

На правах рукописи



АККУЖИН НУРГИЗ ДАЯНОВИЧ

**ПОВЫШЕНИЕ ПРОЧНОСТНЫХ СВОЙСТВ КОМПОЗИЦИОННОГО
МАТЕРИАЛА НА ОСНОВЕ СИСТЕМЫ $Al-Al_2O_3-Al_4C_3$, ПОЛУЧАЕМОГО
ИЗ ПОРОШКА АЛЮМИНИЯ ПАП-2**

Специальность: 2.6.5 – Порошковая металлургия и композиционные материалы

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата технических наук

Москва, 2021 г

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

Научный руководитель: - **Шляпин Сергей Дмитриевич**,
доктор технических наук, профессор

Официальные оппоненты: - **Еремеева Жанна Владимировна**,
доктор технических наук, профессор, ФГАОУ
ВО «НИТУ «МИСиС», профессор
- **Агуреев Леонид Евгеньевич**,
кандидат технических наук, АО ГНЦ РФ
«Исследовательский центр им. М.В.
Келдыша», старший научный сотрудник

Ведущая организация: - ФГБУН ИМЕТ им. А.А. Байкова РАН

Защита диссертации состоится 28 декабря 2021 года в 14⁰⁰ часов на заседании диссертационного совета 24.2.327.04 (Д212.125.15) в ФГБОУ ВО «Московский авиационный институт (национальный исследовательский университет)» по адресу: г. Москва, ул. Оршанская, 3, ауд. 307Б. Отзывы на автореферат в двух экземплярах, заверенные печатью организации, просим направлять по адресу: 125993, г. Москва, Волоколамское шоссе, д. 4, А-80, ГСП-3, МАИ, ученому секретарю диссертационного совета Скворцовой Светлане Владимировне и по электронной почте skvorcovasv@mat.i.ru

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Университета и на сайте https://mai.ru/events/defence/index.php?ELEMENT_ID=160891

Автореферат разослан «_____» _____ 2021г.

Ученый секретарь
диссертационного Совета



Скворцова С.В.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы

Постоянное повышение требований к уровню свойств материалов для современной техники определяет необходимость совершенствования технологии их получения, обработки, а также разработки новых функциональных и конструкционных материалов.

На сегодняшний день теоретически обосновано и экспериментально многократно доказано, что одним из наиболее перспективных путей решения этой проблемы является разработка новых композиционных материалов (КМ), в частности, металломатричных композиционных материалов (МКМ), которые благодаря уникальному сочетанию свойств, уже успешно применяются в спецмашиностроении, авиастроении, космической технике и ряде других областей.

Особое место в ряду МКМ занимают алюмоматричные композиты, в частности разработанные в середине прошлого века материалы типа САП - спеченного алюминиевого порошка (зарубежный аналог SAP-Sintered Aluminum Powder). Благодаря наличию в алюминиевой матрице значительного количества (4-23%) равномерно распределенных стабильных частиц Al_2O_3 в отличие от алюминиевых сплавов САП сохраняет высокую прочность до 500°C. Следует отметить, что в случае САП принципиально важная с точки зрения надежности КМ равномерность распределения упрочняющих оксидных частиц обеспечивается благодаря тому, что каждая без исключения спекаемая частица несет на себе поверхностный слой окисла.

Дополнительное повышение прочности алюмоматричных композитов путем введения в исходный матричный порошок других упрочняющих частиц (карбидов, боридов, нитридов) сопряжено с известными трудностями достижения воспроизводимой однородности распределения упрочняющих частиц. Эти трудности возрастают в разы, когда речь идет о введении дисперсных упрочнителей наноразмерного диапазона, что, несомненно, является перспективным направлением в области дальнейшего улучшения свойств КМ. Трудности, связанные с неоднородностью распределения незначительных количеств наночастиц по объему композита в этом случае сопровождаются эффектом агломерирования частиц, понижающим эффект от их использования. Поэтому наиболее эффективно нанодисперсное упрочнение реализуется по принципу «in-situ», когда упрочняющие равномерно распределенные наночастицы формируются в объеме матрицы вследствие протекания каких-либо физико-химических процессов.

Проведенная в МАИ работа по созданию новых композиционных материалов с использованием высокодисперсного порошка марки ПАП-2 свидетельствуют о больших потенциальных возможностях реализации принципа «in-situ» в повышении прочностных характеристик спеченных алюминиевых КМ. Была

показана принципиальная возможность получения нанослоистых КМ системы Al–Al₂O₃ с высокими прочностными характеристиками. Также было установлено, что наличие защитной пленки стеарина на частицах порошка ПАП-2 в состоянии поставки, с одной стороны, ухудшает его формуемость, а с другой, способствует синтезу «in-situ» наноразмерных включений карбида алюминия Al₄C₃, дополнительно упрочняющих матрицу.

Поэтому для практического использования разрабатываемого КМ является актуальным проведение исследований, направленных на решение проблемы плохой формуемости порошка ПАП-2 в состоянии поставки, связанной с наличием защитного покрытия из стеарина, и определение оптимальных условий процессов формования и спекания, способных устранить противоречие между положительным и отрицательным влиянием стеарина в порошке и обеспечить дальнейшее повышение прочностных свойств композиционного материала Al–Al₂O₃–Al₄C₃.

Актуальность работы подтверждается её выполнением в рамках базовой части государственного задания вузам № 11.7568.2017/БЧ.

Целью работы явилось исследование роли стеарина в формировании свойств дисперсно-упрочненного КМ из порошка ПАП-2 и разработка на его основе рекомендаций по совершенствованию существующей экспериментальной технологии для повышения прочностных свойств КМ.

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

1. Изучить свойства КМ, полученных из порошка ПАП-2, из которого предварительно удален стеарин;
2. Установить факторы, влияющие на прочность спеченного КМ, полученного из исходного порошка ПАП-2 (со стеарином);
3. Оценить возможность частичного отжига исходного порошка ПАП-2 и прессовок из него для повышения формуемости и свойств спеченного КМ;
4. Изучить особенности структуры материала, полученного из порошка ПАП-2 спеканием в вакууме;
5. Разработать рекомендации по совершенствованию существующей экспериментальной технологии и повышению прочностных характеристик спеченного КМ.

Научная новизна

1. Установлено, что прессуемость порошка ПАП-2 зависит от температуры и времени выдержки при вакуумном отжиге. При температуре 600°С прессуемость улучшается с увеличением времени выдержки, что выражается в уменьшении параметра R_{max} , полученного в рамках теории прессования М.Ю. Бальшина, с 830 МПа при 1 часе до 690 МПа при 14 часах выдержки. С повышением температуры

до 650 °С прессуемость ухудшается: при тех же временах выдержки параметр R_{\max} увеличивается с 630 МПа до 850 МПа. Показано, что увеличение параметра R_{\max} связано с увеличением количества оксидной фазы за счет остаточного воздуха в вакуумной печи.

2. Показано, что формирование повышенных прочностных свойств КМ на основе порошка ПАП-2 связано с разложением в вакууме защитной пленки стеарина на поверхности частиц, приводящего к образованию углеродного остатка, который при дальнейшем нагреве взаимодействует «in-situ» с алюминием с образованием наноразмерного карбида алюминия Al_4C_3 . Установлено, что эффективность упрочнения КМ зависит от количества углерода, сохраняющегося к началу синтеза карбида на поверхности частиц алюминия при температуре 630 – 650 °С.

Теоретическая и практическая значимость

1. Изучено влияние режимов отжига порошка ПАП-2 на воздухе и в вакууме на его прессуемость и свойства спеченного материала. Показана применимость теории прессования М.Ю. Бальшина и возможность регулирования параметра прочности порошка (R_{\max}) в широких пределах от 3200 МПа для порошка в исходном состоянии до 800 МПа после отжига на воздухе при 350 °С и 630 МПа после отжига в вакууме при 650 °С в течение 1 часа.

2. Разработаны рекомендации по совершенствованию существующей экспериментальной технологии спекания алюминиевого порошка ПАП-2, обеспечивающей повышение прочностных характеристик композиционного материала $Al-Al_2O_3-Al_4C_3$ за счет наибольшей эффективности карбидообразования, основанные на учете скорости газовыделения при разложении стеарина, массы загрузки и производительности вакуумной системы. Это позволило достичь на спеченном материале $Al-Al_2O_3-Al_4C_3$ предел прочности, равный 350 МПа, и прочность при изгибе ~ 700 МПа, что превышает ранее достигнутые значения соответственно на ~50 и ~35%, а также прочность материалов САП-1 и САП-2, полученных в условиях значительной деформации.

Работа выполнена в рамках базовой части государственного задания вузам № 11.7568.2017/БЧ 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 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

- уравнения прессования, полученные в рамках теории М.Ю.Бальшина, свидетельствующие о возможности регулирования параметра прочности материала порошка R_{max} в широких пределах для порошков на различных стадиях переработки;

- определяющая роль стеарина в достижении высоких прочностных характеристик нанослоистого дисперсно-упрочненного композиционного материала на основе высокодисперсного порошка алюминия ПАП-2;

- рекомендации по совершенствованию существующей экспериментальной технологии и повышению прочностных характеристик спеченного материала за счет наибольшей эффективности карбидообразования.

Вклад соискателя

Личное участие автора выразилось в проведении экспериментов, получении результатов и их научном анализе; разработке технологических подходов, обеспечивающих получение нанослоистых дисперсно-упрочненных КМ в системе Al-Al₂O₃-Al₄C₃ с повышенными прочностными характеристиками.

Апробация работы

Материалы научно - квалификационной работы доложены на 8 научно - технических конференциях и семинарах, в том числе: XLIII, XLIV, XLV Международных молодежных научных конференциях «Гагаринские чтения», Московский авиационный институт (национальный исследовательский университет), г. Москва, 2017, 2018, 2019; IX -ой Евразийской научно-практической конференции (ПРОСТ-2018), г. Москва, НИТУ "МИСиС"; Международной научно - технической конференции «Актуальные проблемы порошкового материаловедения», посвященной 85-летию со дня рождения академика РАН В.Н. Анциферова, г. Пермь, 2018 г.; XV-й Международной научно-технической конференции «Быстрозакаленные материалы и покрытия» МАИ, г. Москва, Пробел-2000, 2018; VIII Международной конференции «Деформация и разрушение материалов и наноматериалов», г. Москва, 2019; Шестом междисциплинарном научном форуме с международным участием «Новые материалы и перспективные технологии» г. Москва, 2020г.

Публикации

По теме диссертации опубликовано 10 печатных работ, в том числе 2 статьи в журналах, рекомендуемых ВАК РФ (одна из них проиндексирована в Scopus), и 8 тезисов докладов в сборниках трудов конференций.

Структура работы

Диссертация состоит из введения, 4 глав, общих выводов и списка литературы, включающего 107 наименований. Диссертация изложена на 122 страницах, содержит 47 рисунков, 18 таблиц и приложение.

Глава 1. Состояние вопроса

В главе представлены общие сведения о композиционных материалах, в частности, особенностях наноструктурированных алюмоматричных композиционных материалов (АКМ). Рассмотрены основные методы получения дисперсно-упрочненных АКМ и дана краткая характеристика промышленно выпускаемых порошков алюминия. Подробно проанализирован процесс получения материала САП (спеченного алюминиевого порошка), разработанного в середине 20 века, и который является основным объектом сравнения для изучаемого в данной работе АКМ. Также в главе обсуждены свойства дисперсно-упрочненных АКМ, полученных методом механического легирования, активно применяемого в последние годы.

Представленная работа является продолжением исследований, проводимых в МАИ последние 15 лет с использованием высокодисперсного порошка ПАП-2. Поэтому в главе были рассмотрены ранее разработанные технологические подходы к получению композиционных материалов на основе ПАП-2 и их свойства, а также проблемы, сдерживающие практическое использование данных материалов.

Выполненный обзор литературы позволил сформулировать цель работы и задачи, которые необходимо решить для её достижения.

Глава 2. Объекты и методы исследования

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

По своей дисперсности он относится к классу пудр. Чешуйчатые частицы ПАП-2 в состоянии поставки покрыты тонким слоем стеарина, содержание которого составляет ~ 3% масс.

Вид чешуйчатых частиц ПАП-2 показан на рисунке 1. Их размеры составляют: 10-100 мкм (длина), 5-50 мкм (ширина) и 0,5-1 мкм (толщина). Толщина оксидной плёнки на поверхности частиц – 1-10 нм. Насыпная плотность порошка: ~ 0,2 г/см³.

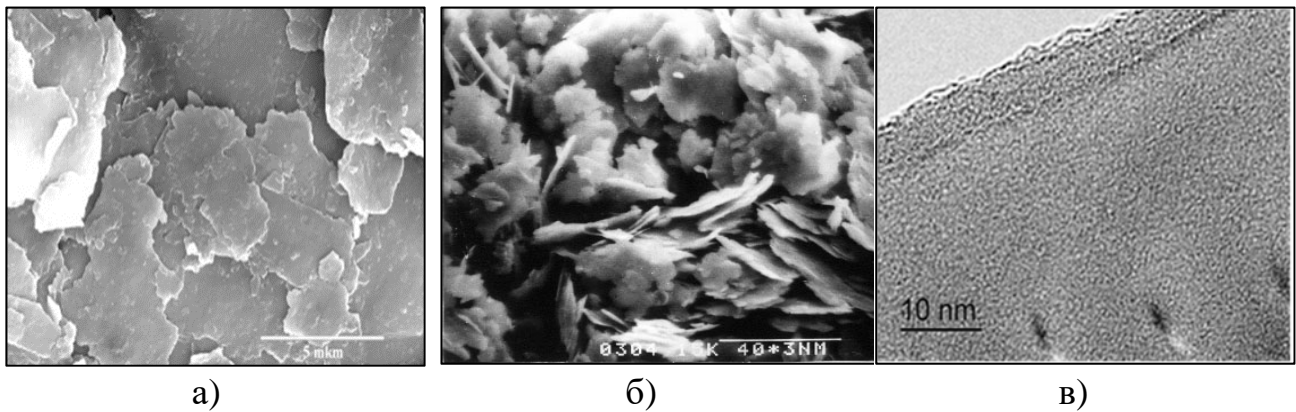


Рисунок 1 - Вид чешуйчатых частиц алюминиевой пудры ПАП-2 (а, б), оксидная плёнка на поверхности алюминиевой частицы (в)

В общем случае, последовательность технологических операций для получения экспериментальных АКМ представлена в таблице 1.

Таблица 1 - Последовательность технологических операций

№	Технологическая операция	Цель технологической операций	Параметры технологической операции	Используемое оборудование
1	Гранулирование протиркой через сито пластифицированной бензином массы <i>* (Промежуточный отжиг в состоянии засыпки или прессовок. Растирка в порошок)</i>	Увеличение насыпной плотности шихты (~ 0,5 г/см ³). <i>(Частичный отжиг стеарина на частицах ПАП-2)</i>	100, 300 МПа. Температура: 350 – 630 °С. Время: 5 – 60 мин	Пресс-форма, гидравлический пресс П-50, <i>(Электропечь сопротивления вакуумная камерная) (СНВЭ)</i>
2	Прессование шихты	Получение порошковой заготовки	300 МПа	Пресс-форма, гидравлический пресс П-50
3	Термообработка порошковой заготовки в вакууме (“Выжиг стеарина”)	Термическая разложение стеарина и формирование углеродного остатка в объеме заготовки	Вакуум, 10 ⁻⁵ мм.рт.ст., 630 °С, 1 час	Электропечь сопротивления вакуумная камерная (СНВЭ)
4	Повторное прессование - “допрессовка”	Увеличение плотности заготовки (~ 2,60 г/см ³)	700 МПа	Пресс-форма, гидравлический пресс П-50
5	Спекание в вакууме	Увеличение плотности материала (~2,66 г/см ³)	Вакуум, 10 ⁻⁵ мм.рт.ст., 650 °С, 10 – 120 минут	Электропечь сопротивления вакуумная камерная (СНВЭ)

*Примечание: Курсивом в пункте 1 выделена дополнительная операция частичного отжига, значение которой исследовалось в работе.

Прессуемость получаемой шихты изучали по методу М.Ю. Бальшина в режиме непрерывного увеличения давления на порошок с одновременной фиксацией нагрузки и перемещения пуансона. Скорость перемещения пуансона составляла 1 мм в минуту. Для этого использовали установку TIRATEST - 2300 и пресс-форму диаметром 11 мм. Дальнейшие расчеты и построение графических зависимостей осуществляли в автоматическом режиме по разработанной программе.

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.

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.

Предел прочности при осевом сжатии определяли на цилиндрических образцах в соответствии с ГОСТ 4071.2 – 94 (ИСО 8895 – 86).

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

Данную характеристику определяли, используя маятниковый копер Zwick HIT50P.

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.

Электронномикроскопический анализ и локальный рентгеноспектральный анализ (EDX) проводили на растровом электронном микроскопе Nova NanoSem 650 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 – 3. 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).

Экспериментальные данные обрабатывали методами математической статистики.

Глава 3. Свойства КМ, полученных спеканием на воздухе и в условиях вакуума из порошка ПАП-2, из которого предварительно удален стеарин

Основным недостатком при применении в порошковой металлургии алюминиевого порошка ПАП-2 является весьма низкая насыпная плотность и повышенная летучесть пылевидной фракции. Текучесть у порошка отсутствует. Чешуйчатые частицы субмикронной толщины покрыты слоем стеарина (~ 3 % масс.), количество которого в несколько раз больше, чем обычно вводят пластификаторов в традиционной порошковой металлургии. Это, делает проблематичным использование ПАП-2 для непосредственного прессования в стальных пресс-формах. Установлено, что наличие стеарина на поверхности чешуйчатых алюминиевых частиц является причиной возникновения так называемых «расслоенных» трещин при выпрессовке. Устранение указанных недостатков является актуальной задачей. Одним из методов улучшения технологических свойств исходного порошка является его конгломерирование за счет термообработки. Наиболее очевидным результатом термообработки должно стать удаление или уменьшение количества стеарина в порошке с соответствующим улучшением формуемости. В представленной работе для исследования выбраны 3 варианта термообработки:

1 – отжиг исходного порошка ПАП-2 на воздухе (с целью удаления стеарина) и в вакууме (для объединения дисперсных частиц в более крупные агломераты);

2 - отжиг прессовок из исходного порошка в вакууме для разложения стеарина, минуя отжиг стеарина на воздухе;

3 - отжиг исходного порошка ПАП-2 и прессовок разной плотности в вакууме, варьируя температуру и время отжига, с последующей их растиркой в порошок с различной степенью разложения стеарина.

В главе представлены результаты по влиянию последовательной термообработки алюминиевого порошка ПАП-2 на воздухе и в вакууме на его характеристики и свойства спеченного материала (вариант обработки 1). Термообработку исходного порошка на воздухе осуществляли путем медленного нагрева порошка до 350°C с последующей изотермической выдержкой, обеспечивающей создание плотной алюмооксидной пленки, замещающей жировую добавку. Затем отожженный на воздухе порошок отжигали в вакууме (разряжение ~ 10⁻⁵ мм рт. ст., 1,3×10⁻³ Па) при температурах 600 и 650°C при различном времени выдержки.

На рисунке 2 представлена зависимость насыпной плотности порошка ПАП-2 от режимов отжига в вакууме.

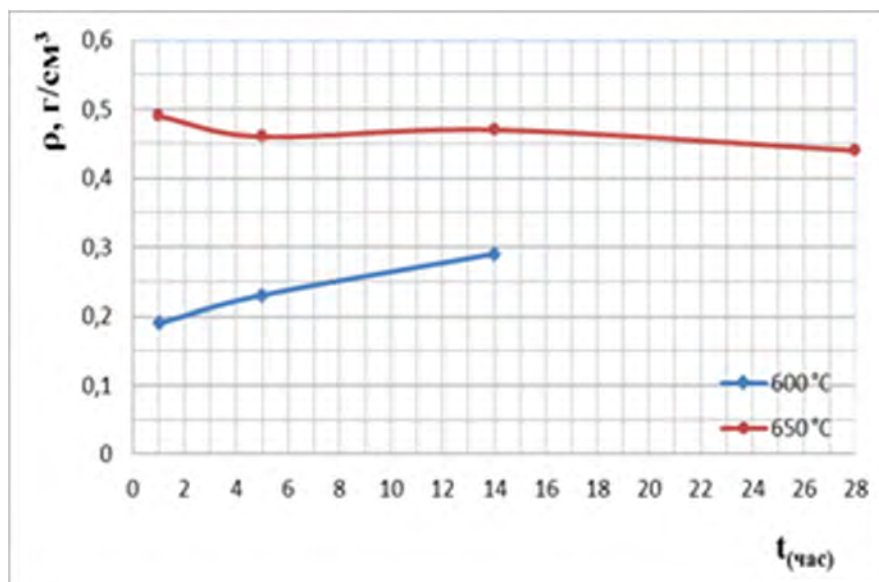


Рисунок 2 - Зависимость насыпной плотности порошка ПАП-2 от режимов отжига в вакууме

Как следует из рисунка 2, при температуре 600°C насыпная плотность со временем выдержки растёт, и при 14 часах в двое превосходит исходное значение. При температуре 650°C уже при выдержке 1 час насыпная плотность в трое превосходит исходное значение, а затем с увеличением времени имеет тенденцию к слабому уменьшению.

Увеличение насыпной плотности порошка связано с его конгломерированием, что в большей степени выражено при температуре 650 °С – образуются гранулы размером 10-50 мкм (рисунок 3а). Методом РФА и РЭМ установлено, что на поверхности чешуйчатых частиц, составляющих слоистые агломераты, фиксируются алюмооксидные включения наноразмерного диапазона, образовавшиеся в вакууме за счет фрагментирования оксидной пленки при нагреве и сфероидизации (рисунок 3б).

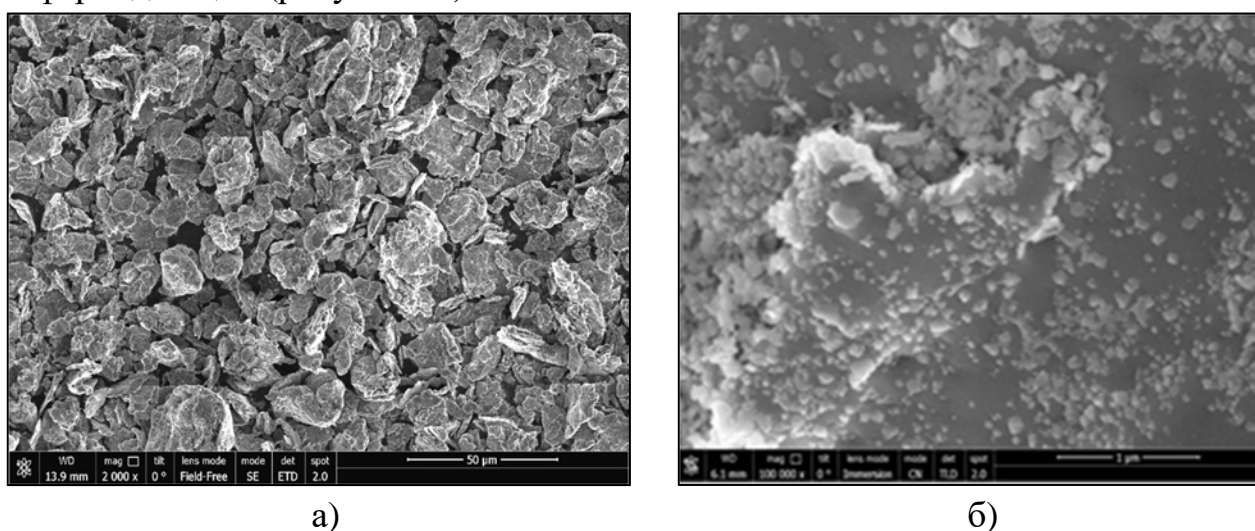


Рисунок 3 - вид слоистых гранул, полученных вакуумном отжигом исходного порошка ПАП-2 (а) (длина масштабной линии - 50 мкм); наноразмерные включения Al_2O_3 на поверхности частиц алюминия (б) (длина масштабной линии - 1 мкм).

Такой отжиг может рассматриваться как эффективный способ гранулирования ПАП-2.

Далее в работе было изучено влияние режимов отжига порошка ПАП-2 на плотность прессовок до и после спекания на воздухе при прочих равных условиях, а также твердость и прочность при диаметральной сжатии полученных образцов (таблица 2).

Таблица 2 - Зависимость свойств материала от режимов термообработки порошка

Свойство	Режим отжига							
	воздух	вакуум, 600°С			вакуум, 650°С			вакуум
	350°С, 4 ч	1 ч	5 ч	14 ч	1 ч	5 ч	14 ч	600°С, 14 ч +650°С, 14 ч
Плотность $\rho_{нас.}$, г/см ³	0,17	0,19	0,23	0,29	0,49	0,46	0,47	0,44
Плотность $\rho_{пресс.}$, г/см ³ , 500 МПа	2,34	2,34	2,40	2,40	2,43	2,40	2,33	2,26
Плотность $\rho_{спеч.}$, г/см ³ , 600°С, 1ч, воздух (P=500 МПа)	2,39	2,43	2,47	2,43	2,46	2,44	2,34	2,28
Твердость по Роквеллу, НRV	57,2	65,4	77,8	76,1	70,2	65,9	51,7	36,4
Прочность* при сжатии $\sigma_{диа.}$, МПа	68	75	61	64	79	55	45	32

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

Как следует из таблицы 2, с увеличением температуры и времени вакуумного отжига порошков плотность прессовок и спеченных образцов из них существенно снижается. Можно предполагать, что это связано с накоплением оксидной фазы на поверхности частиц после длительного вакуумного отжига за счет остаточного кислорода в печи.

Твердость и прочность при диаметральной сжатии, в целом, повторяет аналогичную зависимость для плотности спеченных образцов от режима отжига. То есть, определяющим для этих параметров является плотность материала.

Для получения более полной характеристики порошков после отжига в работе в рамках теории прессования М.Ю. Бальшина исследована их прессуемость. Уравнение М.Ю. Бальшина:

$$LgP_{уд.} = -m Lg\beta + LgP_{max},$$

где $P_{уд.}$ - давление прессования,

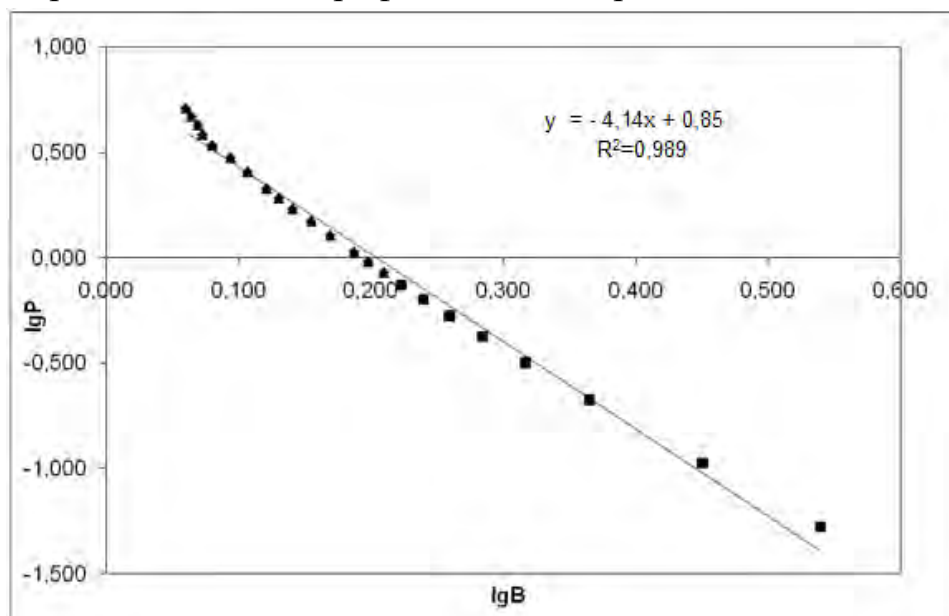
P_{max} - расчетное максимальное давление, при котором пористость приближается к нулевому значению;

β - относительный объем прессовки при данном давлении;

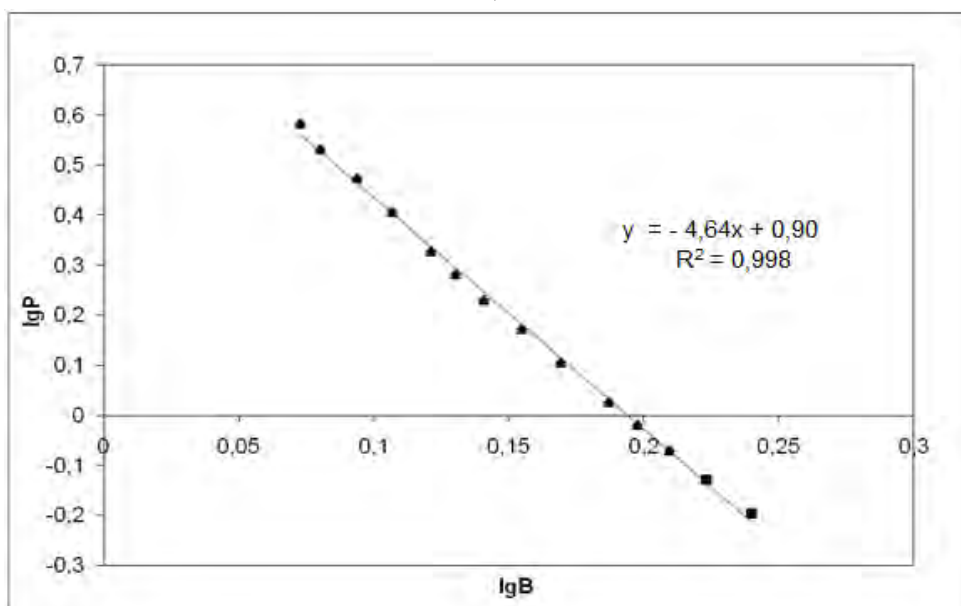
m - показатель прессуемости, который зависит от свойств порошка (в первую очередь от насыпной плотности).

При выводе своего уравнения М.Ю. Бальшин сделал ряд допущений. Эти допущения приводят к тому, что уравнение малопригодно при больших давлениях прессования, когда, как правило, начинается упрочнение материала, а также при малых давлениях, когда при прессовании имеет место структурная деформация порошковой системы.

Полученные графические зависимости подтверждают данное положение. На рисунке 4 представлены типичные зависимости относительного объема прессовки от давления прессования в логарифмических координатах.



а)



б)

Рисунок 4 – Исходная (а) и скорректированная (б) зависимости относительного объема прессовки из порошка, отожженного при 350°C на воздухе, от давления прессования в логарифмических координатах.

Действительно, для всех режимов отжига отмечено отклонение от прямолинейной зависимости в области малых давлений (до 30 МПа) и повышенных (от 400 МПа). Полученные коэффициенты корреляции не превышали значений порядка 0,98. Отмечая факт упрочнения отожженных порошков при давлениях выше 400 МПа, для характеристики прочности порошков было решено использовать участок зависимости в среднем диапазоне давлений прессования. Для этого из расчета были удалены точки, соответствующие давлениям более 400 и менее 30 МПа. В результате получены скорректированные данные, а коэффициент корреляции вышел на уровень порядка 0,998. Полученные параметры уравнений М.Ю. Бальшина в зависимости от режимов отжига сведены в таблицу 3.

Таблица 3 - Параметры уравнения Бальшина

Режим	m	lgP_{max}	$P_{max}, \text{МПа}$
Исходное состояние	10,7	1,50	3160
350 °С, воздух, 1 час	4,7	0,90	794
600 °С, вакуум, 1 час	4,2	0,92	831
600 °С, вакуум, 5 час	4,5	0,83	676
600 °С, вакуум, 14 час	4,5	0,84	692
650 °С, вакуум, 1 час	4,2	0,80	631
650 °С, вакуум, 5 час	4,4	0,85	708
650 °С, вакуум, 14 час	4,5	0,93	851
600 °С, вакуум, 14 час +650 °С, вакуум, 14 час	4,8	1,05	1122

Как следует из таблицы 3, с увеличением времени вакуумного отжига параметр lgP_{max} , характеризующий величину предела текучести материала порошка, уменьшается при температуре отжига 600 °С и увеличивается при температуре отжига 650 °С.

Сравнивая эти результаты с результатами определения параметра lgP_{max} для исходного неотожженного порошка и порошка, отожженного на воздухе при 350 °С можно констатировать, что в исходном состоянии материал порошка является очень прочным и для своего уплотнения требует больших давлений прессования ($lgP_{max} = 1,5$, $P_{max}=3160$ МПа).

Это связано с тем, что порошок получается методом размола и в исходном состоянии является сильно нагартованным. Отжиг на воздухе при 350°С снимает наклеп в материале и lgP_{max} падает до значений порядка 0,9, чему соответствует $P_{max}=800$ МПа. Как следует из таблицы 3 на том же уровне остается значение параметра lgP_{max} и после отжига в вакууме в течение 1 часа при 600°С. Увеличение выдержки отжига при этой температуре до 5 и 14 часов способствует дополнительному смягчению материала до значения 600°С $lgP_{max} = 0,83$. Возможно, это смягчение обусловлено процессом рекристаллизации в частицах порошка при длительных выдержках.

Иная картина наблюдается при температуре отжига 650⁰С. Уже при часовой выдержке реализуется минимальное значение lgP_{max} на уровне 0,8. За это время при данной температуре, видимо, в полной мере успевают пройти все процессы, способствующие смягчению материала. При дальнейшей выдержке в отличие от температуры 600⁰С параметр lgP_{max} начинает расти и при 28 -часовой выдержке достигает значение более единицы. Рост параметра отражает увеличение прочности материала с увеличением времени отжига. Можно предположить, что упрочнение порошка обусловлено накоплением в нем оксидной фазы в результате взаимодействия порошка алюминия с остаточным кислородом в печи и кислородом, проникающим в печное пространство в процессе длительной выдержки. При температуре 600⁰С такие процессы не выявляются в силу большей защитной способности оксидной пленки.

Для подтверждения ранее сделанных предположений о накоплении оксидной фазы при отжиге выполнен рентгенофазовый анализ полученных порошков. Установлено, что оксиды алюминия не обнаруживаются в порошке алюминиевой пудры при его отжиге на воздухе при 350⁰С. Известно, что оксидная пленка всегда присутствует на поверхности алюминия. Ее «необнаружение», видимо, связано с тем, что до температур порядка 600-650⁰С она является аморфной и не обнаруживается рентгеноструктурным анализом. После отжига в течение 1 часа при температуре 650⁰С оксидная фаза уже фиксируется в количестве порядка 4% и достигает соответственно 5 и 6% соответственно при выдержке 14 и 28 часов. Таким образом, можно считать доказанным связь упрочнения порошков алюминия при вакуумной обработке при температуре 650⁰С за счет накопления оксидной фазы.

Выполненные эксперименты позволили выбрать режим получения гранулированных порошков с повышенной насыпной плотностью (до 0,5 г/см³), не склонных к образованию «расслойных» трещин при прессовании. Таким режимом является отжиг порошка при 650⁰С в течение 1 часа. Далее в работе из полученного по этому режиму порошка отпрессовали образцы в виде балочек и спекли при различной температуре в вакууме и на воздухе в течение 1 часа. Спеченные образцы испытали на прочность при трех-точечном изгибе. Результаты испытаний представлены в таблице 4.

Таблица 4 - Зависимость плотности и прочности образцов от режима спекания*

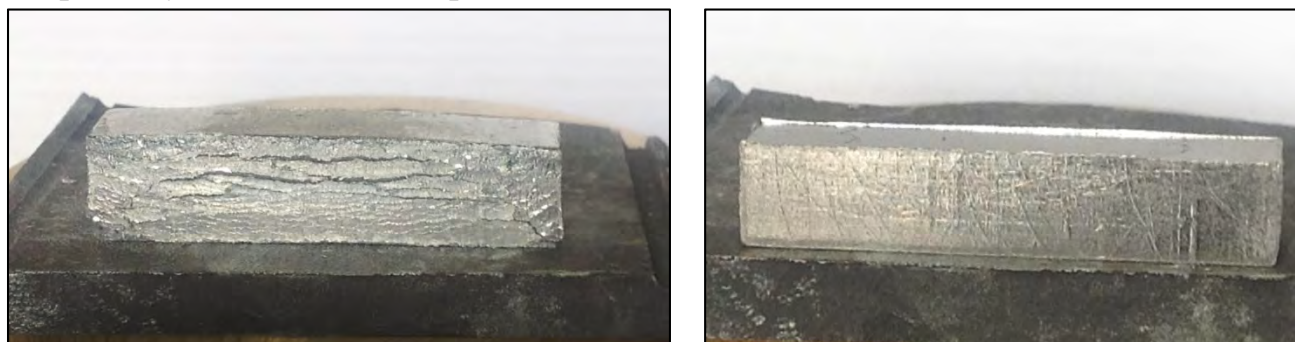
Свойства	Режим спекания							
	Воздух, 1 ч				Вакуум, 1 ч			
	500 ⁰ С	550 ⁰ С	600 ⁰ С	650 ⁰ С	500 ⁰ С	550 ⁰ С	600 ⁰ С	650 ⁰ С
Плотность ρ , г/см ³	2,49	2,51	2,54	2,48	2,49	2,51	2,54	2,54
Предел прочности при изгибе, $\sigma_{изг}$, МПа	180-200	250-280	300-320	200-250	180-200	250-280	300-320	280-300

* Прессовки получены прессованием порошка после термообработки в вакууме 650⁰С, 1 ч, давление прессования 700 МПа

Как следует из таблицы 4, наибольшая прочность материала (300-320 МПа) достигается при спекании при температуре спекания 600⁰С, причем как на воздухе, так и в вакууме. Этому же режиму соответствует получение максимальной плотности материала (2,54 г/см³).

Глава 4. Свойства и структура спеченного материала, полученного в условиях вакуума из исходного порошка ПАП-2, содержащего стеарин

На следующем этапе исследовались свойства и структура спеченного материала, полученного в условиях вакуума из исходного порошка ПАП-2, содержащего стеарин. В этом случае получают значительно более высокие прочностные свойства. Однако формуемость порошка со стеарином плохая. На последующих этапах после отжига стеарина в вакууме при 630⁰С в течение 1 часа, допрессовки при 700 МПа и спекании при 650⁰С эти дефекты устраняются (рисунок 5) и реализуются свойства, представленные в таблице 5.



а)

б)

Рисунок 5 - Образец с расслойными трещинами, полученный при первом прессовании (300 МПа) (а); образец после отжига стеарина и последующей допрессовки (б)

Таблица 5 - Прочность образцов при 3-х точечном изгибе, полученных из исходного порошка ПАП-2

Параметры получения	№ образца	ρ , г/см ³	Прочность при изгибе $\sigma_{изг}$, МПа
1-е прессование, 300 МПа; отжиг стеарина при 630 ⁰ С, 1 час в вакууме; 2-е прессование, 700 МПа; спекание 650 ⁰ С, 1 час в вакууме	1	2,64	380
	2	2,61	375
	3	2,63	382
	4	2,64	434
	5	2,64	470
	6	2,64	466
	7	2,63	465
	8	2,64	435
Прочность материала образцов при доверительной вероятности 0,95 оценивается как 425 ± 32 .			

Однако расслоение, имевшее место при первом прессовании, может наследоваться в конечном материале, что не позволяет в полном объеме реализовать возможности разрабатываемого материала. Проблема плохой формуемости не решена. В связи с этим был исследован вариант 3 – частичный отжиг исходного порошка ПАП-2 и прессовок разной плотности в вакууме с последующей их растиркой в порошок с различной степенью разложения стеарина. Такие порошки были получены, оценена их формуемость, определены параметры прессования, получены и испытаны образцы на изгиб. Предложенный вариант решил проблему формуемости. Однако в результате было установлено, что стеарин играет важнейшую роль в обеспечении повышенных свойств спеченного материала, и любые его потери за счет разложения при промежуточных отжигах снижают уровень этих свойств.

В итоге, для получения высоких свойств необходимо так вести процесс, чтобы сохранить максимальное количество стеарина до температур порядка 600°C, когда на наноуровне «in situ» начинает активно образовываться карбид алюминия.

Что же касается улучшения технологических свойств ПАП-2, то становится ясным, что перспективным может быть гранулирование механической активацией ПАП-2 в исходном, а не отожженном, состоянии.

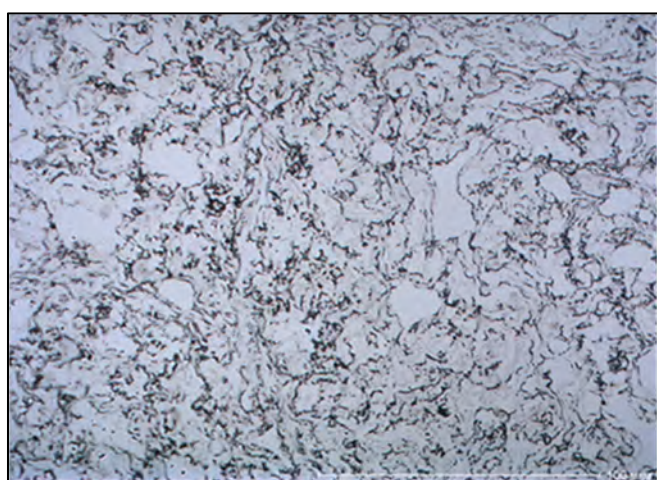
Уже первые результаты в этом направлении, полученные на кафедре МиТОМ МАИ показали правильность этого выбора. Были получены порошки с хорошей формуемостью, позволяющие без расслоения прессовать заготовки при давлениях до 1000 МПа. После отжига стеарина при 630°C, 1 час образцы не имели дефектов, которые могли бы возникнуть из-за дегазации. Высокая исходная плотность таких прессовок, тормозящая процессы дегазации при низких температурах, создаёт условия для максимально эффективного карбидообразования.

В рамках данной диссертации изготовленные по новому режиму обработки порошка образцы испытаны в лабораториях механических испытаний кафедры МиТОМ МАИ и НПО «Энергомаш» (таблица 6). На спеченном материале Al-Al₂O₃-Al₄C₃ достигнут предел прочности, равный 350 МПа, и прочность при изгибе – 700 МПа, что существенно превышает максимальные значения, полученные ранее (соответственно 300 и 450 МПа).

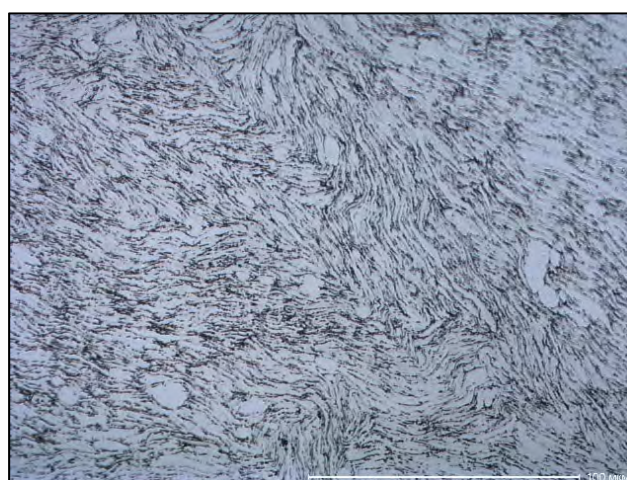
Слоистая структура спеченного материала представлена рисунках 6 и 7. О размерах дисперсных включений в алюминиевой матрице и зерна в слоях алюминия можно судить по съёмке с кристаллографическим контрастом (рисунок 7).

Таблица 6 - Результаты механических испытаний образцов, полученных по новому режиму обработки порошка и рекомендованным режимам вакуумной обработки

№ образца	Временное сопротивление разрыву, МПа	Предел текучести, МПа	Относительное удлинение, %	Относительное сужение, %	$\sigma_{0,2} / \sigma_B$	Ударная работа, Дж/см ²	Ударная вязкость, Дж/см ²	Твердость НВ ($d_5 = 250$ кгс)	Температура испытания, °С
1	351,0	247,2	7,3	18,4	0,70	-	-	-	20
2	336,5	279,6	4,0	13,9	0,83	-	-		
3	356,5	279,3	5,3	15,1	0,78	-	-		
4	353,5	286,5	4,7	16,8	0,81	-	-		
5	-	-	-	-	-	7,80	9,77	90,7	-196
6	-	-	-	-	-	5,88	9,80	90,0	
7	-	-	-	-	-	5,85	9,83	92,8	
8	-	-	-	-	-	7,84	9,70	88,7	



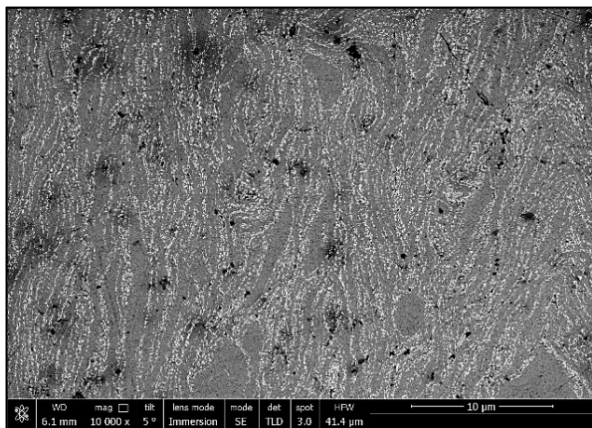
а)



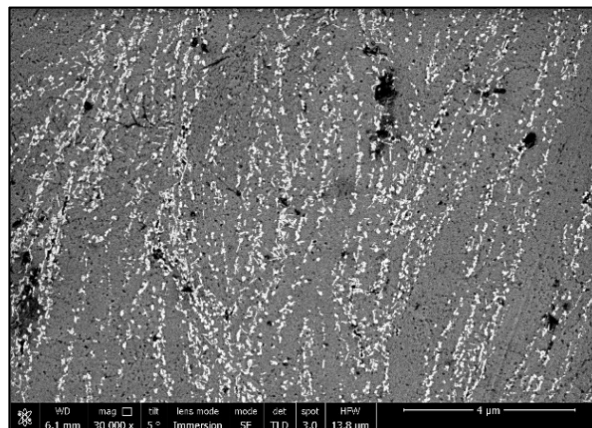
б)

Рисунок 6 - Структура спеченного при 650°С, 120 минут материала (оптический микроскоп): в плоскости прессования (а) и в поперечном направлении (б)(длина масштабной линии – 100 мкм)

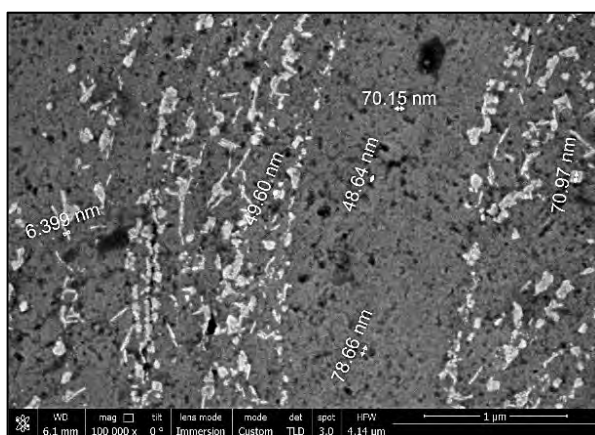
Из рисунка 6 видно, что используемая в работе технологическая схема обеспечивает практически 100% уплотнение материала – поры не фиксируются. Из рисунка следует, что полученный композиционный материал является анизотропным и имеет слоистое строение, в котором наноразмерные слои алюминия (до 500 нм) чередуются со слоями равномерно распределенных наноразмерных включений Al_2O_3 и Al_4C_3 .



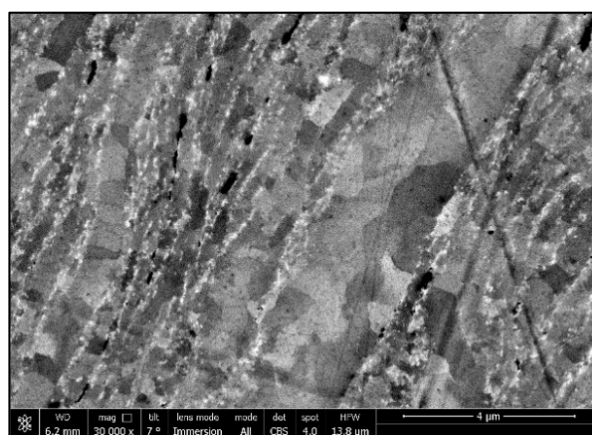
Длина масштабной линии: 10мкм



4 мкм



Длина масштабной линии: 1 мкм 4 мкм, кристаллографический контраст
Рисунок 7 - РЭМ-микроструктура и кристаллографический контраст КМ с поверхности шлифа спеченного образца (650°C, 120 минут)



РЭМ-структуры (рисунок 7) с того же шлифа доказывают, что формирование наноразмерных упрочняющих включений (менее 100 нм) в режиме «in situ» позволяет получать высокую равномерность их распределения в алюминиевой матрице. В работах, где наночастицы вводят в матрицу извне, получить подобное распределение невозможно. Съёмка на РЭМ с кристаллографическим контрастом (рисунок 7) свидетельствует о том, что структура матричного алюминиевого материала является субмикронной.

Методом РФА установлено, что увеличение времени изотермической выдержки при температуре спекания (650°C) приводит к постепенному возрастанию количества как карбидной, так и оксидной фазы (таблица 7).

Таблица 7 - Фазовый состав материала в зависимости от режима его спекания в вакууме

Режим спекания	Содержание кристаллических фаз, %, масс.		
	Al	Al ₄ C ₃	δ Al ₂ O ₃
650 °C, 10 мин	93	6	1
650 °C, 60 мин	89	8	3
650 °C, 120 мин	80	14	6

Таким образом, дисперсионное упрочнение алюминиевой матрицы обеспечивается за счет наноразмерных частиц разной природы: алюмокарбидных кристаллов и сфероидизированных фрагментов пленки Al_2O_3 , эффективно тормозящих движение дислокаций при нагружении.

Выводы по работе

1. Изучено влияние последовательного отжига порошка ПАП-2 на воздухе и в вакууме алюминиевого порошка ПАП-2 на его прессуемость и свойства спеченного материала. Получены уравнения прессования М.Ю. Бальшина, свидетельствующие о возможности регулирования параметра прочности материала порошка R_{max} в широких пределах от 3200 МПа для порошка в исходном состоянии и до 800 МПа после отжига на воздухе при 350°C и 650 МПа после отжига в вакууме при 650°C, вакуум, 1 час.

2. Предложенная схема последовательного отжига исходного порошка ПАП-2 на воздухе и в вакууме обеспечивает его хорошую прессуемость и прочность при изгибе спеченного материала на уровне 300-320 МПа как при спекании в вакууме, так и на воздухе.

3. Показано, что плохая формуемость порошка алюминия марки ПАП-2 в исходном состоянии связана с наличием на его поверхности до 3,8 % масс. добавки стеарина. Тем не менее, после спекания в вакууме при 650°C, 1 час прочностные свойства материалов значительно выше (425 ± 32 МПа), чем в случае использования порошка, лишённого стеарина (~320 МПа).

4. Исследовано влияние промежуточного отжига в вакууме исходного порошка алюминия марки ПАП-2 в состоянии засыпки или в виде прессовок разной плотности с последующей их растиркой в порошок на его свойства и свойства получаемого из него материала. Отжиг приводит к существенной потере стеарина от 73% при 350°C до 90% при 450°C. При этом по мере разложения стеарина улучшается формуемость порошков – от удовлетворительной при 350°C до хорошей при 400 - 450°C. Насыпная плотность порошков, полученных из отожжённых прессовок увеличивается в 2-2,5 раза.

5. Показано, что длительный отжиг при температурах 350 – 400°C приводит к ухудшению свойств спеченного материала. Напротив, быстрый нагрев и минимальные выдержки при температурах отжига 350-500°C позволяют получать более высокие значения прочности. Полученные значения прочности (в среднем не превышают 360 МПа) при изгибе при всех режимах отжига стеарина различаются не сильно и заметно меньше свойств образцов без промежуточного вакуумного отжига (425 ± 32 МПа), что объясняется потерями углерода, необходимого в процессе синтеза карбида алюминия.

6. Методами оптической металлографии и РЭМ изучены особенности микроструктуры. Показано, что материал является анизотропным и имеет слоистое

строение, в котором наноразмерные слои алюминия (до 250 нм) чередуются со слоями равномерно распределенных наноразмерных включений Al_2O_3 и Al_4C_3 . Высокое сопротивление разрушению достигается за счет энергоемких механизмов распространения трещины: образование ступенек между слоистыми блоками, а также вследствие образования ямок вязкого излома.

7. Разработаны рекомендации по совершенствованию существующей экспериментальной технологии и повышению прочностных характеристик спеченного материала за счет наибольшей эффективности карбидообразования, основанные на учете скорости газовыделения при разложении стеарина, массы загрузки и производительности вакуумной системы. Это позволило достичь на спеченном КМ на основе $Al-Al_2O_3-Al_4C_3$ предел прочности ~ 350 МПа и прочность при изгибе ~ 700 МПа, что превышает ранее достигнутые значения соответственно на ~ 50 и $\sim 35\%$, а также прочность материалов САП-1 и САП-2, полученных в условиях значительной деформации.

Основное содержание диссертации опубликовано в следующих работах:

1. Иванов, Д.А. Исследование трещиностойкости и механизма разрушения сталь-алюминиевого композиционного материала / Иванов Д.А., Шляпин С.Д., Вальяно Г.Е., Аккужин Н.Д., Федорова Л.В. // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. - 2020. – Т. 86. -№9. С. 63-69

Ivanov, D.A. Studying Crack Resistance and Destruction Mechanism of Steel Aluminum Composite Material / D.A. Ivanov, S.D. Shlyapin, G.E. Valiano, N.D. Akkuzhin, L.V. Fedorova // Inorganic Materials. – 2021. - Vol. 57, Is. 15, P. 79–84

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

3. Шляпин, С.Д. Нанослоистые алюмоматричные дисперсно-упрочненные композиционные материалы с повышенными физико-механическими свойствами / Шляпин С.Д., Иванов Д.А., Аккужин Н.Д. // Сборник материалов VI-й междисциплинарного научного форума с международным участием «Новые материалы и перспективные технологии». - М: Центр научно-технических решений (АНО ЦНТР). -2020. –Т. 1. С.833-838

4. Шляпин, С.Д. Особенности деформирования и разрушения композиционного материала алюминий-сталь /Шляпин С.Д., Иванов Д.А., Аккужин Н.Д. // Материалы 8-ой Международной конференции Деформация и разрушение материалов и наноматериалов». - М.: ИМЕТ РАН. - 2019. С. 551-553

5. Иванов, Д.А. Особенности получения пористой керамики на основе Al_2O_3 с использованием эффекта «зонального» уплотнения при спекании порошковых заготовок из наноразмерных частиц – продуктов сгорания алюминиевого порошка ПАП-2 / Иванов Д.А., Шляпин С.Д., Аккужин Н.Д.// Материалы XVI

Международной научно-технической конференции «Быстрозакаленные материалы и покрытия». - М.: МАИ ПРОБЕЛ-2000. -2019. С. 11-15.

6. Шляпин, С.Д. Структура и свойства композиционного материала Al – Al₂O₃, полученного из высокодисперсного алюминиевого порошка промышленной марки ПАП-2 / Шляпин С.Д., Иванов Д.А., Аккужин Н.Д./ Материалы Международной научно - технической конференции «Актуальные проблемы порошкового материаловедения». Пермь. - 2018. С. 111-115.

7. Шляпин, С.Д. Структура жаропрочного композиционного материала Al-Al₂O₃, полученного из высокодисперсного алюминиевого порошка промышленной марки ПАП-2 / Шляпин С.Д., Иванов Д.А., Аккужин Н.Д. // Материалы XVI Международной научно-технической конференции «Быстрозакаленные материалы и покрытия». - М.: МАИ ПРОБЕЛ-2000. - 2018. С. 284-288.

8. Шляпин, С.Д. Прочностные характеристики и особенности разрушения структурно-неоднородного нанослоистого композиционного материала Al-Al₂O₃ / Шляпин С.Д., Иванов Д.А., Аккужин Н.Д. // Сборник трудов IX – ой Евразийской научно-практической конференции «Прочность неоднородных структур (ПРОСТ 2018)». - М.: ООО «Студио-Принт». – 2018. С 72.

9. Аккужин, Н.Д. Технологические аспекты получения и механические свойства дисперсно-упрочненного алюмоматричного композиционного материала со слоистой структурой / Аккужин Н.Д., Петухова О.С. // Сборник тезисов докладов XLIV Международной молодёжной научной конференции «Гагаринские чтения – 2018». - М. МАИ. - 2018. С. 350.

10. Аккужин, Н.Д. Изучение физико-механических свойств композиционного материала Al₂O₃ – Al / Аккужин Н.Д., Петухова О.С. // Сборник тезисов докладов XLIII Международной молодёжной научной конференции «Гагаринские чтения – 2017». - М. МАИ. - 2017. С. 212.