.Э. Циол-
ковского
(56) ЛЕВАШОВ Е. А. и др. Физико-
химические и технологические основы само-
распространяющегося высокотемпературно-
го синтеза. - М.: Бинум, 1999, с.8. RU 2063390
C1, 10.07.1996. RU 2040509 C1, 25.07.1995. EP
193292 A1, 03.09.1986. JP 58-120573 A1,
18.07.1983.

2

Адрес для переписки: 121552, Москва, ул.
Оршанская, 3, "МАТИ"- Российский госу-
дарственный технологический университет
им. К.Э.Циолковского, пат.отдел
(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ КОМПОЗИ-
ЦИОННОГО МАТЕРИАЛА Al_2O_3-Al
(57) Изобретение относится к технологии ком-
позиционных материалов, относящихся к классу
керметов, и может быть использовано для полу-
чения прочных, износостойких изделий с отно-
сительно невысокой объемной массой, а также
для изготовления абразивного инструмента со
специальными поверхностными свойствами.
Для получения композиционного материала $Al-$
 Al_2O_3 приготавливают шихту смешиванием по-



Вид частиц порошка ПАИ-2.

x1000
рис.1

RU 2226516 C1

RU 2226516 C1

3

рошка алюминия с пластинчатой формой частиц, тонкомолотого порошка натриево-силикатного стекла и раствора поливинилового спирта. Шихту обжимают и получают слоистый компакт, затем его измельчают до образования слоистых гранул, состоящих из соединенных между собой пластинчатых частиц, которые засыпают в стальную пресс-форму и прессуют. Из полученного сырого изделия выжигают поливиниловый спирт и инициируют процесс самораспространяющегося высокотемпературного син-

2226516

4

теза. После изотермической выдержки нагретое изделие охлаждают при комнатной температуре. В результате на его поверхности образуется мелкокристаллическое алюмооксидное покрытие. Способ позволяет увеличить прочность и ударную вязкость полученного материала при сохранении относительно невысокой объемной массы, а также обеспечивает формирование на его поверхности в ходе процесса СВС плотного, тонкого покрытия из мелкокристаллического оксида алюминия. 1 табл., 4 ил.

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ,
ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

(19) **RU** ⁽¹¹⁾ **2 266 270** ⁽¹³⁾ **C1**
(51) МПК⁷ **C 04 B 35/65, B 22 F 3/23**

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21), (22) Заявка: 2004108836/03, 26.03.2004

(24) Дата начала действия патента: 26.03.2004

(45) Опубликовано: 20.12.2005 Бюл. № 35

(56) Список документов, цитированных в отчете о
поиске: RU 2226516 C1, 10.04.2004.
SU 1720258 A1, 10.05.1995.
GB 989005 A, 14.04.1965.
GB 1058164 A, 08.02.1967.
GB 2209345 A, 10.05.1989.

Адрес для переписки:
121552, Москва, ул. Оршанская, 3, МАТИ,
патентный отдел

(72) Автор(ы):

Рысев П.А. (RU),
Ситников А.И. (RU),
Иванов Д.А. (RU),
Ильин А.А. (RU),
Шляпин С.Д. (RU)

(73) Патентообладатель(ли):

"МАТИ" - Российский государственный
технологический университет им. К.Э.
Циолковского (RU)

(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ КОМПОЗИЦИОННОГО МАТЕРИАЛА Al_2O_3-Al

(57) Реферат:

Изобретение относится к технологии композиционных материалов - керметов - и может быть использовано для изготовления износостойких изделий и абразивного инструмента. Для получения кермета Al_2O_3-Al готовят шихту смешиванием алюминиевого порошка, состоящего из частиц пластинчатой формы, с водным раствором органической связки. Шихту сушат до заданной остаточной влажности и прессуют из нее заготовку, прикладывая давление $1,25 \cdot 10^{-2} - 2,5 \cdot 10^{-2}$ МПа. После выжига на воздухе органической связки проводят дополнительное прессование заготовки под давлением 520-600

МПа. Далее ее нагревают воздушным теплоносителем до температуры 550-600°C для инициирования в ней процесса самораспространяющегося высокотемпературного синтеза. По окончании этого процесса полученное изделие охлаждают на воздухе при комнатной температуре. Свойства полученного кермета: кажущаяся плотность 2,40-2,53 г/см³, предел прочности при изгибе 250-300 МПа, трещиностойкость 8,5-10,5 МПа·м^{1/2}, ударная вязкость $15 \cdot 10^3 - 20 \cdot 10^3$ Дж/м². Технический результат изобретения - упрощение способа производства и улучшение механических свойств материала. 1 табл.

RU 2 266 270 C1

RU 2 266 270 C1

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ,
ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

(19) RU⁽¹¹⁾ 2 319 678⁽¹³⁾ C1

(51) МПК

C04B 35/65 (2006.01)

C04B 35/00 (2006.01)

B22F 3/23 (2006.01)

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21), (22) Заявка: 2006119112/03, 01.06.2006

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
01.06.2006

(45) Опубликовано: 20.03.2008 Бюл. № 8

(56) Список документов, цитированных в отчете о
поиске: RU 2266270 C1, 20.12.2005. RU 2226516
C1, 10.03.2004. SU 1599346 A1, 15.10.1990. GB
989005 A, 14.04.1965. DE 4039530 A, 05.12.1991.

Адрес для переписки:
121552, Москва, ул. Оршанская, 3, РГТУ им.
К.Э.Циолковского, патентный отдел

(72) Автор(ы):

Ситников Алексей Игоревич (RU),
Иванов Дмитрий Алексеевич (RU),
Ильин Александр Анатольевич (RU),
Шляпин Сергей Дмитриевич (RU),
Иванов Александр Владимирович (RU)

(73) Патентообладатель(и):

"МАТИ" - Российский государственный
технологический университет им. К.Э.
Циолковского (RU)

(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ КОМПОЗИЦИОННОГО МАТЕРИАЛА Al_2O_3-Al

(57) Реферат:

Изобретение относится к технологии композиционных материалов и может быть использовано для получения прочных, износостойких изделий, а также для изготовления абразивного инструмента. Для получения композита Al_2O_3-Al порошок алюминия, состоящий из пластинчатых частиц, термообрабатывали на воздухе при температуре 220-250°C 2-3 часа для удаления стеаринового покрытия с поверхности его частиц и смешивали с водным раствором жидкого стекла, взятого в количестве 3-15 мас.% в пересчете на сухой остаток вещества. Смесь

высушивали до полного удаления влаги и прессовали из нее заготовку под давлением 620-700 МПа. Заготовку нагревали воздушным теплоносителем до температуры 610-650°C для иницирования процесса СВС и выдерживали при этой температуре 1-5 часов, после чего изделие охлаждали на воздухе при комнатной температуре. Плотность изделий - 2,15-2,50 г/см³, предел прочности при изгибе - 320-370 МПа, число твердости по Бринелю - 47-55. Технический результат изобретения - увеличение прочности и твердости материала и упрощение способа его получения. 1 табл.

RU 2 3 1 9 6 7 8 C 1

RU 2 3 1 9 6 7 8 C 1

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ,
ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

(19) **RU** ⁽¹¹⁾ **2 398 037** ⁽¹³⁾ **C2**

(51) МПК
C22C 1/05 (2006.01)
B22F 3/23 (2006.01)
C04B 35/65 (2006.01)

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21), (22) Заявка: 2008142346/02, 27.10.2008

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
27.10.2008

(43) Дата публикации заявки: 10.05.2010

(45) Опубликовано: 27.08.2010 Бюл. № 24

(56) Список документов, цитированных в отчете о
поиске: RU 2319678 C1, 20.03.2008. RU 2202643 C1,
20.04.2003. RU 2175682 C1, 10.11.2001. JP 63-
195201 A, 12.08.1988. CN 1810419 A, 02.08.2006.
WO 2004035309 A1, 29.04.2004. GB 1064932 A,
12.04.1967.

Адрес для переписки:
121552, Москва, ул. Оршанская, 3, "МАТИ",
патентный отдел

(72) Автор(ы):

Иванов Александр Владимирович (RU),
Сенкевич Кирилл Сергеевич (RU),
Иванов Дмитрий Алексеевич (RU),
Ильин Александр Анатольевич (RU),
Шляпин Сергей Дмитриевич (RU)

(73) Патентообладатель(и):

Государственное образовательное
учреждение высшего профессионального
образования "МАТИ" - Российский
государственный технологический
университет им.К.Э.Циолковского" (RU)

(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ КОМПОЗИЦИОННОГО МАТЕРИАЛА Al_2O_3-Al

(57) Реферат:

Изобретение относится к порошковой
металлургии, в частности к получению
композиционных материалов. Может
использоваться для получения прочных,
износостойких изделий, а также абразивного
инструмента и уплотнительных элементов.
Заготовку получают прессованием шихты,
включающей порошок алюминия с
пластинчатой формой частиц и связующий
компонент, и спекают в режиме СВС.
Спеченное изделие помещают в пресс-форму,

нагревают до температуры $600 \pm 775^\circ C$ и
прикладывают давление 9 ± 12 МПа с
выдержкой в течение 1-30 минут до степени
деформации изделия $1,18 \pm 1,25$. Затем изделие
охлаждают со скоростью $5 \pm 10^\circ C/мин$ до
температуры $590 \pm 650^\circ C$ под давлением,
снимают давление и охлаждают до комнатной
температуры со скоростью $2,5 \pm 4^\circ C/мин$.
Материал обладает высокой
износостойкостью, антифрикционными
свойствами и повышенным сопротивлением
распространению усталостных трещин. 1 табл.

RU 2 3 9 8 0 3 7 C 2

RU 2 3 9 8 0 3 7 C 2

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(19) **RU** ⁽¹¹⁾ **2 461 530** ⁽¹³⁾ **C1**

(51) МПК
C04B 35/65 (2006.01)
C04B 35/117 (2006.01)
B22F 3/23 (2006.01)

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21)(22) Заявка: 2011116745/03, 28.04.2011

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
28.04.2011

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 28.04.2011

(45) Опубликовано: 20.09.2012 Бюл. № 26

(56) Список документов, цитированных в отчете о
поиске: RU 2319678 C1, 20.03.2008. RU 2266270 C1,
20.12.2005. RU 2202643 C1, 20.04.2003. US
3740210 A, 19.06.1973. KR 20050027343 A,
21.03.2005.

Адрес для переписки:

121552, Москва, ул. Оршанская, 3, "МАТИ",
патентный отдел

(72) Автор(ы):

Иванов Дмитрий Алексеевич (RU),
Иванов Александр Владимирович (RU),
Ильин Александр Анатольевич (RU),
Шляпин Сергей Дмитриевич (RU)

(73) Патентообладатель(и):

Государственное образовательное
учреждение высшего профессионального
образования "МАТИ" - Российский
государственный технологический
университет им. К.Э. Циолковского (RU)(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ КОМПОЗИЦИОННОГО МАТЕРИАЛА Al_2O_3-Al

(57) Реферат:

Изобретение относится к технологии композиционных материалов - керметов и может быть использовано для получения износостойких изделий, применяемых в трибосопряжениях. Для изготовления кермета $Al_2O_3 - Al$ алюминиевый порошок со стеариновым покрытием на пластинчатых частицах смешивали с водным раствором жидкого стекла при его содержании в смеси в количестве 1,0-2,5 мас.% в пересчете на сухой остаток вещества. Смесь выдерживали при комнатной температуре до завершения процесса образования стеарата натрия и глицерина, затем ее гранулировали путем продавливания через сито с размером ячеек 1,5-3,0 мм и высушивали. Из смеси прессовали заготовку под давлением 100-500 МПа и термообработывали ее на воздухе при

температуре 250-300°C в течение 2,5-10 часов. Затем заготовку нагревали воздушным теплоносителем до температуры 550-600°C для иницирования процесса СВС и выдерживали при этой температуре 45-60 минут. По окончании изотермической выдержки изделие охлаждали на воздухе при комнатной температуре. Композиционный материал обладает плотностью 2,1-2,35 г/см³, прочностью при ударном изгибе 10,7·10³-12,0·10³ Дж/м², коэффициентом трения скольжения (контртело - сталь ШХ-15, нормальная нагрузка - 1Ш) по схеме «стержень-диск» 0,13-0,17. Технический результат данного изобретения заключается в повышении устойчивости материала к разрушению при воздействии ударной нагрузки и снижении коэффициента трения скольжения. 2 з.п. ф-лы, 3 пр., 1 табл.

RU 2 461 530 C1

RU 2 461 530 C1

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(19) **RU** (11) **2 521 009** (13) **C1**

(51) МПК

C04B 35/65 (2006.01)

C04B 35/117 (2006.01)

B22F 3/23 (2006.01)

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21)(22) Заявка: 2012156292/03, 25.12.2012

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
25.12.2012

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 25.12.2012

(45) Опубликовано: 27.06.2014 Бюл. № 18

(56) Список документов, цитированных в отчете о
поиске: RU 2226516 C1, 10.04.2002. RU 2319678
C1, 20.03.2008. CN 0102021473 A, 20.04.2011.
US 6051277 A1, 18.04.2000. US 2004/057861 A1,
25.03.2004

Адрес для переписки:

107113, Москва, ул. Сокольнический вал, 37/10,
ФГУП "Научно-исследовательский институт
стандартизации и унификации"

(72) Автор(ы):

Роберов Илья Георгиевич (RU),
Алексахин Анатолий Алексеевич (RU),
Усынин Александр Львович (RU),
Леонтьев Сергей Константинович (RU),
Иванов Дмитрий Алексеевич (RU),
Шляпин Сергей Дмитриевич (RU),
Иванов Александр Владимирович (RU)

(73) Патентообладатель(и):

Федеральное государственное унитарное
предприятие "Научно-исследовательский
институт стандартизации и унификации"
ФГУП "НИИСУ" (RU)(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ КОМПОЗИЦИОННОГО МАТЕРИАЛА Al-Al₂O₃

(57) Реферат:

Способ получения композиционного материала Al-Al₂O₃ относится к технологии композиционных материалов - керметов и может быть использовано для получения уплотнительных элементов, применяемых для плотного сопряжения деталей и конструкций высокотемпературных энергетических установок. В соответствии с заявленным способом алюминиевый порошок (марки ПАП-2) предварительно термообрабатывали на воздухе для удаления стеарина с поверхности его частиц. Далее его гранулировали путем механической обработки в планетарной мельнице в течение 15-180 минут при отношении массы порошка к массе твердосплавных сферических тел от 1:20 до 1:25,

проводили термообработку засыпки из гранул в вакууме при температуре 500-600°C в течение 45-60 минут с последующим прессованием заготовки при давлении 400-600 МПа. Полученную заготовку нагревали воздушным теплоносителем до температуры 550-600°C для инициирования процесса самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) с последующей изотермической выдержкой в течение 30-60 минут и охлаждением нагретого изделия на воздухе при комнатной температуре. Способ позволяет получить материал с высокой способностью к пластической деформации при сохранении высокой прочности. 3 з.п. ф-лы, 3 пр., 1 табл.

RU 2 521 009 C1

RU 2 521 009 C1

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(19) **RU** (11) **2 583 966** (13) **C1**

(51) МПК

C04B 35/65 (2006.01)

C04B 35/117 (2006.01)

B22F 3/23 (2006.01)

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21)(22) Заявка: 2015101562/03, 20.01.2015

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
20.01.2015

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 20.01.2015

(45) Опубликовано: 10.05.2016 Бюл. № 13

(56) Список документов, цитированных в отчете о
поиске: RU 2461530 C1, 20.09.2012. RU 2266270
C1, 20.12.2005. RU 2521009 C1, 27.06.2014. WO
2004/028726 A1, 08.04.2004. US 5145619 A1,
08.09.1992.

Адрес для переписки:

125993, Москва, ГСП-3, Волоколамское шоссе,
4, МАИ

(72) Автор(ы):

Иванов Дмитрий Алексеевич (RU),
Иванов Александр Владимирович (RU),
Шляпин Сергей Дмитриевич (RU)

(73) Патентообладатель(и):

Федеральное государственное бюджетное
образовательное учреждение высшего
образования "Московский авиационный
институт (национальный исследовательский
университет)" (RU)(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ КОМПОЗИЦИОННОГО МАТЕРИАЛА Al₂O₃-Al

(57) Реферат:

Изобретение относится к технологии композиционных материалов - керметов и может быть использовано для получения прочных износостойких изделий, работающих в трибосопряжениях в условиях самосмазывания. Для изготовления композиционного материала Al₂O₃-Al получали гранулированную шихту, состоящую из смеси алюминиевого порошка (ПАП-2) со стеаратом натрия и глицерином, после высушивания ее термообработывали на воздухе (150-350°C, 0,5-1,0 ч) и прессовали под давлением 300-700 МПа, осуществляя выдержку под давлением в течение 15-60 с. Для спекания заготовки инициировали процесс самораспространяющегося высокотемпературного синтеза путем ее нагрева воздушным теплоносителем до 500-600°C с

последующей изотермической выдержкой в течение 0,5-1 ч. Фазовый состав спеченного материала был следующим (об.%): Al 78-82, γ-Al₂O₃ 10-14, α-Na₂Si₂O₅ 3,0-4,0, Si 1,2-2,0, C 2,5-2,8. Плотность материала составила 2,0-2,2 г/см³, предел прочности при изгибе 70-160 МПа, коэффициент трения скольжения (по схеме «стержень-диск», контргело - шарик диаметром 3 мм из стали ШХ-15, нормальная нагрузка - 1 Н, линейная скорость перемещения контргела относительно диска - 10 см/сек) 0,10-0,12. Технический результат изобретения - повышение выхода годных изделий и снижение коэффициента трения получаемого материала при сохранении достаточно высокой прочности. 1 з.п. ф-лы, 3 пр., 1 табл., 1 ил.

RU 2 583 966 C1

RU 2 583 966 C1

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(19) **RU** (11) **2 592 917** (13) **C1**

(51) МПК
C04B 35/117 (2006.01)
C04B 35/65 (2006.01)
B22F 3/23 (2006.01)

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21)(22) Заявка: 2015101563/03, 20.01.2015

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
20.01.2015

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 20.01.2015

(45) Опубликовано: 27.07.2016 Бюл. № 21

(56) Список документов, цитированных в отчете о
поиске: RU 2461530 C1, 20.09.2012. RU 2398037
C1, 27.08.2010. RU 2266270 C1, 20.12.2005. US
3740210 A, 19.06.1973. US 6818315 B2, 16.11.2004.

Адрес для переписки:

125993, ГСП-3, Москва, Волоколамское шоссе,
4, МАИ

(72) Автор(ы):

Иванов Дмитрий Алексеевич (RU),
Иванов Александр Владимирович (RU),
Шляпин Сергей Дмитриевич (RU)

(73) Патентообладатель(и):

Федеральное государственное бюджетное
образовательное учреждение высшего
образования "Московский авиационный
институт (национальный исследовательский
университет)" (RU)(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ КОМПОЗИЦИОННОГО МАТЕРИАЛА Al_2O_3-Al

(57) Реферат:

Изобретение относится к технологии композиционных материалов и может быть использовано для получения прочных, износостойких изделий, работающих в трибосопряжениях в условиях воздействия статических и динамических нагрузок. Для получения композита Al_2O_3-Al алюминиевый порошок (ПАП-2), содержащий стеариновое покрытие, смешивали с водным раствором жидкого стекла, выдерживали при комнатной температуре 0,5-1 час до образования стеарата натрия и глицерина, шихту гранулировали и прессовали заготовку при 200-300 МПа. Заготовку термообработывали на воздухе при 350-360°C, 2-5 ч и дополнительно прессовали под давлением 720-1000 МПа. Для спекания заготовки инициировали процесс самораспространяющегося высокотемпературного синтеза путем ее нагрева воздушным теплоносителем до 550-600°C с последующей изотермической выдержкой 10-15

мин, затем увеличивали температуру воздушного теплоносителя со скоростью 10-20°C/мин до 630-700°C, осуществляя изотермическую выдержку в течение 5-7 минут, после этого снижали температуру воздушного теплоносителя со скоростью 10-20°C/мин до 550-600°C с последующей изотермической выдержкой 15-40 минут. Фазовый состав спеченного материала был следующим (об.%): Al - 75-80%, $\gamma-Al_2O_3$ - 12-15%, $\alpha-Na_2Si_2O_5$ - 4,5-6,0%, Si - 17,5-4%, C - 0,5-1,5%. Плотность материала составляла 2,40-2,45 г/см³, прочность в условиях ударного изгиба - (20-30)·10³ Дж/м², предел прочности при изгибе по трехточечной схеме нагружения - 330-400 МПа. Технический результат изобретения - увеличение прочности композиционного материала при ударе и при статическом приложении нагрузки. 2 з.п. ф-лы, 3 пр., 1 табл., 2 ил.

RU 2 592 917 C1

RU 2 592 917 C1

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(19) **RU** (11) **2 610 482** ⁽¹³⁾ **C1**

(51) МПК
C04B 35/111 (2006.01)
C04B 35/65 (2006.01)
C04B 38/08 (2006.01)

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21)(22) Заявка: 2015150935, 27.11.2015

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
27.11.2015

Дата регистрации:
13.02.2017

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 27.11.2015

(45) Опубликовано: 13.02.2017 Бюл. № 5

Адрес для переписки:
119334, Москва, Ленинский пр-кт, 49, ИМЕТ
РАН

(72) Автор(ы):

Иванов Дмитрий Алексеевич (RU),
Ситников Алексей Игоревич (RU),
Шляпин Сергей Дмитриевич (RU),
Чернявский Андрей Станиславович (RU),
Солнцев Константин Александрович (RU),
Иевлев Валентин Михайлович (RU)

(73) Патентообладатель(и):

Федеральное государственное бюджетное
учреждение науки Институт металлургии и
материаловедения им. А.А. Байкова
Российской академии наук (ИМЕТ РАН)
(RU)

(56) Список документов, цитированных в отчете
о поиске: СИТНИКОВ А.И. "Получение
термостойкого кермета Al₂O₃-Al
реакционным спеканием", Диссертация на
соискание учёной степени кандидата
технических наук, Москва, 2005, 189 с. RU
2442761 C1, 20.02.2012. US 6695967 B2,
24.02.2004. US 6565825 B2, 20.05.2003. US 2011/
0045971 A1, 24.02.2011.

(54) Способ получения пористой алюмооксидной керамики

(57) Реферат:

Изобретение относится к технологии пористых керамических материалов и может быть использовано для изготовления изделий, эксплуатируемых в качестве высокотемпературной теплоизоляции (или теплозащиты), термостойкого огнеприпаса, носителей катализаторов, фильтров для очистки жидких и газовых сред. Для изготовления пористой алюмооксидной керамики получали шихту смешиванием алюминиевой пудры марки ПАП, взятой в количестве 30-70 об.%, алюмооксидного порошка, состоящего из пористых сферолитов, и водного раствора ПВС (2-7 мас.% на сухой остаток вещества). Предварительно алюминиевую пудру нагревали до 360-370°C и выдерживали 3-5 ч, а порошок оксида алюминия термообработывали при 1320-1370°C в течение 1-3 ч. Из высушенной шихты

при 50-500 МПа прессовали сырец, из которого выжигали ПВС при 340-355°C в течение 1-5 ч, после чего проводили его термообработку на воздухе, нагревая со скоростью 20-25°C/мин до 500-550°C с выдержкой 5-15 мин, затем продолжали нагрев со скоростью 20-30°C/мин до 700-750°C с последующей выдержкой 10-30 мин и спекали на воздухе при 1450-1500°C в течение 0,5-1,0 ч. Фазовый состав керамики представлен α-Al₂O₃, общая пористость 42-52%, открытая пористость - 38-50%, прочность при изгибе - 10-50 МПа, коэффициент теплопроводности на воздухе при 1000°C - 1,8-2,3 Вт/м·К. Технический результат изобретения - увеличение открытой доли пористости материала, увеличение термостойкости при сохранении высокой прочности. 5 з.п. ф-лы, 1 табл., 2 ил.

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ

(19) **RU** (11) **2 632 346**⁽¹³⁾ **C2**

(51) МПК
C22C 32/00 (2006.01)
B22F 3/12 (2006.01)
B22F 3/23 (2006.01)
C04B 35/117 (2006.01)

ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
 ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

<p>(21)(22) Заявка: 2016109226, 15.03.2016</p> <p>(24) Дата начала отсчета срока действия патента: 15.03.2016</p> <p>Дата регистрации: 04.10.2017</p> <p>Приоритет(ы): (22) Дата подачи заявки: 15.03.2016</p> <p>(43) Дата публикации заявки: 18.09.2017 Бюл. № 26</p> <p>(45) Опубликовано: 04.10.2017 Бюл. № 28</p> <p>Адрес для переписки: 125993, Москва, ГСП-3, Волоколамское ш., 4, МАИ, Патентный отдел</p>	<p>(72) Автор(ы): Иванов Дмитрий Алексеевич (RU), Шляпин Сергей Дмитриевич (RU)</p> <p>(73) Патентообладатель(и): Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования Московский авиационный институт (национальный исследовательский университет) (МАИ) (RU)</p> <p>(56) Список документов, цитированных в отчете о поиске: RU 2461530 C1, 20.09.2012. RU 2521009 C1, 27.06.2014. RU 2266270 C1, 20.12.2005. US 7087202 B2, 08.08.2006. US 3740210 A1, 19.06.1973.</p>
---	--

(54) Способ получения композиционного материала Al_2O_3-Al

(57) Реферат:

Изобретение относится к получению композиционного материала $Al_2O_3 - Al$. Способ включает гранулирование алюминиевого порошка, состоящего из частиц пластинчатой формы со стеариновым покрытием, прессование заготовки из гранулированного порошка и ее спекание. Гранулирование проводят путем термообработки порошка на воздухе при температуре 375-380°C в течение 3-5 ч и его

последующей термообработки в вакууме при температуре 620-650°C в течение 1-2 ч, прессование заготовки проводят под давлением 500-1000 МПа, а спекание заготовки проводят при температуре 570-600°C в течение 1-2 ч. Обеспечивается увеличение относительной плотности и удельной эффективной работы разрушения композиционного материала. 1 з.п. ф-лы, 3 ил., 3 пр.

RU 2 632 346 C 2

RU 2 632 346 C 2

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(19) **RU** (11) **2 649 632** ⁽¹³⁾ **C2**

(51) МПК
B22F 7/04 (2006.01)
B22F 3/16 (2006.01)
B32B 15/02 (2006.01)
B32B 15/18 (2006.01)

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(52) СПК
B22F 7/04 (2006.01); B22F 2007/042 (2006.01); B32B 15/02 (2006.01)

(21)(22) Заявка: 2016119619, 23.05.2016
(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
23.05.2016
Дата регистрации:
04.04.2018
Приоритет(ы):
(22) Дата подачи заявки: 23.05.2016
(43) Дата публикации заявки: 28.11.2017 Бюл. № 34
(45) Опубликовано: 04.04.2018 Бюл. № 10
Адрес для переписки:
125993, Москва, ГСП-3, Волоколамское ш., 4,
МАИ, патентный отдел

(72) Автор(ы):
Иванов Дмитрий Алексеевич (RU),
Иванов Александр Владимирович (RU),
Шляпин Сергей Дмитриевич (RU)
(73) Патентообладатель(и):
Федеральное государственное бюджетное
образовательное учреждение высшего
образования Московский авиационный
институт (национальный исследовательский
университет) (МАИ) (RU)
(56) Список документов, цитированных в отчете
о поиске: КАРПИНОС Д.М. и др.
Прочность композиционных материалов,
Киев, Наукова Думка, 1978, с.236. SU 1766707
A1, 07.10.1992. RU 2383440 C2, 10.03.2010. RU
2277998 C1, 20.06.2006. SU 526485 A1,
30.08.1976. US 20100310823 A1, 09.12.2010.

(54) Способ получения композиционного материала алюминий - сталь

(57) Реферат:
Изобретение относится к получению композиционного материала алюминий - сталь. Способ включает формирование многослойной заготовки путем чередования алюминийсодержащих слоев и слоев стальной сетки, уплотнение многослойной заготовки прессованием и ее термообработку с получением композиционного материала. В качестве алюминийсодержащих слоев чередуют слои, выполненные из засыпки алюминиевого порошка с пластинчатой формой частиц, в качестве стальной сетки используют сетку с размерами

ячеек 3-5 мм, сплетенную из троса диаметром 0,8-1,0 мм, при этом соотношение толщины слоев алюминиевого порошка и толщины стальной сетки в многослойной заготовке составляет от 2:1 до 3:1. Уплотнение многослойной заготовки прессованием проводят под давлением 700-1000 МПа, а термообработку - на воздухе при температуре 550-600°C в течение 15-30 минут. Обеспечивается получение композиционного материала с плотностью 2,60-2,85 г/см³, ударной вязкостью KCU (5-8)·10⁶ Дж/м². 3 ил., 1 табл., 3 пр.

RU 2 649 632 C 2

RU 2 649 632 C 2

Приложение 2

(рекламный буклет на 5-ой международной специализированной выставке «Композит – Экспо», пав.1, зал 1, Москва, ВДНХ, 28.02-1.03. 2012).

НУМ
Новые
улучшенные
материалы

119049, г. Москва, ул. Донская, д. 6, стр. 2
тел. 8 (499) 237-67-89
факс: 8 (499) 237-92-17
piagara-mos@inbox.ru

МАТИ

121552, Москва, ул. Оршанская, 3
кафедра «МатОМ»
тел. 8 (499) 141-94-69, (499) 141-94-30
sshlapin@yandex.ru

Многофункциональный материал

с повышенными технико-экономическими характеристиками на основе Al-Al₂O₃

Материал разработан в «МАТИ» - РГТУ им. К. Э. Циолковского на кафедре «Материаловедения и Технологии Обработки Материалов» и относится к классу керметов (керамико-металлических композитов).

Он сочетает в себе малую плотность (легкий материал) с высокими механическими свойствами при простоте и экономичности технологического процесса получения. Способ получения материала защищен тремя патентами

Основные свойства материала

Плотность – 1,9 - 2,85 г / см³
Открытая пористость – 0 – 15%
Прочность при изгибе – 100–500 МПа;
при растяжении – 50 – 250 МПа
Ударная вязкость – 10⁴ – 10⁶ Дж/м²
Трещиностойкость – 10 – 30 МПа · м^{0,5}
Коэффициент трения (контр-тело – сталь ШХ-15 под нагрузкой 1Н) – 0,16

Кермет Al–Al₂O₃ применяется в следующих областях:

- конструкционные изделия (втулки, шестерни), в том числе термостойкие элементы конструкций, способные выдерживать без разрушения многократные циклы нагрев – охлаждение;
- абразивный инструмент для обработки металлов и сплавов. В этом случае в состав материала дополнительно вводятся керамические абразивные зерна;
- антифрикционные изделия (вкладыши к подшипникам скольжения). В этом случае в состав материала вводится графит;
- износостойкие изделия (нитеводители, фильеры для прокатки суспензий с абразивным наполнителем);
- уплотнительные детали (прокладки в соединениях трубопроводов высокого давления);
- элементы ударопрочной защиты. В этом случае осуществляется армирование керметной матрицы металлическим или керамическим упрочнителем.

www.oxipan.com

Приложение 3**Акты использования материалов диссертации**

АКЦИОНЕРНОЕ ОБЩЕСТВО
 «ИМПЛАНТАТЫ МАТЕРИАЛЫ ТЕХНОЛОГИИ»
АО «ИМПЛАНТ МТ»
 тел: +7 (495) 7-403-403
 e-mail: amt@implants.ru
 адрес: 121552, Москва, ул. Оршанская, дом 5, ком. 1

«УТВЕРЖДАЮ»
 Заместитель генерального
 директора АО «Имплант МТ»



Салтыков В.Н.

Салтыков 2019 г.

АКТ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ

Настоящий акт составлен в том, что при разработке серийных технологий производства медицинских изделий и медицинского инструмента из титановых сплавов в АО «Имплант МТ» был использован керметный материал $Al_2O_3 - Al$ в качестве абразивного инструмента – притира для финишной обработки сферических титановых изделий.

Данный материал был разработан Ивановым Д.А. в рамках докторской диссертации и запатентован (патент РФ № 2226516). Структура разработанного материала характеризуется наличием мелкокристаллического алюмооксидного покрытия ($\alpha - Al_2O_3$), обеспечивающего абразивную обработку контртела.

Разработанный материал АО «Имплант МТ» считает перспективным для получения притиров (взамен чугунных изделий) за счет снижения веса и увеличения абразивной стойкости рабочей поверхности.

Технический директор

Карпов

Карпов В.Н.



«УТВЕРЖДАЮ»

Проректор по учебной работе МАИ

Козорез Д. А.

«11» апреля 2019

АКТ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ

Настоящий акт составлен в том, что на кафедре «Материаловедение и технология обработки материалов» федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Московский авиационный институт (национальный исследовательский университет)» при подготовке и проведении учебного процесса в магистратуре по направлению 22.04.01 «Материаловедение и технологии материалов» (профиль – перспективные материалы и высокоэффективные технологии) были использованы и в настоящее время используются материалы, содержащиеся в докторской диссертации Иванова Дмитрия Алексеевича, в следующих курсах:

1. Материаловедение и технология современных и перспективных материалов;
2. Наноматериалы и нанотехнологии.

В рамках указанных курсов были проведены следующие работы:

1. Подготовлено учебное пособие «Дисперсноупрочненные, волокнистые и слоистые неорганические композиционные материалы» (авторы: Иванов Д.А., Ситников А.И., Шляпин С.Д., под редакцией академика РАН А.А. Ильина. – М.: МГИУ, 2010, 230 с).

2. Разработано и использовано устройство и способ определения термостойкости керамических материалов (патенты Р.Ф. № 2131403, № 2209796) путем «локального термоудара», создаваемого подачей струи хладагента в вершину специально созданного надреза в призматическом образце, нагретом до заданной температуры. Данный способ позволил с привлечением параметров механики разрушения оценивать стойкость к термоудару конструкционной керамики на стадии инициирования и развития термических трещин.

Директор института № 11

А.В. Беспалов

Заведующий кафедрой
«Материаловедение и технология
обработки материалов», академик РАН

А.А. Ильин