



МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

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

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»

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата технических наук

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

Москва – 2021

Оглавление

Введение	4
Глава 1. Состояние вопроса	11
1.1. Общие сведения о композиционных материалах	11
1.1.1 Особенности наноструктурированных алюмоматричных композиционных материалов	14
1.2. Получение дисперсно-упрочненных АКМ	15
1.2.1 Краткая характеристика промышленно выпускаемых порошков алюминия	16
1.2.2 Особенности получения САП (спеченного алюминиевого порошка) ...	18
1.2.3 Свойства дисперсно-упрочненных АКМ, полученных методом механического легирования	24
1.2.4 Получение и свойства композиционных материалов на основе высокодисперсного алюминиевого порошка ПАП-2	29
Выводы по главе 1.....	34
Глава 2. Объекты и методы исследования.....	36
2.1 Объекты исследования.....	36
2.2. Технологическая схема для получения КМ Al – Al ₂ O ₃	37
2.3 Оборудование и методы исследования.....	38
2.3.1 Гидравлический пресс П-50.....	38
2.3.2 Электродпечь сопротивления камерная вакуумная СНВЭ...	39
2.3.3 Методика изучения прессуемости исходного порошка и порошка после дополнительной обработки.....	40
2.3.4 Краткая характеристика других использованных стандартных методик изучения свойств получаемых материалов.....	42
Глава 3. Свойства КМ, полученных спеканием на воздухе и в условиях вакуума из порошка ПАП-2, из которого предварительно	

удален стеарин	45
3.1. Влияние отжига на насыпную плотность порошка, спрессованных и спечённых образцов КМ, их твердость и прочность на диаметрально сжатие	47
3.2. Влияние режима последовательного отжига порошка ПАП-2 на воздухе и в вакууме на его прессуемость	54
3.3 Результаты рентгенофазового анализа.....	65
Глава 4. Свойства и структура спеченного материала, полученного в условиях вакуума из исходного порошка ПАП-2, содержащего стеарин	71
4.1. Оценка факторов, влияющих на прочность спеченного материала из порошка марки ПАП-2.....	71
4.2. Влияние режима вакуумного отжига исходного порошка ПАП-2 и прессовок из него на свойства конечного материала	78
4.3. Влияние режима вакуумного отжига исходного порошка ПАП-2 на его прессуемость	84
4.4. Структура материала, полученного из порошка ПАП-2 спеканием в вакууме.....	92
ВЫВОДЫ.....	99
Список использованных источников.....	101
Приложение	115

ВВЕДЕНИЕ

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 °С. 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/Б4.

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°C прессуемость улучшается с увеличением времени выдержки, что выражается в уменьшении параметра P_{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°C прессуемость ухудшается: при тех же временах выдержки параметр P_{max} увеличивается с 630 МПа до 850 МПа. Показано, что увеличение параметра P_{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 (P_{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/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 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 11 печатных работ, в том числе 3 статьи в журналах, рекомендуемых ВАК РФ и индексируемых 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

1.1 Общие сведения о композиционных материалах

На сегодняшний день теоретически обосновано и экспериментально многократно доказано, что одним из наиболее перспективных путей повышения эксплуатационных характеристик деталей машин и механизмов является разработка новых композиционных материалов (КМ), которые благодаря уникальному сочетанию свойств, уже успешно применяются в спецмашиностроении, авиастроении, космической технике и ряде других областей [1-3].

Композиционные материалы (КМ) представляют собой особый класс гетерофазных материалов функционального и конструкционного назначения, состоящих из основы (матрицы) и армирующих элементов, не растворяющихся в материале матрицы при температурах получения и эксплуатации. Сочетание разнородных структурных составляющих открывает широкие возможности для варьирования свойств композиционного материала, достижение заданного уровня которых может быть обеспечено за счет выбора компонентов, их соотношений, распределения и морфологии армирующих фаз и др.. В качестве матриц используют полимерные (ПКМ), углеродные (УКМ), керамические (ККМ), гибридные (ГКМ) и металлические (МКМ) материалы [1]. Наиболее перспективно использование КМ в автомобильном и авиационном двигателестроении в качестве поршневых и конструкционных материалов, т.к. применение КМ является одним из доступных средств снижения массы конструкции. Наибольшее применение нашли металломатричные композиционные материалы (МКМ), которые имеют несколько основных отличий от других композиционных материалов [2]. Композиты с металлической матрицей характеризуются высокими значениями прочности, модуля упругости, ударной вязкости и вязкости разрушения. Эти материалы

могут сохранять стабильность начальных характеристик в более широких интервалах температур, чем другие КМ, они также обладают высокой тепло- и электропроводностью, малой чувствительностью к поверхностным дефектам и тепловым ударам.

В качестве матриц для производства МКМ используется широкий спектр металлов и сплавов, но безусловным лидером являются алюминий и сплавы на его основе (рисунок 1.1) [4]. В связи с этим алюмоматричные композиты (АКМ) занимают особое место в ряду МКМ.

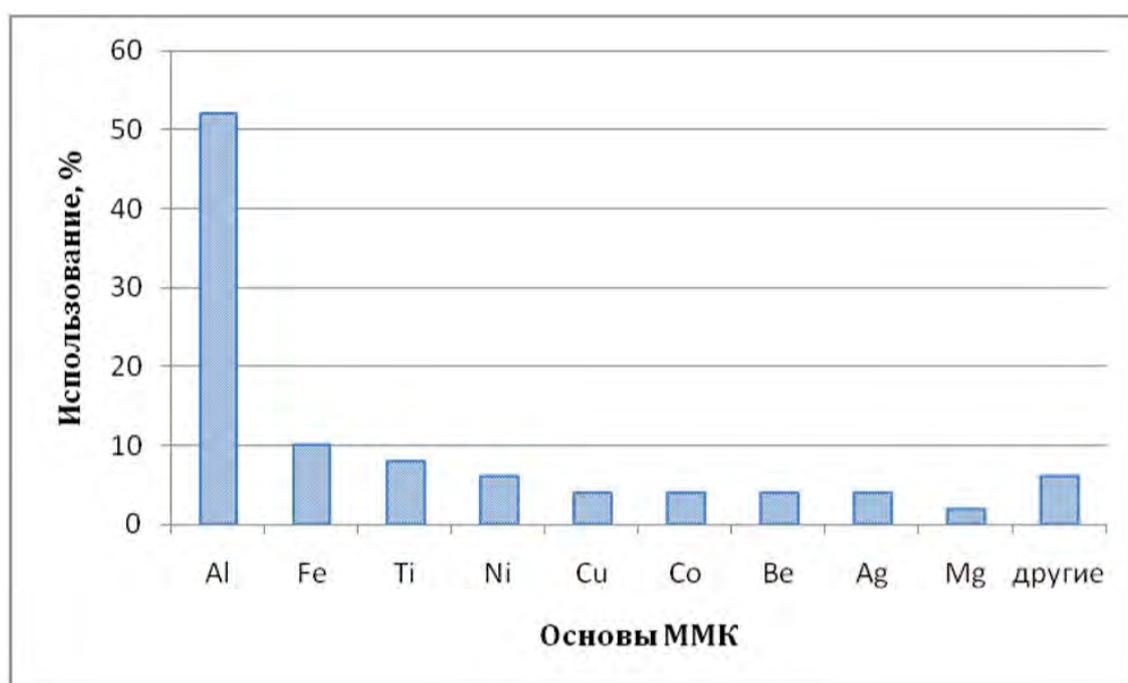


Рисунок 1.1 Использование матричных материалов по данным на 2015 год

Значительный интерес к алюмоматричным композиционным материалам, помимо сказанного выше о МКМ, обусловлен их высокой удельной прочностью и малой плотностью [5].

Подробный обзор современного состояния получения АКМ за рубежом и в России представлен в исследованиях [6-9]. Во всех работах подчеркивается, что армирующая фаза, присутствующая в матрице в виде отдельных самостоятельных комплексов, обеспечивает значительное повышение механических свойств и эксплуатационных характеристик в сравнении с традиционными алюминиевыми сплавами. Отмечается, что наиболее доступными и получившими широкое распространение являются КМ на основе алюминия, упрочненные частицами [10].

Если размер упрочняющих частиц от 0,01 до 0,1 мкм, то материал принято называть дисперсно-упрочненным, причем объемная доля упрочняющей фазы может колебаться от сотых долей до десятков процентов. Размеры частиц, входящих в состав нанокмпозитов - нового класса композиционных материалов, - ещё меньше и составляют 10 – 100 нм. В дисперсно-упрочненных КМ матрица принимает основную часть внешней нагрузки, а дисперсные частицы, распределенные по объему, создают значительное сопротивление движению дислокаций в пределах зерна. Чем выше это сопротивление, тем больше степень упрочнения материала. Максимальная прочность дисперсно-упрочненных материалов достигается при оптимальной величине частиц второй фазы и оптимальном расстоянии между ними. Минимальные размеры частиц, которые не перерезаются движущейся дислокацией, находятся в пределах 2-10 нм. Оптимальное расстояние между частицами (с целью сохранения высокой пластичности) определяется уравнением: $\lambda = 4(1-f)r/3$, где f – объемная доля частиц, r – их радиус [11], и находится на уровне 0,2 – 0,5 мкм.

Действительно, современные исследования показывают, что при соблюдении указанных условий (оптимальная величина частиц, их достаточное количество, равномерное распределение по объему матрицы) введение в сплавы алюминия высокопрочных дисперсных частиц может обеспечить существенное повышение физико-механических свойств. В

качестве упрочняющих дискретных частиц фаз чаще всего используют частицы керамики, такие, как TiC, SiC, Al₂O₃, TiB₂, B₄C и др., имеющие высокие механические свойства [12].

1.1.1 Особенности наноструктурированных алюмоматричных композиционных материалов

В последние годы особое внимание уделяется получению алюмоматричных композиционных сплавов с наноразмерными частицами армирующей фазы [4,13-15].

В работах [16-21] отмечаются практические результаты исследований влияния наноразмерных частиц армирующей фазы по сравнению с микрочастицами. Показано, что армирование алюминиевого расплава 1% наночастиц Al₂O₃ позволяет увеличить механические свойства сплава на такой же уровень, что и при введении 10% микрочастиц (13 мкм) SiC [16]. Аналогичные результаты были получены при сравнении наноразмерных частиц (50 нм) и микронных частиц (13 мкм) SiC, полученные методами порошковой металлургии, на степень деформации деформируемого высокопрочного алюминиевого сплава 7075 [17]. При введении в расплав 1% наноразмерных частиц SiC увеличивает предел прочности сплава так же, как и армирование 10% микрочастиц SiC.

В работа [22] представлен обзор информации, касающейся получения и применения наноструктурированных АКМ. По мнению авторов, в качестве наиболее популярных матричных материалов используются (в порядке убывания) Al, Mg, Ti и Cu, а в качестве наноразмерной упрочняющей фазы – оксиды (Al₂O₃, Y₂O₃), нитриды (Si₃N₄, AlN), карбиды (TiC, SiC), гидраты (TiH₂) и бориды (TiB₂). В качестве наиболее распространенных методов получения авторы выделяют жидкофазные процессы (Liquid Process), в том числе с применением ультразвуковых воздействий и кавитации, полутвердые процессы (Semi-Solid Processes) и твердофазные (Solid Processes). Прогнозируя большие перспективы наноструктурированных АКМ, авторы

отмечают, что самой большой проблемой на сегодняшний день остается вопрос низкой смачиваемости частиц материалом матрицы (в случае литых АКМ) и трудности их равномерного распределения по объему КМ в большинстве других способов получения.

Можно сделать вывод о том, что разработка экономичных технологий получения наноструктурных АКМ является актуальной задачей, результаты решения которой будут непременно востребованы отечественной промышленностью.

1.2 Получение дисперсно-упрочненных АКМ

Отличительной чертой дисперсно-упрочненных МКМ является их способность сохранять значительную длительную прочность до температур, близких к температуре плавления матричного металла, когда традиционные механизмы упрочнения теряют свою эффективность [23].

Все способы получения МКМ, в том числе и АКМ, подразделяют на твердо- и жидкофазные, в зависимости от состояния матричного материала-основы при их изготовлении. Однако дисперсно-упрочненные материалы КМ получают почти исключительно методами порошковой металлургии [24]. С изобретением в 1949 г. дисперсно-упрочненного алюминия (спеченный алюминиевый порошок, САП) [23] были вполне оценены возможности дисперсного упрочнения в применении к сплавам других систем и предложены теории дисперсного упрочнения. Представленная диссертация, по существу, является продолжением и развитием разработок материалов типа САП. Поэтому жидкофазные методы получения АКМ в данном литературном обзоре не обсуждены. Различные аспекты получения АКМ в присутствии расплава матричного металла хорошо представлены в работах [25-28].

1.2.1 Краткая характеристика промышленно выпускаемых порошков алюминия

Порошковую продукцию из алюминия и его сплавов, находящую применение практически во всех отраслях народного хозяйства, получают с использованием четырех основных промышленных технологий [29-31]:

- производство порошков алюминия и его сплавов распылением расплава сжатым газом (воздухом или азотом) с контролируемым содержанием кислорода;
- производство пудр и порошков хрупких сплавов механическим измельчением в шаровых мельницах в атмосфере защитного газа, обычно азота, с контролируемым содержанием кислорода;
- производство гранул свободной вибрационной разливкой или центрифугированием расплава в газовой или жидкой (водной) среде;
- производство алюминиевых паст смешиванием порошковой продукции с водными растворами или органическими жидкостями либо измельчением в них.

Этими методами получают огромную номенклатуру продукции: более 3-х десятков марок порошка получают распылением расплава газом, 11 - гранулированием вибрационной разливкой или центрифугированием, 33 марки пудр и порошков получают размолотом и 24 марки паст.

Перспективой дальнейшего развития является получение быстроохлажденных порошковых сплавов. Технологические свойства традиционных алюминиевых сплавов существенно повышаются за счет их сверхбыстрого охлаждения. Порошковая металлургия быстроохлажденных алюминиевых сплавов (БОАС) позволяет создать материалы с качественно новым уровнем свойств для использования в перспективных областях техники [29,32].

БОАС имеют равномерную улучшенную структуру микро- и наноразмеров, могут быть квазикристаллического или даже аморфного состояния, что гарантирует улучшение служебных характеристик скомпактированных из них изделий при сохранении на приемлемом уровне пластичности и технологичности сплавов. При распылении расплавов сжатым газом скорость охлаждения получаемых тонких частиц сплавов (фракции менее 50 мкм) составляет $10^4 - 10^6$ К/с, а особо тонких (фракции 10–1 мкм) – $10^6 - 10^8$ К/с. При таких скоростях фиксируются метастабильные фазы, повышается концентрация твердых растворов легирующих элементов. Перспективы производства быстроохлажденных порошковых сплавов широкого применения трудно переоценить [33, 34].

Порошковая металлургия (ПМ) алюминия и его сплавов – весьма перспективная область технологии как для массового серийного производства в различных отраслях промышленности, так и для получения изделий специального назначения [29, 30, 33]. Она открывает широкие возможности создания легких, прочных и коррозионностойких материалов с улучшенным комплексом физико-химических характеристик. ПМ – одно из наиболее эффективных направлений создания экономичного малоотходного производства алюминиевых изделий. Поэтому доля алюминиевых сплавов в общем выпуске порошковых материалов заслужено непрерывно и быстро увеличивается [35].

Производство деталей из алюминиевых порошков обладает общеизвестными достоинствами методов классической ПМ – высоким коэффициентом использования материала, низкими капитальными вложениями и, кроме того, специфическими преимуществами, позволяющими существенно повысить служебные характеристики традиционных алюминиевых сплавов, создать материалы и изделия с уникальными заранее заданными свойствами.

Как известно [29, 30], частицы алюминия покрыты тугоплавкой оксидной пленкой Al_2O_3 (толщиной 4–60 нм в зависимости от марки, дисперсности, условий производства), которая препятствует образованию прочной металлической связи между частицами порошка в процессе спекания. Это является главной проблемой использования алюминия в ПМ. Толщина оксидной пленки на частицах оказывает решающее влияние на прессуемость и особенно на спекаемость порошков алюминия и его сплавов. При толщине пленки более 50 нм спекание порошков затрудняется. Свежие, только что полученные порошки обычно имеют толщину пленки менее 5 нм, однако при контакте с воздухом сразу же наблюдается ее утолщение до 20 нм. Дальнейшее замедленное утолщение пленки, особенно во влажной атмосфере, продолжается длительное время. Получение и стабилизацию заданных свойств оксидной пленки необходимо осуществлять в момент производства порошков. В порошковой металлургии алюминия и его сплавов наибольшее распространение получили способы классической ПМ – холодное прессование порошка малолегированного или нелегированного алюминия, или смеси этого порошка с порошками легирующих металлов с последующим спеканием. Для получения повышенных физико-механических свойств используют порошки быстроохлажденных алюминиевых сплавов и методы горячего прессования или горячей экструзии [33].

1.2.2 Особенности получения САП (спекенного алюминиевого порошка)

Получение алюминиевого порошка, используемого для производства материала из САП, проходит следующие основные стадии [36]: распыление (пульверизация) расплава алюминия, размол и комкование в шаровой мельнице. Уже в процессе распыления происходит частичное окисление частиц пульверизата, что закладывает основу для формирования свойств будущего материала САП. На следующей стадии - размола пульверизата, окисление свежееобразующихся поверхностей твердого алюминия

продолжается за счет наличия контролируемого количества кислорода в атмосфере шаровой мельницы. Каждая новая окисленная поверхность с окисной пленкой толщиной 3—5 нм (30—50 Å) вместе с участком алюминиевой матрицы, на котором она образовалась — это уже своего рода элемент, из которых состоит компактный материал САП системы $Al—Al_2O_3$.

Для производства САП используют тонкий окисленный алюминиевый порошок 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 размолем 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.) [36].

Материал САП получают путем последовательного холодного и горячего брикетирования тонкого окисленного алюминиевого порошка с частиц и последующего деформирования (ковкой, прессованием, прокаткой, экструзией) горячепрессованных брикетов.

Тонкая пленка окиси алюминия, покрывавшая поверхность частиц после размола, после всех указанных деформационных операций фрагментируется и в компактном материале САП начинает играть роль дисперсной упрочняющей фазы.

Полученные в процессе горячей деформации полуфабрикаты представляют собой спеченную алюминиевую матрицу с равномерным распределением дисперсных частиц окиси алюминия, Отличительной чертой материала САП является то, что упрочняющая дисперсная фаза Al_2O_3

практически не растворяется в алюминиевой матрице и не подвержена коагуляции. Вследствие высокой термической стабильности дисперсной окиси алюминия в САП, прочностные свойства его при температурах 400—500° С существенно выше прочности стареющих алюминиевых сплавов. Дисперсионно твердеющие алюминиевые сплавы обладают высокими механическими свойствами при температурах, не превышающих 200—250° С. Процесс коагуляции упрочняющих фаз в алюминиевых сплавах при температурах, превышающих оптимальную температуру их старения, резко снижает механические свойства [37,38].

Особую роль в технологии САП играет стеарин (так называемая, жировая добавка), который вводится на стадии размолла пульверизата. Он выполняет сразу несколько функций: - предотвращает сваривание чешуйчатых частиц между собой и как поверхностно-активное вещество в соответствии с эффектом Ребиндера способствует интенсивному измельчению исходных частиц алюминия. При выгрузке готовой продукции из мельницы наличие стеарина исключает возгорание на воздухе высокодисперсной пудры.

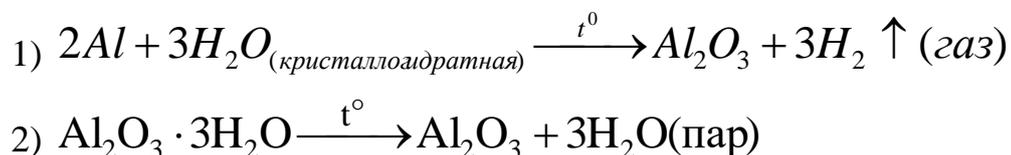
Первоначально для производства САП рассматривался порошок марки ПАК-4 (по обновлённому ГОСТу соответствует порошку ПАП-2) [36]. Как наиболее мелкодисперсный он больше других подходил для производства полуфабрикатов. Однако его крайне малая насыпная масса (менее 0,2 г/см³) препятствовала проведению операции брикетирования на существовавшем на начало производства оборудовании. Порошки типа ПАП в первую очередь ориентированы на их использования в качестве краски (всплываемость, кроющая способность и т. д.), и поэтому для предотвращения конгломерирования частиц в процессе измельчения размол в шаровых мельницах осуществляется при повышенном добавлении стеарина в количестве 1,5—2,5% и более. Для повышения тонкости помола порошков увеличивают количество добавляемого жира.

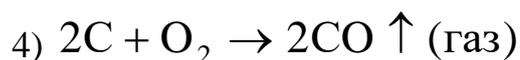
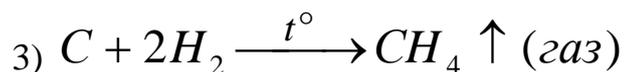
При изыскании возможности получения алюминиевого порошка для производства САП с дисперсностью, соответствующей ПАК-4, но с минимальным содержанием жира, было предложено при изготовлении порошка снизить жировую добавку [36]. Оказалось, что размол при добавке жира в количестве 0,5% приводит к увеличению насыпной массы за счет комкования. Процесс комкования проводился до тех пор, пока насыпная масса не достигала 1,0 г/см³, после чего весь порошок выгружался. Полученный эффект был объяснён тем, что при уменьшении жировой добавки по мере роста удельной поверхности порошка со временем размол наступает момент, когда введенного количества стеарина уже недостаточно для полного покрытия поверхности частиц. Поэтому в этом случае между одновременно деформируемыми частицами возникают условия для образования металлического контакта. Начинается комкование пудры, повышающее насыпную массу порошка.

Таким образом технологическим фактором, определяющим начало комкования, является количество вводимой жировой добавки.

Другая проблема технологии САП состоит в необходимости операции дегазации брикетов перед их дальнейшим уплотнением (как правило, горячим прессованием). Источниками газовыделения [39,40] являются азот N₂, адсорбированный поверхностью частиц при помоле в среде азота, кристаллогидрат Al₂O₃·3H₂O, образующийся вследствие высокой гигроскопичности поверхностной алюмооксидной пленки, а также углерод, входящий в состав стеарина.

Дегазация может быть проведена путем нагрева брикета на воздухе до 450 – 500 °С с выдержкой, необходимой для полного удаления газов [36,39]. При этом имеют место следующие реакции газообразования:





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

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

Количество выделяющихся газов весьма значительно: так, для брикетов из АПС-3 при содержании алюмооксидной фазы – 13% после изотермической выдержки при 450 °С общий объем выделяющихся газов составил 12,2 см³/г [39]. Учитывая, что брикеты для компактирования достаточно объёмны и предназначены для получения листов, прутков и других крупногабаритных полуфабрикатов, дегазация требует длительных выдержек, что может существенно сказываться на прочностных характеристиках материала.

Получаемый в результате достаточно сложной многостадийной технологии материал САП характеризуется высокой коррозионной стойкостью, практически равной коррозионной стойкости чистого алюминия, и отсутствием склонности к межкристаллитной коррозии и коррозии под напряжением [15].

Механические свойства полуфабрикатов из САП представлены в таблице 1.1.

Таблица 1.1 Типичные механические свойства полуфабрикатов из САП [32]

Порошок	Содержание Al_2O_3 , %	Марка САП	Вид полуфабриката	Температура испытаний, °С	σ_B , МПа	$\sigma_{0.2}$, МПа	δ , %	НВ, МПа
АПС-1	6–8	САП-1	Прутки и полосы	20	260–300	20–240	8–12	850
				200	180–200	150–170	4–8	
				500	50–70	50–60	2–6	
			Листы 1,5 мм	20	320–340	280–300	3–4	
				200	170–200	–	10–12	
				500	30–40	–	6–8	
АПС-2	9–12	САП-2	Прутки и полосы	20	320–360	210–250	6–8	1000
				200	220–260	180–200	4–6	
				500	80–90	80–90	2–3	
			Прутки и полосы	20	380–450	320–360	3–6	
				200	260–320	240–260	4–7	
				500	100–120	80–100	2–4	
АПС-3	13–17	САП-3	Прутки и полосы	20	370–390	320–330	6	1100
				350	120–130	100–110	8	
				500	70–80	50–60	6	
			Штамповка	20	370–390	320–330	6	
				350	120–130	100–110	8	
				500	70–80	50–60	6	

САП – один из наиболее жаропрочных алюминиевых материалов, применяемых для изготовления деталей, работающих при повышенных температурах и обладающих высокой коррозионной стойкостью. Он может быть использован при изготовлении лопаток для газовых турбин, поршней форсированных двигателей, поршневых штоков и других деталей, работающих в условиях повышенных до 500 °С температур. Благодаря хорошей способности поглощать нейтроны, высокой теплопроводности и коррозионной стойкости изделия из САП нашли применение в атомных реакторах.

Материал САП может успешно применяться взамен нержавеющей стали 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 [15].

К сожалению, по информации В.Г. Гопиенко [29] изделия из пудр АПС (САП) после 1992 г. в Российской Федерации не производились, соответственно не выпускались и эти порошки.

1.2.3 Свойства дисперсно-упрочненных АКМ, полученных методом механического легирования

Механическое легирование (МЛ) - современный, бурно развивающегося метод получения дисперсно-упрочненных композиционных материалов [41-44], играющих важную роль в современном развитии техники. В частности, все большее применение находят композиционные материалы на основе алюминия [45-50].

Синтез дисперсно-упрочненных в процессе МЛ порошковых материалов позволяет создавать активные состояния в твердом теле матричного материала, которые являются центрами физического и химического межфазного взаимодействия компонентов порошковых композиций [51]. Получение порошковой композиции для последующего формирования композитных наноструктурированных материалов $Al-Al_4C_3$, $Al-Al_4C_3-Al_2O_3$, $Al-C$, углеродными нанотрубками (УНТ), – перспективных материалов для применения в авиастроении и машиностроении – является актуальной задачей [42, 43, 52].

Эффективность метода механического легирования для получения АМДУКМ была продемонстрирована исследователями [53-55], разработавшими алюмоматричный композит со структурой, аналогичной материалу САП.

Исходный алюминиевый порошок с размерами частиц 2,0 мм, содержащий тонкую поверхностную алюмооксидную пленку был подвергнут МЛ в атриторе (соотношение объема шаров к объему порошка 20:1) в присутствии поверхностно-активного вещества (метанола). Для увеличения количества оксидной дисперсии в составе композитного порошка его механическую обработку проводили в инертной газовой среде с

регулируемым содержанием кислорода. Продукт МЛ представлял собой равномерную композитную смесь Al и Al₂O₃, где размер равноосных оксидных включений составлял 10 – 200 нм, а расстояние между ними – 50 – 300 нм.

После его компактирования был получен алюмоматричный композит, содержащий 3 – 5% масс. алюмооксидной фазы, с достаточно высокими механическими свойствами: $\sigma_B = 310$ МПа, $\sigma_{300}^{100 ч} = 82,4$ МПа, $\sigma_{425}^{100 ч} = 54,9$ МПа (не уступающими свойствам САП – 1, с большим содержанием оксидной фазы - 6 - 9 % масс.: $\sigma_B = 290 - 310$ МПа, $\sigma_{316}^{100 ч} = 80$ МПа, $\sigma_{430}^{100 ч} = 45$ МПа, [56]).

В результате разработанный материал имеет более высокие показатели прочностных характеристик, по сравнению с материалами САП, полученными по известной традиционной технологии [42] (рисунок 1.2).

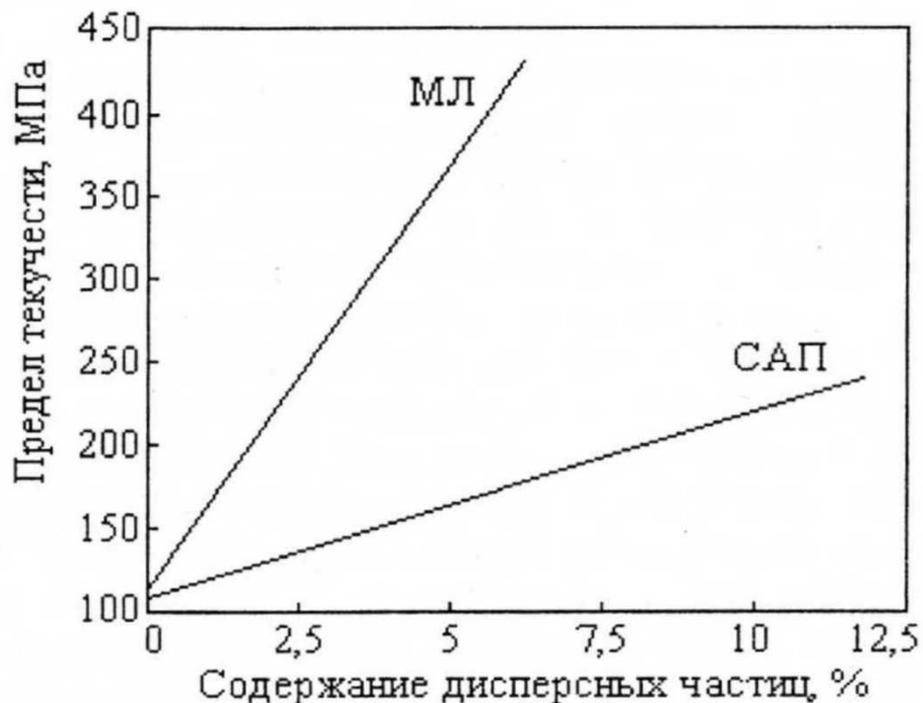


Рисунок 1.2 Зависимость предела текучести ($\sigma_{0,2}$) алюмоматричных материалов от содержания упрочняющих дисперсных частиц (% масс), МЛ – материал, полученный с использованием механического легирования, САП – материал «спеченная алюминиевая пудра», полученный по традиционной технологии [42].

Авторы работы [57], варьируя составом газовой среды (воздух, аргон, гелий), а также применяя в качестве ПАВ высокомолекулярное соединение – $C_2H_2 - 2(C_{18}H_{36}ON)$ (стеариновую кислоту), также методом МЛ получили АКМ типа САП. Было обнаружено, что в процессе МЛ из стеариновой кислоты образуется углеродный остаток, который при дальнейшем компактировании участвует в синтезе наноразмерных (~ 10 нм) кристаллических частиц Al_4C_3 , которые наряду с частицами $\gamma - Al_2O_3$ выполняют функцию дисперсно-упрочняющей фазы.

Известно [58, 59], что для образования упрочняющих дисперсных частиц карбида алюминия в алюминиевой матрице широко используют механическую обработку смеси порошка алюминия с сажей в атриторе или иных других подобных устройствах. Содержание углеродного компонента при этом варьируют от 1 до 5 % масс.

Установлено, что в результате нагрева полученной механолегированной порошковой смеси при температуре $430\text{ }^\circ\text{C}$ карбидная фаза возникает только после 50 - часовой изотермической выдержки, при температуре $480\text{ }^\circ\text{C}$ – через 10 часов изотермической выдержки, а при $530\text{ }^\circ\text{C}$ – через 1 час [59].

Однако в результате горячего прессования данной порошковой смеси при температуре $530\text{ }^\circ\text{C}$ и весьма малой изотермической выдержке (1 – 2 минуты) в структуре материала были зафиксированы равномерно распределенные нановключения Al_4C_3 в мелкозернистой алюминиевой матрицей (размеры зерен – менее 1 мкм) [59].

В таблице 1.2 приведены прочностные характеристики этого материала в сравнении с САП – 2 (13 % масс Al_2O_3) [58]. Из таблицы следует, что для алюмоматричного материала, упрочненного дисперсными частицами карбида алюминия, они выше, чем для САП – 2. Наилучшие свойства достигаются при содержании углеродного компонента в количестве 3 – 5% масс.

Полученную разницу в свойствах можно объяснить синтезом в работе равноосных упрочняющих наночастиц - Al_4C_3 , размер которых значительно меньше, чем размер частиц Al_2O_3 в материале САП,

Указывается, что перспективы повышения механических свойств «САП - подобных» материалов связаны с введением в состав обрабатываемой порошковой шихты добавок, образующих дисперсные карбидные фазы, например, титана [60], либо мелкодисперсных высокотвердых частиц карбида кремния или бора [61-65].

Таблица 1.2. 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.

В ряде работ при МЛ применяли метод непосредственного введения алюмооксидных частиц в матричный алюминиевый порошок с последующей механической обработкой смеси в высокоэнергетических мельницах [66 – 75]. 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 [66], изостатическому прессованию и спеканию полученных заготовок в вакууме и горячей экструзии [67],

горячему прессованию порошковых смесей при высоком давлении (400 МПа) и температуре (500 °С) и некоторых других режимах [72-75]. Однако все эти технологические приемы не позволяли избежать агломерирования наноразмерных алюмооксидных частиц, что служило причиной понижения механических свойств получаемых материалов [73].

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

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

Так, в работе [76] МЛ было применено к 2-м составам порошковой шихты - Al – основа, Cu – 4%, Mg – 1,5%, O – 0,8%, C – 1,1%; и Al – основа, Mg – 4,8%, O – 0,8%, C – 1,1%.

После компактирования и горячей экструзии были получены высокопрочные ($\sigma_{\text{в}} = 500$ МПа) и коррозионностойкие материалы, в которых дисперсно-упрочняющими фазами являются Al_4C_3 и $\gamma - \text{Al}_2\text{O}_3$.

Особенностью таких материалов является то, что их прочность при нормальной температуре обеспечивается преимущественно твердорастворным механизмом упрочнения или за счет образования дисперсных выделений избыточной фазы сплава матрицы. При повышенной температуре, когда избыточные фазы в соответствии с диаграммой состояния растворяются в матрице, прочностные свойства обеспечиваются керамическими дисперсными фазами, не взаимодействующими с матрицей вплоть до температуры её плавления [38].

Для получения легких, высокопрочных алюмоматричных композитов механическим легированием используют порошковые композиции следующих систем: Al – Li, Al – Li – Mg, Al – Cu – Li и Al – Cu – Mg [77, 78].

Так, для материала состава: Al – основа, Li – 1,5%, Mg – 4%, полученного путем экструзии иковки, размер зерен алюминиевой матрицы составлял 0,3 – 1,5 мкм, а упрочняющими дисперсными частицами являлись Al_4C_3 , α и γ - Al_2O_3 . Метод МЛ обеспечил материалу сочетание невысокой плотности и значительных прочностных свойств (плотность – 2,58 г/см³, $\sigma_B = 520$ МПа, $\sigma_{0,2} = 450 - 470$ МПа, $\delta = 9\%$) [77].

Ряд публикаций посвящено изучению технологии алюминиевых сплавов, армированных частицами SiC, с использованием механической обработки порошковой смеси - Al + SiC [78 - 81].

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 [80].

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 [81], что свойства алюмоматричных композитов, содержащих частицы SiC, зависят от объемной доли этих частиц в матрице и от их размера.

1.2.4 Получение и свойства композиционных материалов на основе высокодисперсного алюминиевого порошка ПАП-2

Как отмечалось в разделе 1.2.2, наиболее мелкодисперсный порошок марки ПАП-2 не подошел для производства полуфабрикатов САП из-за его крайне малой насыпной массы, что препятствовало проведению операции брикетирования.

Для производства САП стали использовать более технологичные, предварительно окисленные, комкованные порошки марки АПС с насыпной массой в 5 раз больше, чем у ПАП-2. Они хорошо зарекомендовали себя при производстве достаточно крупногабаритных полуфабрикатов (листы, прутки и т.п.). Их высокие свойства обеспечивались проведением дорогостоящих процессов горячего прессования и последующих этапов деформирования. Всё это было необходимо для фрагментирования оксидных пленок до размеров, обеспечивающих эффект упрочнения АКМ. Уровень достигаемых в этом случае прочностных свойств на порошках марки АПС не может реализоваться при применении традиционных методов порошковой металлургии для массового производства готовых изделий (холодное прессование и спекание).

Тем не менее, и высокодисперсный порошок ПАП-2, несмотря на его низкие технологические свойства, представляют большой научный интерес для порошкового материаловедения. Частицы чешуйчатой формы ПАП-2 размером порядка 50 на 100 мкм и толщиной 250-500 нм покрыты пленкой оксида алюминия толщиной 1-5 нм. Такие параметры делают пудру исключительно перспективным материалом для создания новых нанослоистых дисперсно-упрочненных КМ в системе Al – Al₂O₃.

15 лет назад нынешние сотрудники МАИ Д.А. Иванов и С.Д. Шляпин решили найти способы модифицирования порошка ПАП-2 и адаптировать его к методам порошковой металлургии.

Ранние работы были посвящены проблеме гранулирования пудры ПАП-2 и изучению процессов реакционного спекания пористых брикетов на воздухе. В диссертациях Ситникова А.И. и Иванова А.В. [82, 83], а также ряде статей [84-94], представлены результаты проведённых исследований.

Было выполнено комплексное исследование различных вариантов процесса гранулирования порошка марки ПАП-2 [83,85,91,94]: путем термообработки на воздухе; введением в ПАП-2 добавок разбавленного

водного раствора гидросиликата натрия; методом механической обработки (МО) в планетарной мельнице и некоторыми другими.

Наиболее высокий показатель насыпной плотности достигается при использовании способа механической обработки (МО) порошка в высокоэнергетической планетарной мельнице (для свободной засыпки - $\gamma_c = 0,4 - 1,0 \text{ г/см}^3$; после утряски - $\gamma_y = 0,75 - 1,25 \text{ г/см}^3$) (Рис. 1.3).

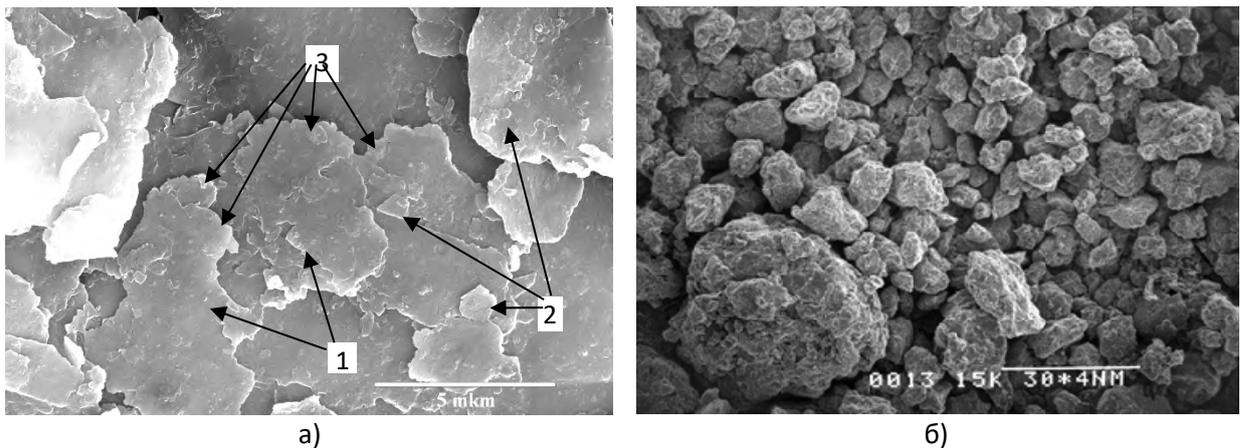


Рисунок 1.3, а) - Вид частиц исходной алюминиевой пудры ПАП-2 (1,2 - чешуйчатые частицы; 3 –кромка частиц.); б) – вид частиц после механической обработки в планетарной мельнице.

Было установлено, что методы грануляции обеспечили хорошую формуемость получаемых порошков. Их спекание на воздухе при получении КМ Al-Al₂O₃ в зависимости от давления прессования (**P**) заготовок является реакционным и происходит в режиме фильтрационного горения (ФГ), (**P** = 100-500 МПа), или, для отпрессованных при **P** = 600 - 1000 МПа твехофазным спеканием (ТС) вследствие подавления системы сообщающихся воздушнонаполненных щелевидных пор.

Прочность при изгибе образцов КМ Al-Al₂O₃, спеченных в режиме ФГ, уступает прочности образцов, полученных ТС – спеканием (100-250 МПа – в первом случае и 300-320 МПа – во втором случае). Максимальное значение предела прочности σ_B для таких материалов составляет порядка 170 МПа.

Показано [86-92, 93,95], что высокая дисперсность исходного порошка ПАП-2 обеспечивает большие возможности для создания КМ, состоящих из керметной матрицы Al/Al_2O_3 с различными наполнителями: дискретными металлическими волокнами, электрокорундом, сферолитами технического глинозема – $\gamma-Al_2O_3$ и другими. На разработанные материалы получены патенты [97-101].

Высокая активность порошка ПАП-2, обусловленная её дисперсностью, позволило проводить процессы спекания на воздухе в муфельной печи. Это обстоятельство сделало процессы получения ряда материалов очень экономичными. Однако для материалов, требующих помимо функциональных свойств ещё и повышенные прочностные характеристики, возникла необходимость перехода на спекание в вакууме. При этом многие варианты гранулирования оказались неприемлемыми.

Вопросы спекания материалов на основе ПАП-2 в вакууме подробно рассмотрены в диссертации Д.И.Иванова [102]. 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 в режиме «in-situ» карбида алюминия Al_4C_3 наноразмерного диапазона. Образование карбида, помимо Al_2O_3 , вносит дополнительный вклад в получение высоких физико-механических свойств спеченного материала.

В таблицах 1.3 и 1.4 представлен достигнутый уровень основных механических свойств КМ на основе пудры ПАП-2, полученные при спекании заготовок в вакууме и на воздухе.

Как следует из таблиц 1.3 прочностные свойства разрабатываемых КМ на основе алюминиевой пудры ПАП-2, превосходят свойства большинства традиционных сплавов [59].

Таблица 1.3 – Основные характеристики разрабатываемого сплава при спекании в вакууме [103]

Свойства разработанного АКМ при спекании в вакууме	
Плотность, г/см ³	≥ 2,5
Пористость,	< 5 %
Предел прочности при изгибе, МПа	≥ 500
Предел прочности при растяжении, МПа: 20 °С 500 °С	≥ 280
	≥ 70
Твердость, НВ	~ 80
Трещиностойкость K_{IC} , МПа · м ^{1/2}	~ 20
Ударная вязкость КСУ, Дж/м ²	~ 1 · 10 ⁵ (на уровне титана ВТ22)
Коэффициент трения в паре с ШХ15 (в зависимости от варианта технологии)	0,17÷0,5

Таблица 1.4 – Основные характеристики разрабатываемого сплава при спекании на воздухе [103]

Свойства разработанного АКМ при спекании на воздухе	
Плотность, г/см ³	2,3 - 2,5
Пористость,	7 - 5 %
Предел прочности при изгибе, МПа	300-320
Предел прочности при растяжении, МПа: 20 °С	~170
Твердость, НВ	~ 130
Ударная вязкость КСУ, Дж/м ²	~ 1 · 10 ³

Уступают КМ, полученные в вакууме, только высокопрочным алюминиевым сплавам Д1АТ, Д16АТ и В95АТ1. Однако эти сплавы, в отличие от материалов типа САП, как и все другие традиционные алюминиевые сплавы, с повышением температуры эксплуатации резко

теряют прочность. При температуре выше 300 °С их использовать нельзя [105].

Выводы по главе 1

Алюминиевые материалы находят широкое применение в авиационно-космической и ракетной технике, в автомобильной, металлургической, химической и многих других отраслях промышленности.

Порошковая металлургия алюминия и его сплавов перспективна как для получения изделий специального назначения, так и для массового серийного производства.

Наиболее перспективными в этом направлении являются порошковые алюмоматричные КМ, дисперсно-упрочненные керамическими частицами наноразмерного диапазона. Логика научного развития в различных областях материаловедения, в том числе порошкового, приводит к необходимости перехода от микроуровня упрочнения к наноуровню.

Равномерность распределения упрочняющих наночастиц в матричном металле требует проведения процессов их синтеза «in-situ», когда наночастицы формируются непосредственно в объеме матрицы вследствие протекания каких-либо физико-химических процессов.

Композиционные материалы типа САП, разработанные в середине 20 века которые помимо всех других достоинств алюминия, обладают еще и высокой жаропрочностью, что не характерно для алюминиевых сплавов.

Закономерным является развитие новых АКМ по типу САП за счет использования более дисперсного порошка ПАП-2. При этом надо учитывать новую информацию об участии защитной пленки стеарина в процессах «in-situ» синтеза карбида алюминия.

Разрабатываемые технологии предполагают, в отличие от технологии САП, традиционные схемы порошковой металлургии для массового производства деталей, а также широкие возможности получения различных функциональных материалов за счет простоты введения в алюминиевую матрицу различных наполнителей.

Однако, до конца не решенными остаются вопросы, относящиеся к формуемости алюминиевых порошков, связанные с наличием в них стеарина. Причем решить эту проблему надо так, чтобы не потерять эффект упрочнения от синтеза карбида алюминия, обусловленным стеарином.

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

Глава 2. Объекты и методы исследования

2.1 Объекты 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 (расшифровка аббревиатуры ПАП: пудра алюминиевая пигментная). Чешуйчатые частицы ПАП-2, в состоянии промышленной поставки, покрыты тонким слоем стеарина, который рассматривается как жировая добавка. Ее содержание составляет ~ 3% масс.

Вид чешуйчатых частиц ПАП-2 (1) показан на рисунке 2.1. Их размеры, по данным электронноскопического анализа, составляют: 10-100 мкм (длина), 5-50 мкм (ширина) и 0,5-1 мкм (толщина). Толщина оксидной плёнки на поверхности частей – 1-10 нм (Рисунок 2.2). Насыпная плотность порядка 0,2 г/см³.

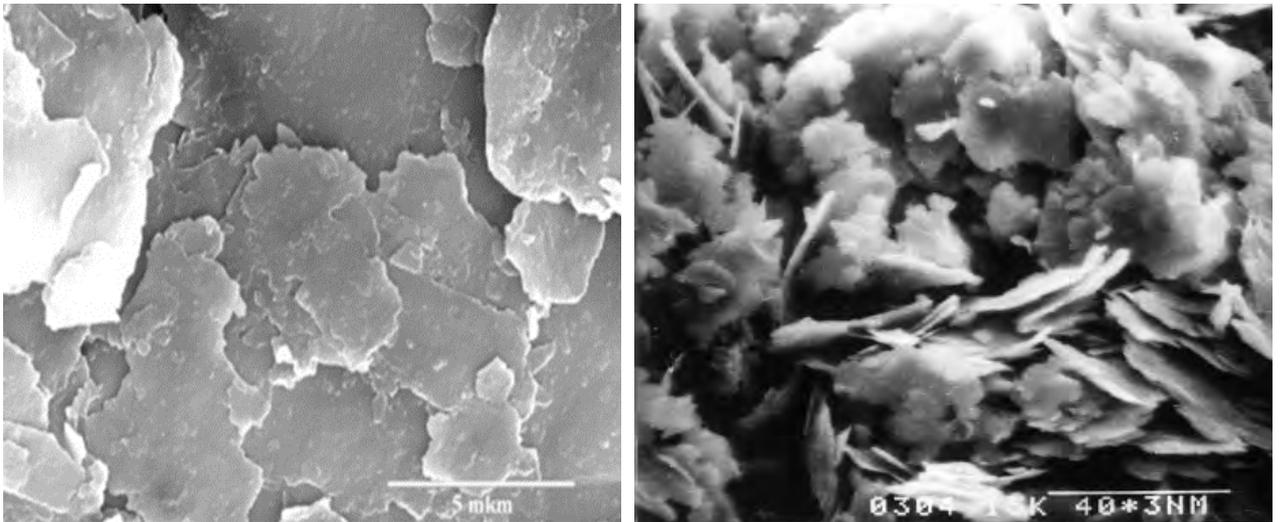


Рисунок 2.1 – Вид чешуйчатых частиц алюминиевой пудры ПАП-2

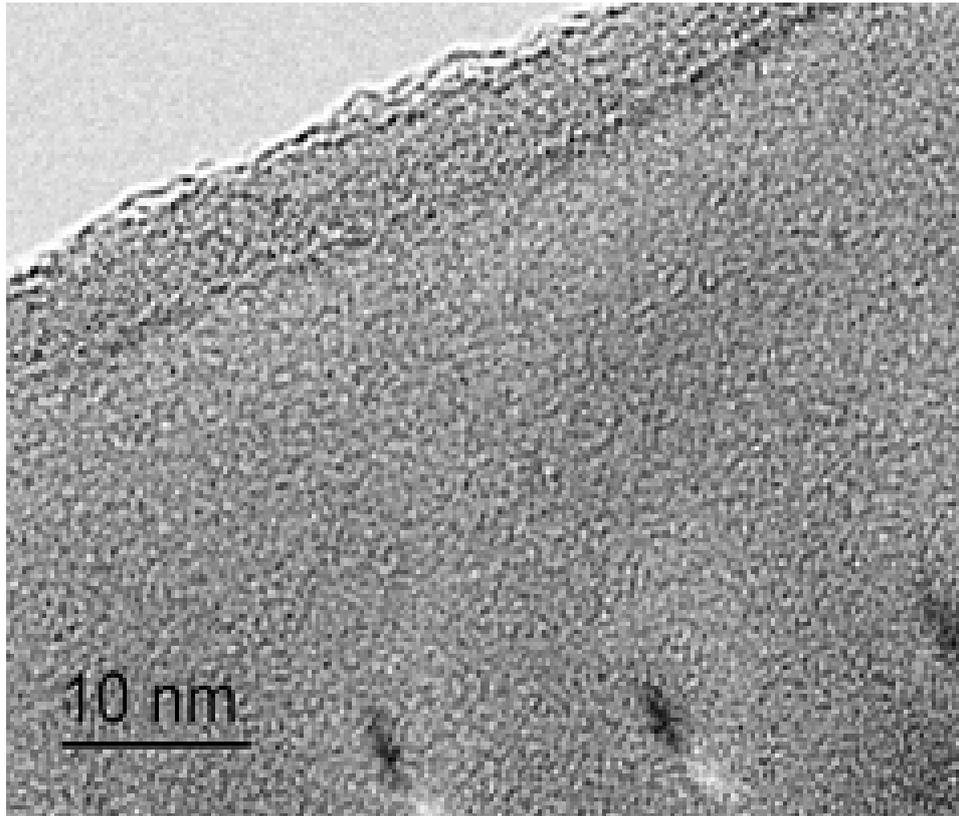


Рисунок 2.2. Оксидная плёнка на поверхности алюминиевой частицы
(просвечивающий электронный микроскоп EM-301)

2.2. Технологическая схема для получения КМ Al – Al₂O₃

В общем случае, последовательность технологических операций для получения композиционных материалов является следующей (Таблица 2.1).

Таблица 2.1 – последовательность технологических операций

№	Технологическая операция	Цель технологической операций	Параметры технологической операции	Используемое оборудование
1	<p>Гранулирование протиркой через сито пластифицированной бензином массы.</p> <p><i>Промежуточный отжиг в состоянии засыпки или прессовок.</i></p> <p><i>Растирка в порошок</i></p>	<p>Увеличение насыпной плотности шихты ($\rho \approx 0,5 \text{ г/см}^3$).</p> <p><i>Частичный отжиг стеарина на частицах ПАП-2</i></p>	<p>100, 300 МПа.</p> <p>Температура: 350 – 630 °С.</p> <p>Время: 5 – 60 мин</p>	<p>Пресс-форма, гидравлический пресс П-50, <i>Электронпечь сопротивления вакуумная камерная (СНВЭ)</i></p>

2	Прессование шихты	Получение порошковой заготовки	300МПа	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 ($\sim 2,60$ г/см ³)	700 МПа	Пресс-форма, гидравлический пресс П-50
5	Спекание в вакууме	Увеличение плотности материала ($\sim 2,66$ г/см ³)	Вакуум, 10^{-5} (мм.рт.ст) 650 °С, - 10 – 120 минут	Электропечь сопротивления вакуумная камерная (СНВЭ)

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

2.3 Оборудование и методы исследования

2.3.1 Гидравлический пресс П-50

Прессования образцов проводили на гидравлическом прессе П-50 (рисунок 2.3). Максимальное усилие прессы – 50 тонн.



Рисунок 2.3 Гидравлический пресс П-50

2.3.2 Электродпечь сопротивления камерная вакуумная СНВЭ

Термическая обработка проводилась в вакуумной электродпечи сопротивления СНВЭ (рисунок 2.4). Такая печь предназначена для проведения различных термических процессов (отжиг, дегазация, спекание и т.п.) в вакууме при температуре до 1600°С. Допускается работа в среде нейтральных газов повышенной частоты при избыточном давлении не более 0,02 Мпа (0,2 кгс/см²).

Промышленная вакуумная печь СНВЭ является вакуумной камерной электродпечью сопротивления и состоит из следующих основных составных частей: блока вакуумного, камеры трансформатора и пульта управления.

Структура условного обозначения:

С – нагрев сопротивления;

Н – камерная

В – вакуум

Э – тип изоляции – экранная



Рисунок 2.4 Вакуумная электропечь СНВЭ

2.3.3 Методика изучения прессуемости исходного порошка и порошка после дополнительной обработки

Для описания процессов прессования предложены различные математические уравнения, которые связывают давление прессования P и относительную плотность прессовки ρ . Эти уравнения содержат параметры, которые определяются по экспериментальным данным. Наиболее удобной для практического использования и широко распространенной является формула Бальшина [103]:

$$\mathbf{LgP_{уд.} = -m Lg\beta + LgP_{max},} \quad (2.1)$$

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 насыпного веса).

Прессуемость различных порошков изучали на приборе TIRAtest 2300 (рисунок 2.5) при непрерывном нагружении от 500 до 48000 Н и регистрации перемещения верхнего (подвижного) пуансона прессформы. После извлечения образца из прессформы определялась его конечная высота с помощью микрометра (**h_к**).

С увеличением нагрузки фиксируется перемещение пуансона (**L_{изм.}**). Для учета зазоров и упругих искажений в оснастке снималась "нулевая" линия, когда фиксировалось перемещение пуансона в отсутствии порошка (**L_{нул.}**).

Для расчетов использовали исправленное значение **L_{испр.}**:

$$L_{испр.} = L_{изм.} - L_{нул.} \quad (2.2)$$

Промежуточное значение высоты для различных нагрузок рассчитывается по формуле :

$$h_i = h_{нач} - L_{испр} \quad (2.3)$$

где **h_{нач}**- начальная высота брикета, определяемая как: **h_к + L_{испр. конеч.}**

Зная высоту и диаметр, определяем плотность брикета

$$\rho_{бр} = m/V \quad (2.4)$$

где **m** – масса брикета,;

V- объем брикета, рассчитывается по формуле:

$$V = \pi R^2 h \quad (2.5)$$

где **R=0,55** см

$$\text{Относительная плотность} \quad \theta = \rho_{бр} / \rho_{к} \quad (2.6)$$

Где **ρ_{бр}** – плотность брикета г/см³,

ρ_к – плотность беспористого материала, г/см³

$$\text{Относительный объем} \quad B = 1 / \theta \quad (2.7)$$

Все полученные данные обрабатывались на ПК с помощью табличного редактора MsExcel.



Рисунок 2.5 – Установка TiraTest 2300

2.3.4 Краткая характеристика других использованных стандартных методик изучения свойств получаемых материалов

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: $\rho = m / V$.

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.

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.

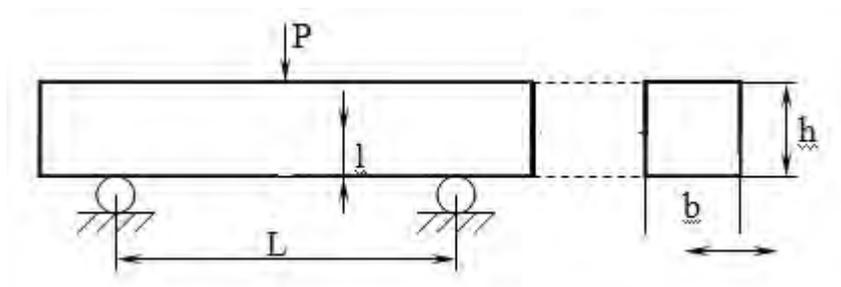


Рисунок 2.6 Схема испытания на трехточечный изгиб

Предел прочности при трехточечном изгибе осуществляли по формуле:

$$\sigma_{\text{изг}} = \frac{3}{2} * \frac{P * L}{b * h^2} \text{ (МПа)}, \quad (2.8)$$

P – наибольшая нагрузка, установленная при испытании, МН(кгс)

L – расстояние между осями опор, м(см)

b – ширина образца, м (см)

h – высота образца посередине пролета, м(см)

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.

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 CuK_α 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.

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, частицы которой относятся к наноразмерному диапазону [91]. Текучесть у порошка отсутствует. В главе 2 отмечалось, что его чешуйчатые частицы субмикронной толщины покрыты тонким слоем стеарина (~ 3 % масс.), вводимого на этапе помола и выполняющего функцию защитной жировой добавки. Количество стеарина в несколько раз больше, чем обычно вводят пластификаторов в традиционной порошковой металлургии. Это, а также значительный наклёп частиц при производстве, делает проблематичным использование ПАП-2 для непосредственного прессования в стальных пресс-формах, поскольку становится невозможным формирование прочных контактных металлических мостиков между частицами при приложении давления. Кроме того, установлено, что 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 добавки после снятия давления прессования. Устранение указанных недостатков является актуальной задачей. Одним из методов улучшения технологических свойств исходного порошка, согласно литературным данным [83], 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). Далее следует прессование и спекание по режимам, предложенным в ранних работах [84, 92, 102];

2 - отжиг прессовок (давление прессования $P_{\text{пресс.}} = 300$ МПа) из исходного порошка в вакууме для разложения стеарина, минуя отжиг стеарина на воздухе. Далее следует допрессовка ($P_{\text{пресс.}} = 700$ МПа) и окончательное спекание;

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. Далее следует прессование и спекание по режимам варианта 2.

Результаты сравнительного анализа позволят установить роль стеарина при прессовании и спекании и факторы, обеспечивающие максимальные свойства дисперсно-упрочненного КМ.

В данной 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), [104]. Термообработку исходного порошка на воздухе осуществляли путем медленного нагрева порошка до 350 °С с последующей изотермической выдержкой, обеспечивающей создание плотной алюмооксидной пленки, замещающей жировую добавку. Режим, исключающий возможность возгорания порошка, выбран по результатам ранних работ, выполненных на кафедре МиТОМ МАИ [82,83,90]. Затем отожженный на воздухе порошок отжигали в вакууме (разряжение $\sim 10^{-5}$ мм рт. ст., $1,3 \times 10^{-3}$ Па) при температурах 600 и 650 °С при различном времени выдержки - 1, 5 и 14 ч. Также исследовали порошковую пробу, полученную в результате двух последовательных вакуумных термообработок (600 °С, 14 ч и 650 °С, 14 ч), [104].

3.1. Влияние отжига на насыпную плотность порошка, спрессованных и спечённых образцов, их твердость и прочность на диаметральное сжатие

На рисунке 3.1 представлены зависимость насыпной плотности порошка ПАП-2 от режимов отжига в вакууме.

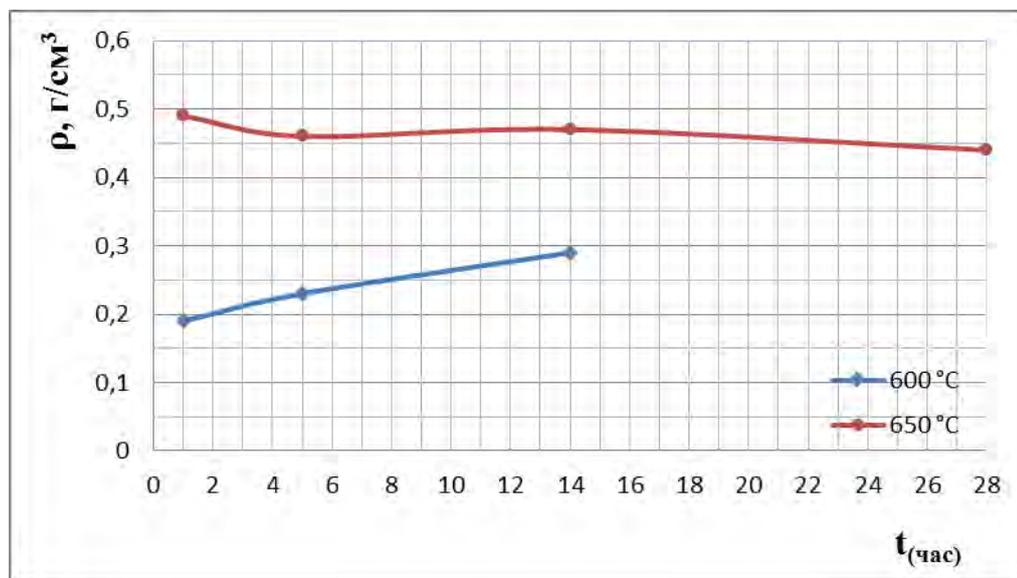


Рисунок 3.1 - Зависимость насыпной плотности порошка ПАП-2 от режимов отжига в вакууме

Как следует из рисунка 3.1, 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.

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 °C. Установлено, что в результате вакуумном отжиге (650 °C, 1 ч) происходит самопроизвольное образование достаточно крупных слоистых гранул–агломератов размером 10–50 мкм (рисунок 3.2).

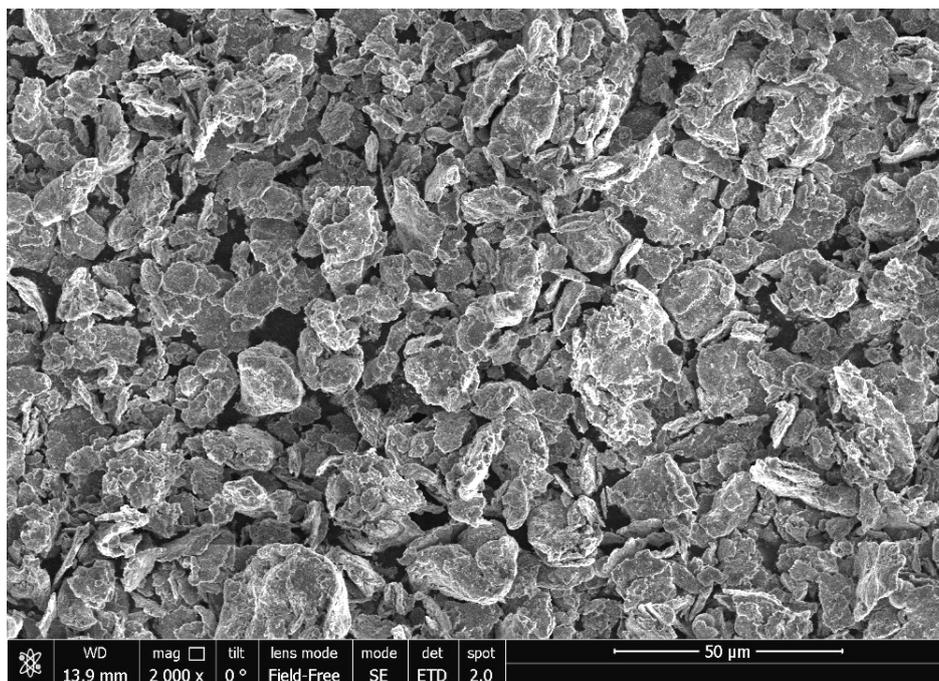


Рисунок 3.2 - Вид слоистых гранул-агломератов, полученных вакуумном отжигом исходного порошка ПАП-2 (РЭМ).

Такой отжиг может рассматриваться как эффективный способ гранулирования ПАП-2. Его возможность обусловлена эффектом «зонального уплотнения», наблюдаемого при спекании высокодисперсных порошковых систем. В этом случае система стремится к понижению общей поверхностной энергии за счет возникновения локальных зон, в объеме которых происходит преимущественная усадка и уплотнение с образованием слоистых агломератов, отрывающихся друг от друга по межагломератным границам.

В работах [102, 104] методом РФА и РЭМ установлено, что на поверхности чешуйчатых частиц, составляющих слоистые агломераты, фиксируются алюмооксидные включения наноразмерного диапазона (рисунок 3.3).

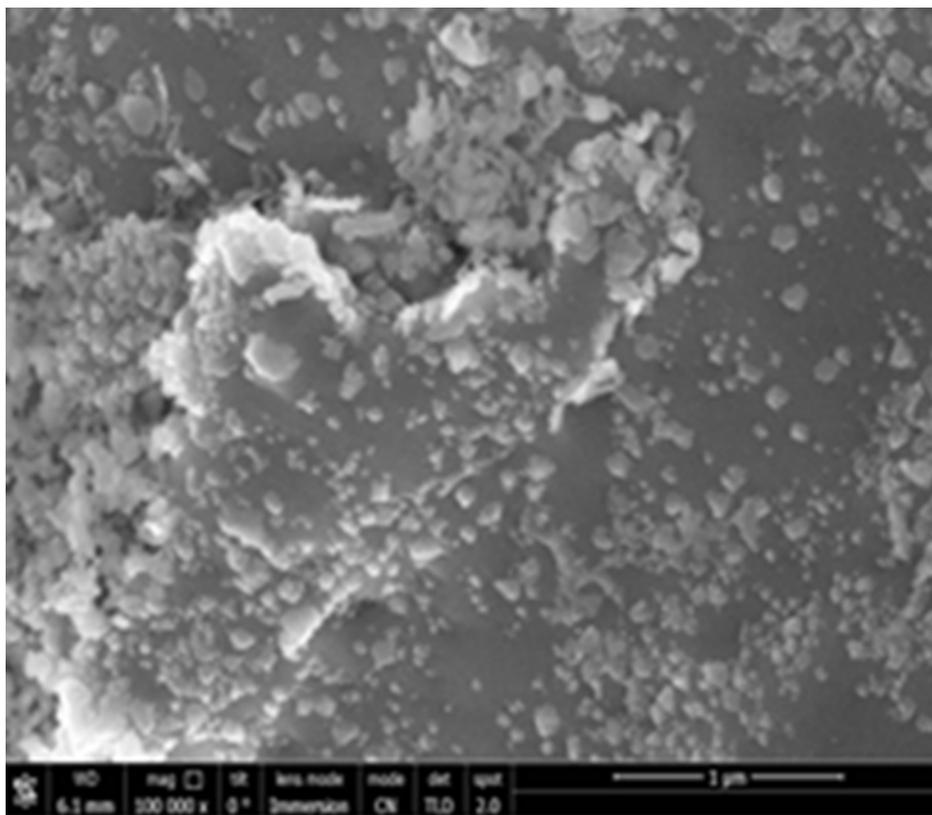


Рисунок 3.3 - Наноразмерные включения Al_2O_3 на поверхности частиц алюминия (длина масштабной линии- 1 мкм).

Они образуются вследствие отличия коэффициентов термического расширения (к.т.р.) алюминиевой основы пластинчатой частицы и пассивирующей ее поверхностной алюмооксидной пленки. Указанное отличие к.т.р. (не менее, чем в 5 раз в интервале $20^\circ - 600^\circ\text{C}$) приводит к растрескиванию алюмооксидной пленки с образованием алюмооксидных зерен - нановключений, которые в процессе отжига стремятся к сфероидизации, что определяет их округлую форму.

На рисунках 3.4 и 3.5 представлены зависимости плотности прессовок, полученных при давлении 500 МПа (5 тс/см^2), до и после спекания от режимов отжига порошка ПАП-2.

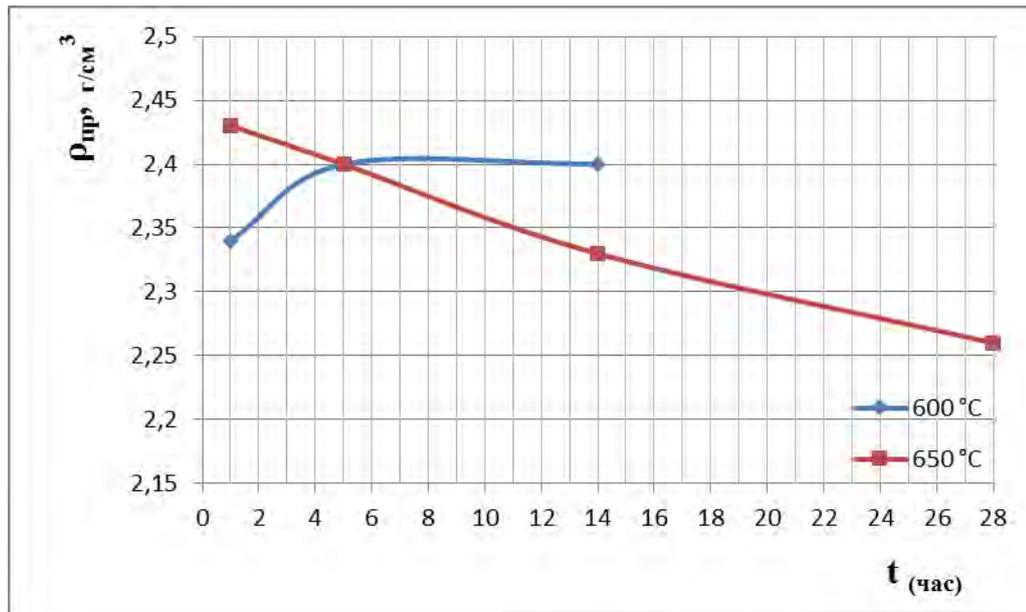


Рисунок 3.4 - Зависимость плотности прессовок (500 МПа) от температуры и времени отжига порошка в вакууме

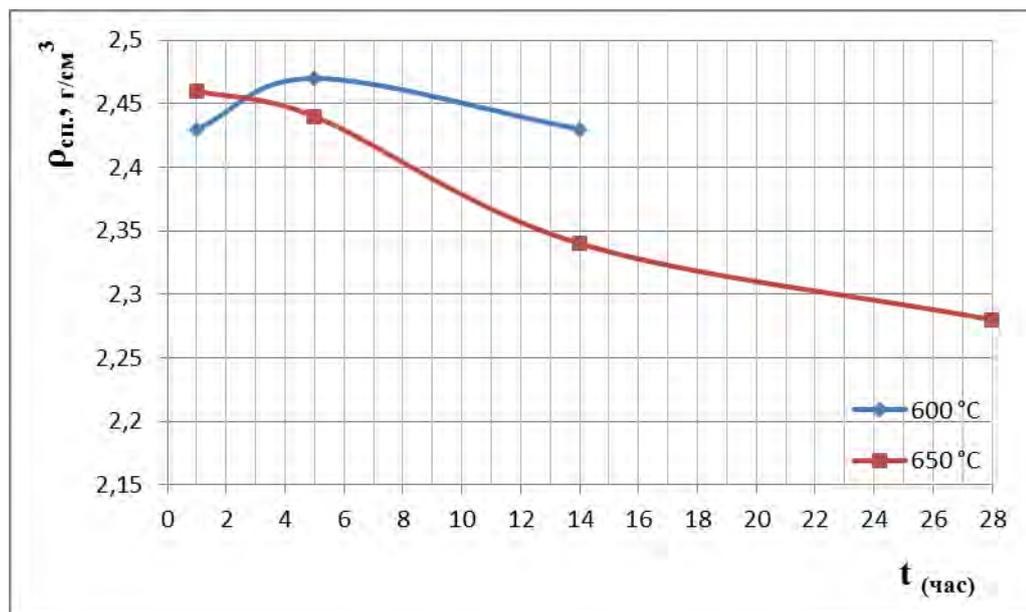


Рисунок 3.5 - Зависимость плотности образцов, спрессованных при 500 МПа и спеченных на воздухе при 600°C, 1 ч, от температуры и времени отжига порошка в вакууме.

Как следует из рисунков и таблицы 3.1, с увеличением температуры и времени вакуумного отжига порошков плотность прессовок и спеченных

образцов из них существенно снижается. Можно предполагать, что это связано с оксидированием порошков после длительного вакуумного отжига за счет остаточного кислорода в печи. (Для подтверждения этого предположения далее в работе выполнен рентгенофазовый анализ.) При этом для всех режимов отжига порошка последующее спекание прессовок на воздухе способствует увеличению плотности материала. Возможность спекания исследуемых порошков на воздухе обеспечивается наличием на них защитной оксидной пленки.

На рисунке 3.6 представлены результаты определения твердости спеченных материалов в зависимости от режимов отжига исходного порошка.

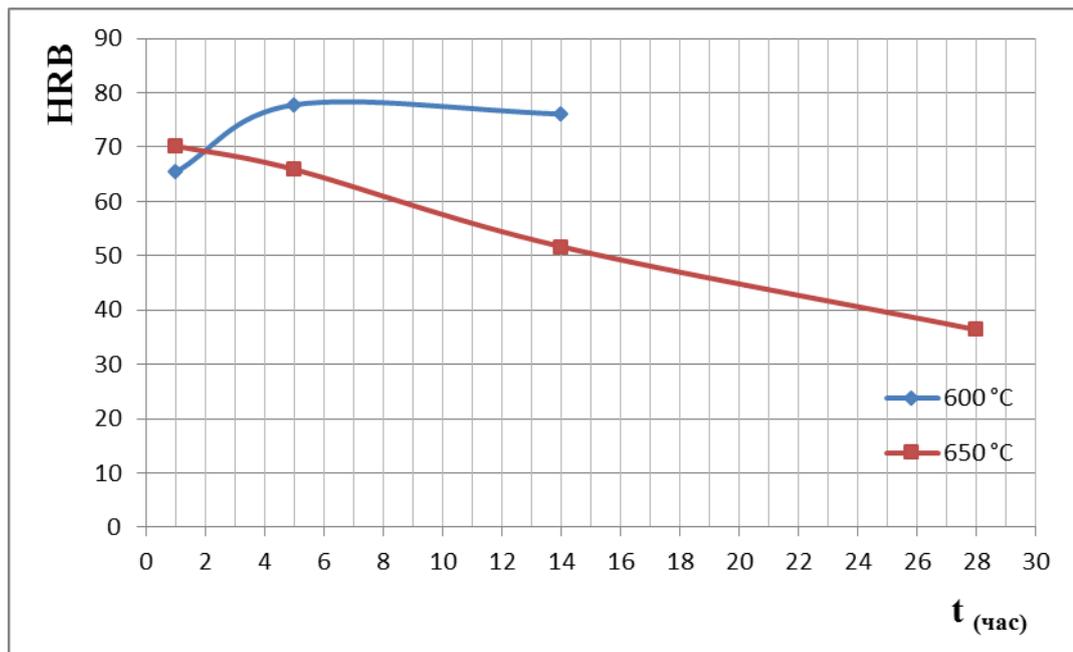


Рисунок 3.6 - Зависимость твердости по Роквеллу (HRB) образцов, спрессованных при 500 МПа и спеченных на воздухе при 600°C, 1 ч, от температуры и времени отжига порошка в вакууме.

Максимальные значения твердости в интервале значений 70 – 80 HRB достигается для порошков, отожженных в вакууме при 650 °С в течение 1 часа и при 600 °С в течение 5 часов. Эти значения твердости превосходят твердость литых алюминиевых сплавов. Так, твердость сплава марки Д16Т достигает всего 60 HRB.

В целом, зависимость твердости от режима отжига повторяет аналогичную зависимость для плотности спеченных образцов. То есть, определяющим для значений твердости является плотность материала.

При оценке прочности при диаметральном сжатии использовали те же образцы, что и при оценке твердости. Полученные результаты представлены на рисунке 3.7.

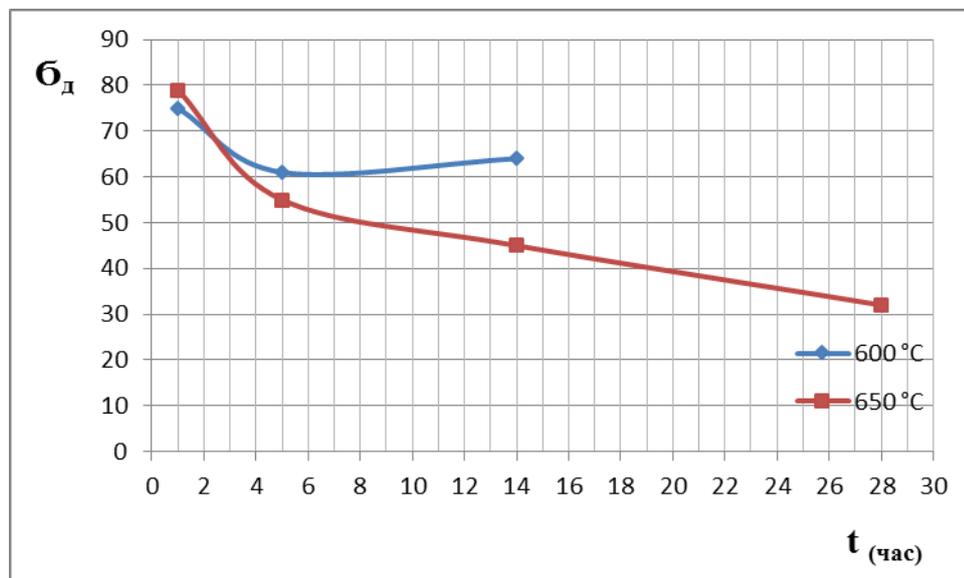


Рисунок 3.7 - Зависимость прочности при диаметральном сжатии образцов, спрессованных при 500 МПа и спеченных на воздухе при 600°С, 1 ч, от температуры и времени отжига порошка в вакууме

Как видно из рисунка, максимальная прочность при диаметральном сжатии достигается при отжиге порошка при температуре при 650 °С в течение 1 часа. Далее наблюдается тенденция к снижению прочности, что, видимо, связано с падением активности порошка при спекании и

увеличением количества оксидной фазы. Все полученные результаты сведены в таблицу 3.1

Таблица 3.1 – Зависимость свойств материала от режимов термообработки

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 + 600 °С, 14 ч
Насыпная плотность, ρ , г/см ³	0,17	0,19	0,23	0,29	0,49	0,46	0,47	0,44
Плотность прессовки, $\rho_{пр}$, г/см ³ , 500 МПа	2,34	2,34	2,40	2,40	2,43	2,40	2,33	2,26
Плотность спеч. образцов, $\rho_{сп.}$, 600°С, 1ч, воздух (P=500МПа)	2,39	2,43	2,47	2,43	2,46	2,44	2,34	2,28
Твердость по Роквеллу, НРВ	57,2	65,4	77,8	76,1	70,2	65,9	51,7	36,4
Прочность* при диаметральном сжатию σ_d , 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).

3.2. Влияние режима последовательного отжига порошка ПАП-2 на воздухе и в вакууме на его прессуемость

Результаты изучения влияния режима отжига порошков на его прессуемость представлены в таблицах 3.2, 3.3, 3.4^п – 3.10^п. Для удобства работы с текстом таблицы 3.4^п – 3.10^п размещены в приложении в конце диссертации. По полученным данным построены зависимости LgP от $Lg\beta$ (уравнения Бальшина) в логарифмических координатах (рисунки 3.8 - 3.16).

При выводе своего уравнения М.Ю.Бальшин сделал ряд допущений. В частности, о том, что контактное напряжение в зоне контакта при прессовании постоянно, а структурная деформация в порошковой заготовке отсутствует. Эти допущения приводят к тому, что уравнение малоприспособно 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. Действительно, на всех указанных графиках отмечается отклонение от прямолинейной зависимости в области малых давлений (до 30 МПа) и повышенных (от 400 МПа). Отклонения продемонстрированы на рисунках 3.8а и 3.9а. Полученные для этих графиков 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 графики, которые представлены на рисунках 3.8б, 3.9б, 3.10 - 3.16. При этом коэффициент корреляции вышел на уровень порядка 0,998.

Таблица 3.2. Результаты исследования процесса уплотнения порошка ПАП-2 в исходном состоянии.

Усилие Н	Давление, Р, тс/см ²	L нул., мм	L, мм	L испр., мм	h, см	ρ бр= m/V	Q=ρбр/ρк	B=1/Q	Lg B	Lg P	X*Y	X2
500	0,05	0,000	0,00	0,00	0,808	1,24	0,459	2,18	0,338	-1,275	-0,431	0,453
1000	0,11	0,030	1,18	1,15	0,693	1,44	0,535	1,87	0,272	-0,973	-0,264	0,074
2000	0,21	0,060	1,96	1,90	0,618	1,62	0,600	1,67	0,222	-0,672	-0,149	0,049
3000	0,32	0,090	2,34	2,25	0,583	1,72	0,636	1,57	0,197	-0,496	-0,098	0,039
4000	0,43	0,120	2,57	2,45	0,563	1,78	0,659	1,52	0,181	-0,371	-0,067	0,033
5000	0,53	0,150	2,74	2,59	0,549	1,82	0,675	1,48	0,170	-0,275	-0,047	0,029
6000	0,64	0,174	2,88	2,71	0,5374	1,86	0,690	1,45	0,161	-0,195	-0,031	0,026
7000	0,74	0,203	3,00	2,80	0,5283	1,89	0,702	1,42	0,154	-0,128	-0,020	0,024
8000	0,85	0,232	3,10	2,87	0,5212	1,92	0,711	1,41	0,148	-0,070	-0,010	0,022
9000	0,96	0,261	3,18	2,92	0,5161	1,94	0,718	1,39	0,144	-0,019	-0,003	0,021
10000	1,06	0,280	3,25	2,97	0,511	1,96	0,726	1,38	0,139	0,027	0,004	0,019
12000	1,28	0,320	3,40	3,08	0,5	2,00	0,742	1,35	0,130	0,106	0,014	0,017
14000	1,49	0,373	3,52	3,15	0,4933	2,03	0,752	1,33	0,124	0,173	0,021	0,015
16000	1,70	0,395	3,62	3,23	0,4855	2,06	0,764	1,31	0,117	0,231	0,027	0,014
18000	1,91	0,444	3,72	3,28	0,4804	2,08	0,772	1,30	0,113	0,282	0,032	0,013
20000	2,13	0,480	3,80	3,32	0,476	2,10	0,779	1,28	0,109	0,328	0,036	0,012
24000	2,55	0,571	3,96	3,39	0,4691	2,13	0,790	1,27	0,102	0,407	0,042	0,010
28000	2,98	0,652	4,08	3,43	0,4652	2,15	0,797	1,25	0,099	0,474	0,047	0,010
32000	3,40	0,690	4,20	3,51	0,457	2,19	0,811	1,23	0,091	0,532	0,048	0,008
36000	3,83	0,775	4,31	3,54	0,4545	2,20	0,816	1,23	0,088	0,583	0,052	0,008
40000	4,25	0,890	4,42	3,53	0,455	2,20	0,815	1,23	0,089	0,629	0,056	0,008
44000	4,68	0,980	4,52	3,54	0,454	2,20	0,817	1,22	0,088	0,670	0,059	0,008
48000	5,10	1,070	4,62	3,55	0,453	2,21	0,818	1,22	0,087	0,708	0,062	0,008

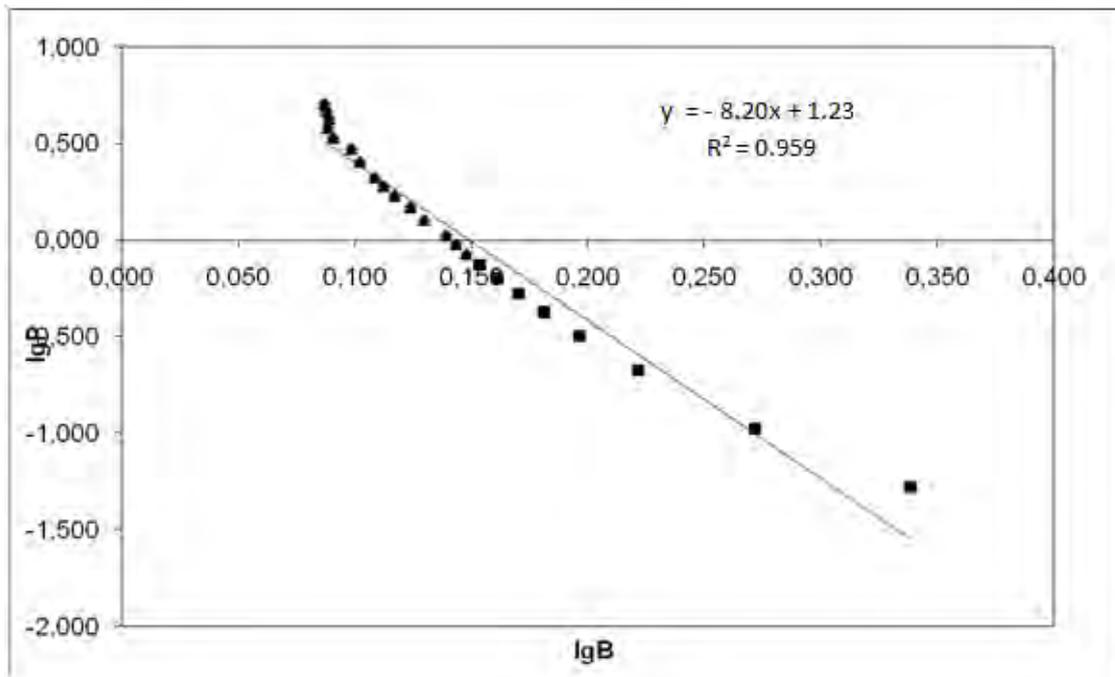


Рисунок 3.8а - Исходная зависимость относительного объема прессовки из исходного порошка, от давления прессования в логарифмических координатах.

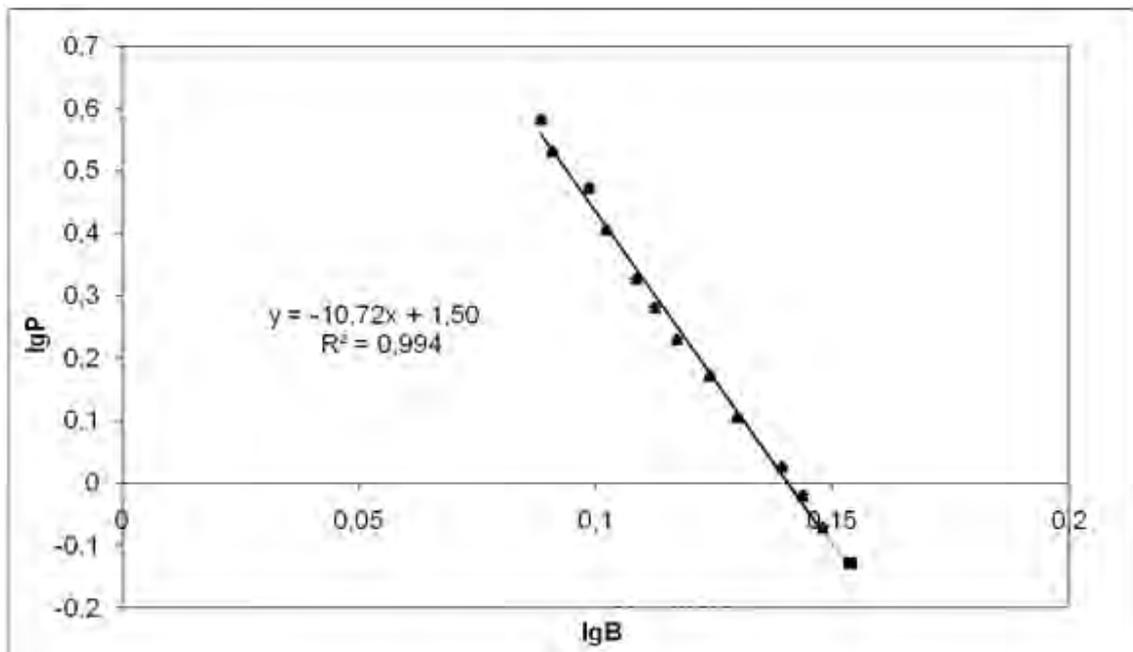


Рисунок 3.8б - Скорректированная зависимость относительного объема прессовки из исходного порошка от давления прессования в логарифмических координатах

Таблица 3.3. Результаты исследования процесса уплотнения порошка ПАП-2, отожженного при 350°C на воздухе .

Усилие Н	Давление, Р, тс/см ²	L нул., мм	L, мм	L испр., мм	h, см	Р бр= m/V	Q=рбр/рк	B=1/Q	Lg B	Lg P	X*Y	X2
500	0,05	0,000	0,00	0,00	1,279	0,78	0,289	3,46	0,540	-1,275	-0,688	0,831
1000	0,11	0,030	2,40	2,37	1,042	0,96	0,354	2,82	0,451	-0,973	-0,439	0,203
2000	0,21	0,060	4,29	4,23	0,856	1,16	0,431	2,32	0,365	-0,672	-0,246	0,133
3000	0,32	0,090	5,22	5,13	0,766	1,30	0,482	2,07	0,317	-0,496	-0,157	0,100
4000	0,43	0,120	5,80	5,68	0,711	1,40	0,519	1,93	0,285	-0,371	-0,106	0,081
5000	0,53	0,150	6,23	6,08	0,671	1,49	0,550	1,82	0,259	-0,275	-0,071	0,067
6000	0,64	0,174	6,55	6,38	0,6414	1,55	0,576	1,74	0,240	-0,195	-0,047	0,058
7000	0,74	0,203	6,82	6,62	0,6173	1,61	0,598	1,67	0,223	-0,128	-0,029	0,050
8000	0,85	0,232	7,04	6,81	0,5982	1,67	0,617	1,62	0,210	-0,070	-0,015	0,044
9000	0,96	0,261	7,23	6,97	0,5821	1,71	0,634	1,58	0,198	-0,019	-0,004	0,039
10000	1,06	0,280	7,39	7,11	0,568	1,76	0,650	1,54	0,187	0,027	0,005	0,035
12000	1,28	0,320	7,66	7,34	0,545	1,83	0,677	1,48	0,169	0,106	0,018	0,029
14000	1,49	0,373	7,89	7,52	0,5273	1,89	0,700	1,43	0,155	0,173	0,027	0,024
16000	1,70	0,395	8,08	7,69	0,5105	1,95	0,723	1,38	0,141	0,231	0,032	0,020
18000	1,91	0,444	8,25	7,81	0,4984	2,00	0,741	1,35	0,130	0,282	0,037	0,017
20000	2,13	0,480	8,39	7,91	0,488	2,04	0,757	1,32	0,121	0,328	0,040	0,015
24000	2,55	0,571	8,64	8,07	0,4721	2,11	0,782	1,28	0,107	0,407	0,043	0,011
28000	2,98	0,652	8,86	8,21	0,4582	2,18	0,806	1,24	0,094	0,474	0,044	0,009
32000	3,40	0,690	9,04	8,35	0,444	2,25	0,832	1,20	0,080	0,532	0,043	0,006
36000	3,83	0,775	9,20	8,43	0,4365	2,28	0,846	1,18	0,073	0,583	0,042	0,005
40000	4,25	0,890	9,35	8,46	0,433	2,30	0,853	1,17	0,069	0,629	0,044	0,005
44000	4,68	0,980	9,49	8,51	0,428	2,33	0,863	1,16	0,064	0,670	0,043	0,004
48000	5,10	1,070	9,62	8,55	0,424	2,35	0,871	1,15	0,060	0,708	0,043	0,004

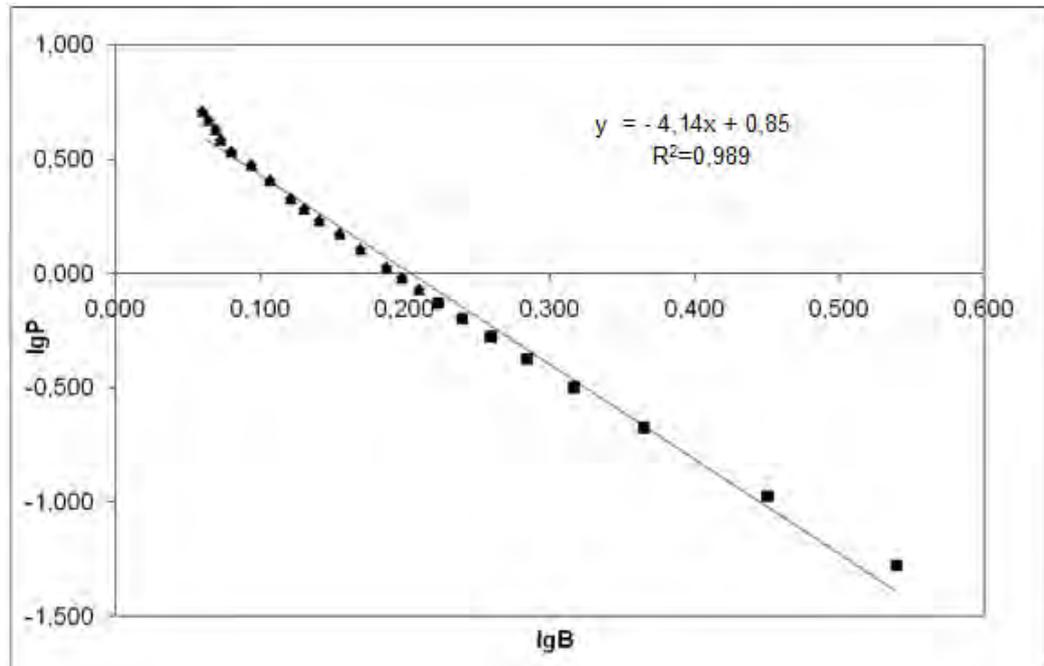


Рисунок 3.9а - Исходная зависимость относительного объема прессовки из порошка, отожженного при 350°С на воздухе, от давления прессования в логарифмических координатах.

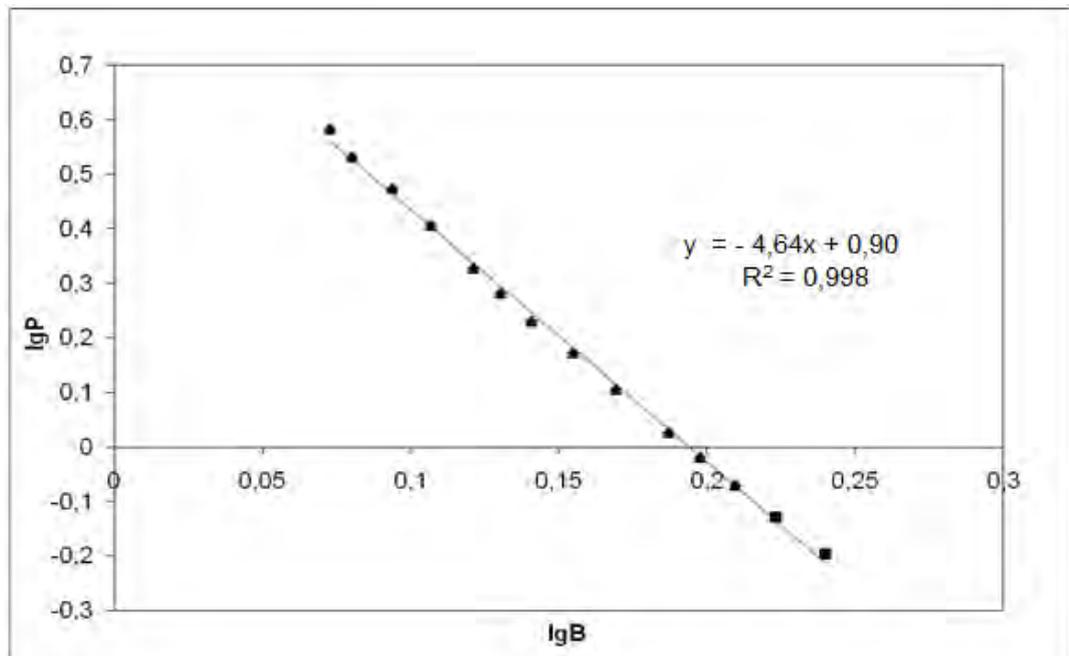


Рисунок 3.9б - Скорректированная зависимость относительного объема прессовки из порошка, отожженного при 350°С на воздухе, от давления прессования в логарифмических координатах.

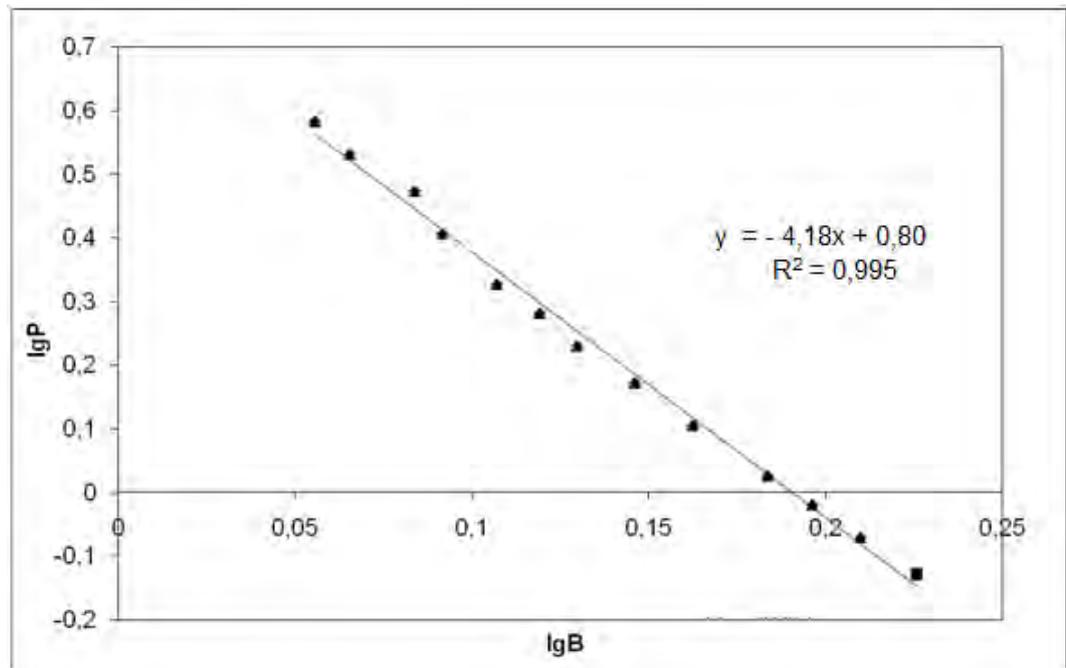


Рисунок 3.10 - Скорректированная зависимость относительного объема прессовки из порошка, отожженного 1 час при 600°C в вакууме, от давления прессования в логарифмических координатах

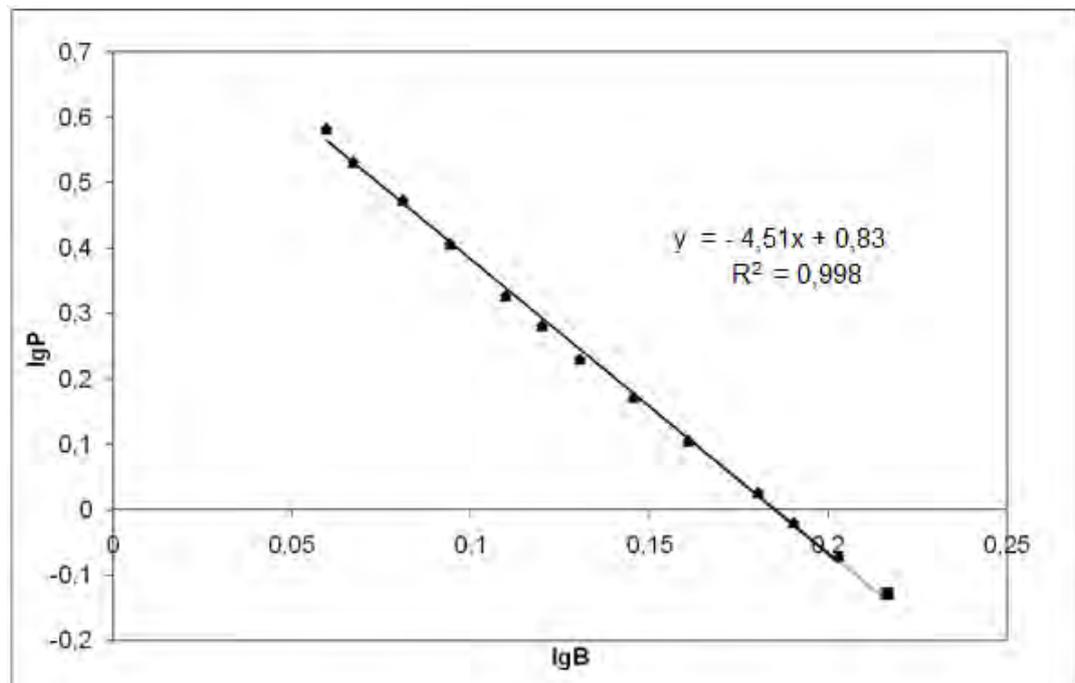


Рисунок 3.11 - Скорректированная зависимость относительного объема прессовки из порошка, отожженного 5 час при 600°C в вакууме, от давления прессования в логарифмических координатах

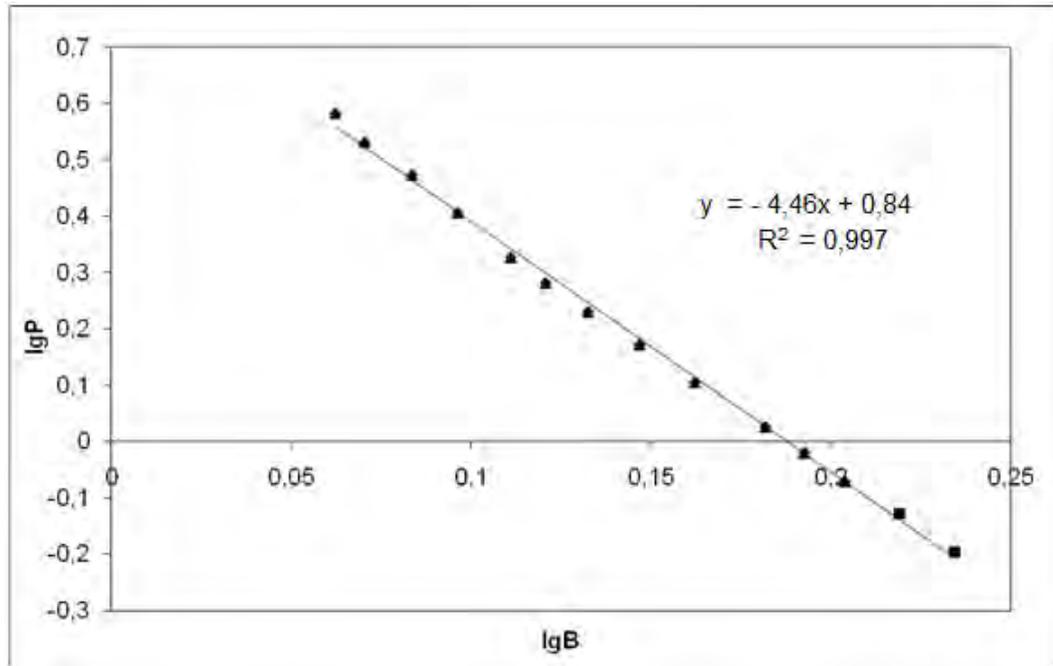


Рисунок 3.12 - Скорректированная зависимость относительного объема прессовки из порошка ,отожженного 14 ч при 600°C в вакууме, от давления прессования в логарифмических координатах.

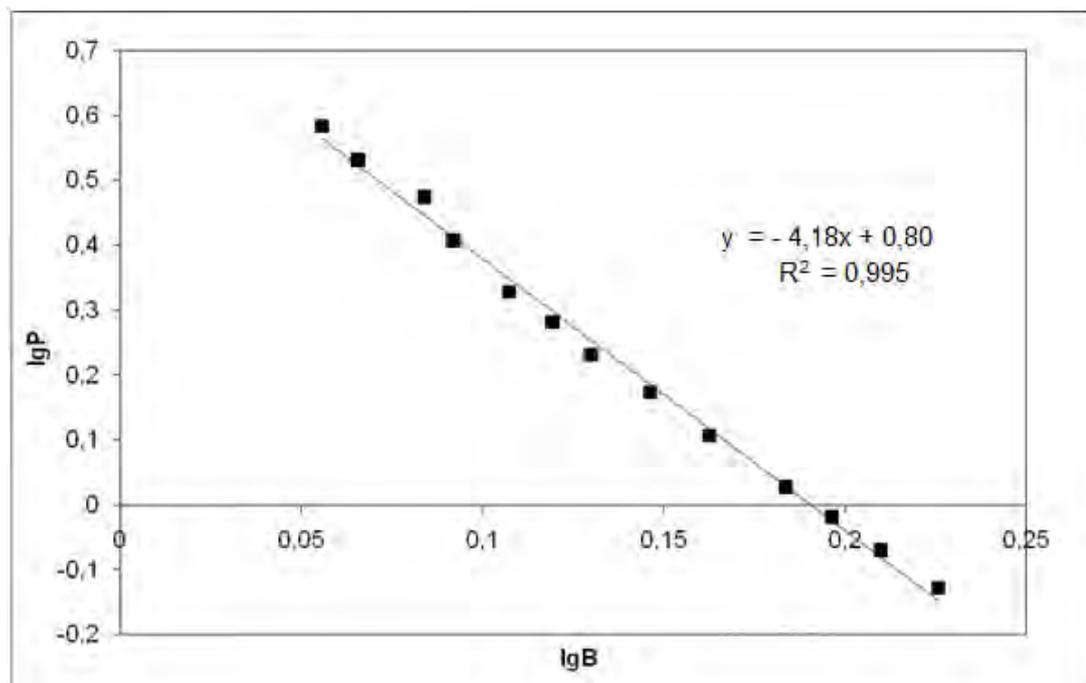


Рисунок 3.13 - Скорректированная зависимость относительного объема прессовки из порошка, отожженного 1 ч при 650°C в вакууме, от давления прессования в логарифмических координатах.

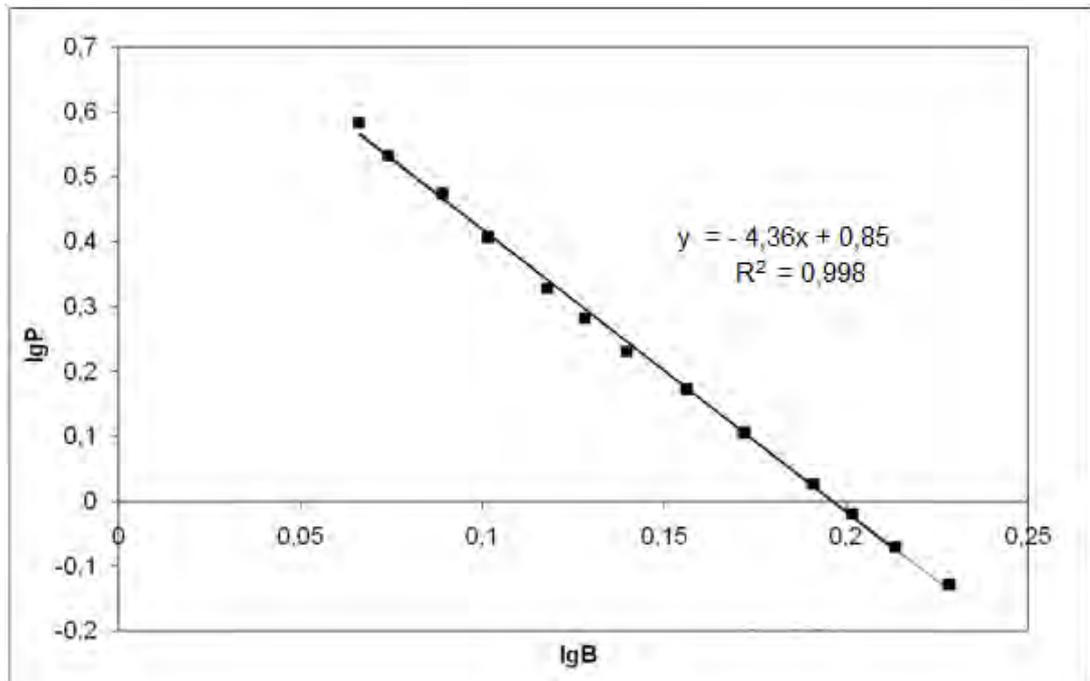


Рисунок 3.14 - Скорректированная зависимость относительного объема прессовки из порошка, отожженного 5 ч при 650°C в вакууме, от давления прессования в логарифмических координатах.

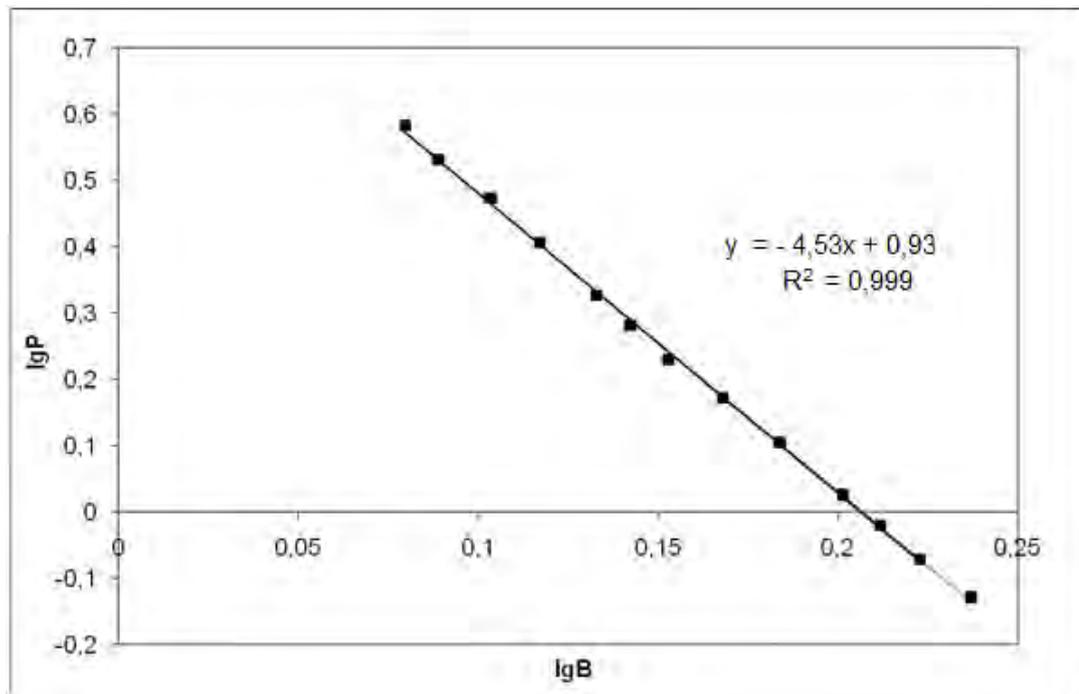


Рисунок 3.15 - Скорректированная зависимость относительного объема прессовки из порошка, отожженного 14 ч при 650°C в вакууме, от давления прессования в логарифмических координатах.

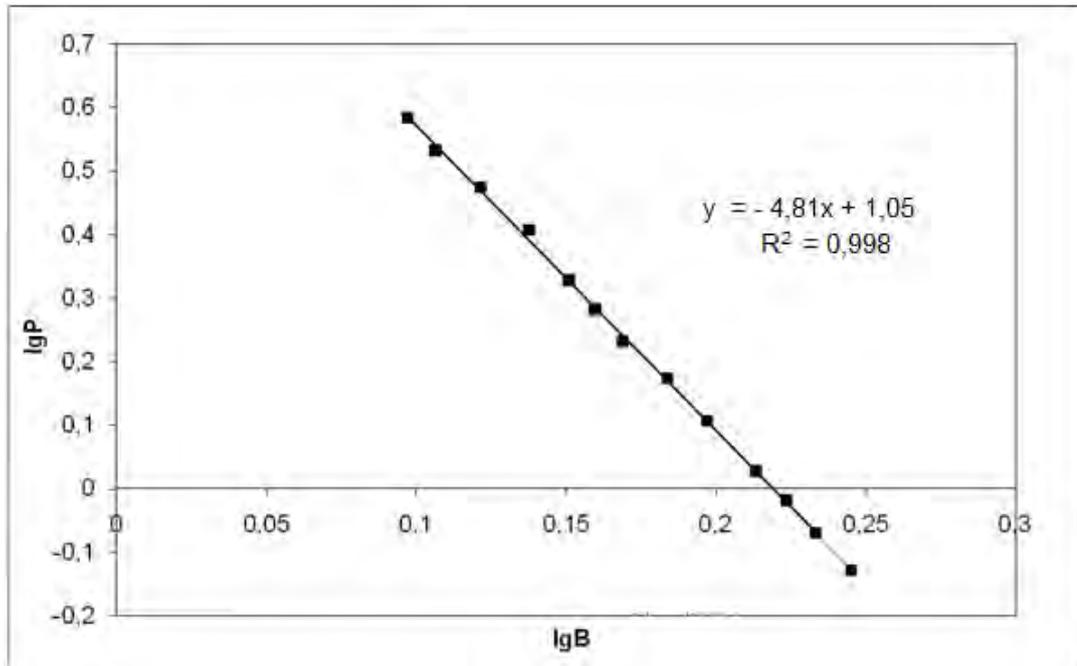


Рисунок 3.16 - Скорректированная зависимость относительного объема прессовки из порошка, отожженного 14 ч при 600°C и 14 ч при 650°C в вакууме, от давления прессования в логарифмических координатах.

Полученные параметры уравнений Бальшина в зависимости от режимов сведены в таблицу 3.4.

Таблица 3.4 – Параметры уравнения Бальшина

Режим	m	lgP _{max}	P _{max} , 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

На рисунке 3.17 представлены зависимости параметра $\lg P_{\max}$ уравнения Бальшина от температуры и времени отжига исходного порошка. Как следует из рисунка 3.17, с увеличением времени вакуумного отжига параметр $\lg P_{\max}$, 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 $\lg P_{\max}$ 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 ($\lg P_{\max} = 1,5$, $P_{\max} = 3200$ МПа).

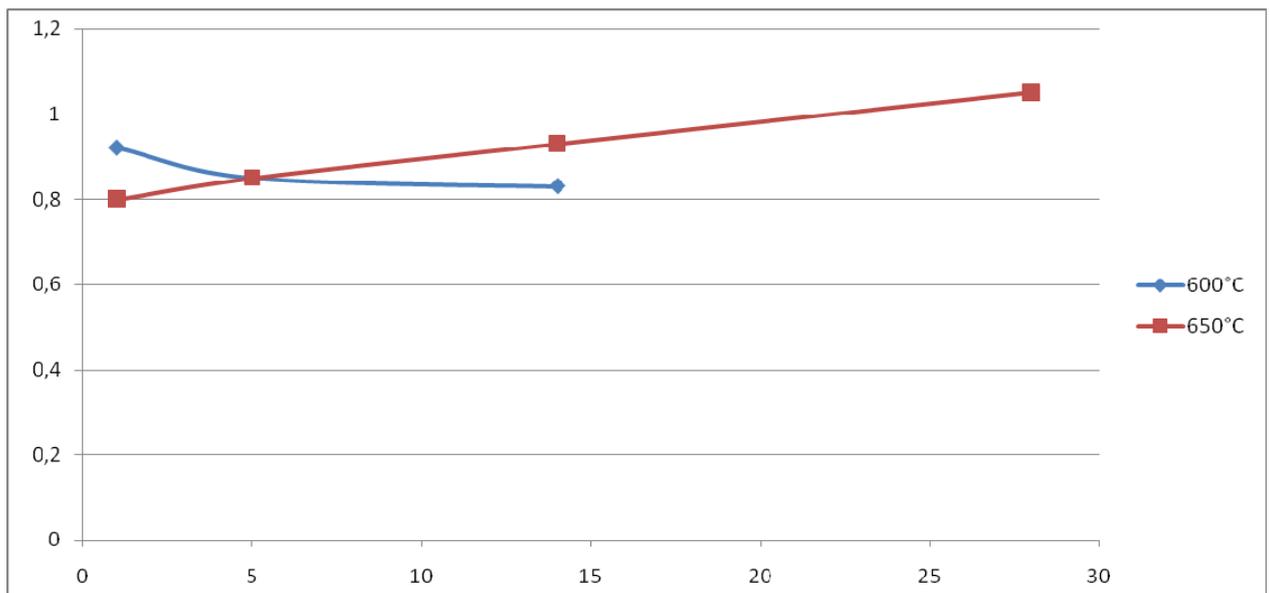


Рисунок 3.17 Зависимость параметра $\lg P_{\max}$ уравнения Бальшина от температуры и времени отжига исходного порошка

Это связано с тем, что порошок получается методом размола и в исходном состоянии является сильно нагартованным. Отжиг на воздухе при $350\text{ }^{\circ}\text{C}$ снимает наклеп в материале и $\lg P_{\max}$ падает до значений порядка 0,9, чему соответствует $P_{\max}=800$ МПа. Как следует из рисунка 3.17 и таблицы 3.4 на том же уровне остается значение параметра $\lg P_{\max}$ и после отжига в вакууме в течение 1 часа при $600\text{ }^{\circ}\text{C}$. Увеличение выдержки отжига при этой температуре до 5 и 14 часов способствует дополнительному смягчению материала до значения $600\text{ }^{\circ}\text{C}$. = 0,83. Возможно, это смягчение обусловлено процессом рекристаллизации в частицах порошка при длительных выдержках.

Иная картина наблюдается при температуре отжига $650\text{ }^{\circ}\text{C}$. Уже при часовой выдержке реализуется минимальное значение $\lg P_{\max}$ 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 $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ параметр $\lg P_{\max}$ 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 $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ такие процессы не выявляются в силу большей защитной способности оксидной пленки.

Следует отметить, что ранее полученные зависимости плотности прессовок от режимов вакуумного отжига (3.1.1.) находятся в строгом соответствии с параметрами $\lg P_{\max}$ для использованных порошков. С ростом прочностной характеристики порошка ($\lg P_{\max}$) плотность прессовок уменьшается (кривые для $650\text{ }^{\circ}\text{C}$), а при снижении увеличивается (кривые для $600\text{ }^{\circ}\text{C}$).

3.3. Результаты рентгенофазового анализа

Для подтверждения ранее сделанных предположений о накоплении оксидной фазы при отжиге выполнен рентгенофазовый анализ полученных порошков.

Результаты представлены на рисунках 3.18-3.22.

Проба №1: Порошок алюминия марки ПАП-2, подвергнутый отжигу на воздухе при 350°C в течение 4 часов

Фазовый состав:

1) Al

Кубическая кристаллическая решетка,
пространственная группа Fm-3m (225),
параметры кристаллической решетки из базы данных (card 01-089-2837):
a=4.056Å; b=4.056Å; c=4.056Å;
 $\alpha=90^\circ$; $\beta=90^\circ$; $\gamma=90^\circ$.

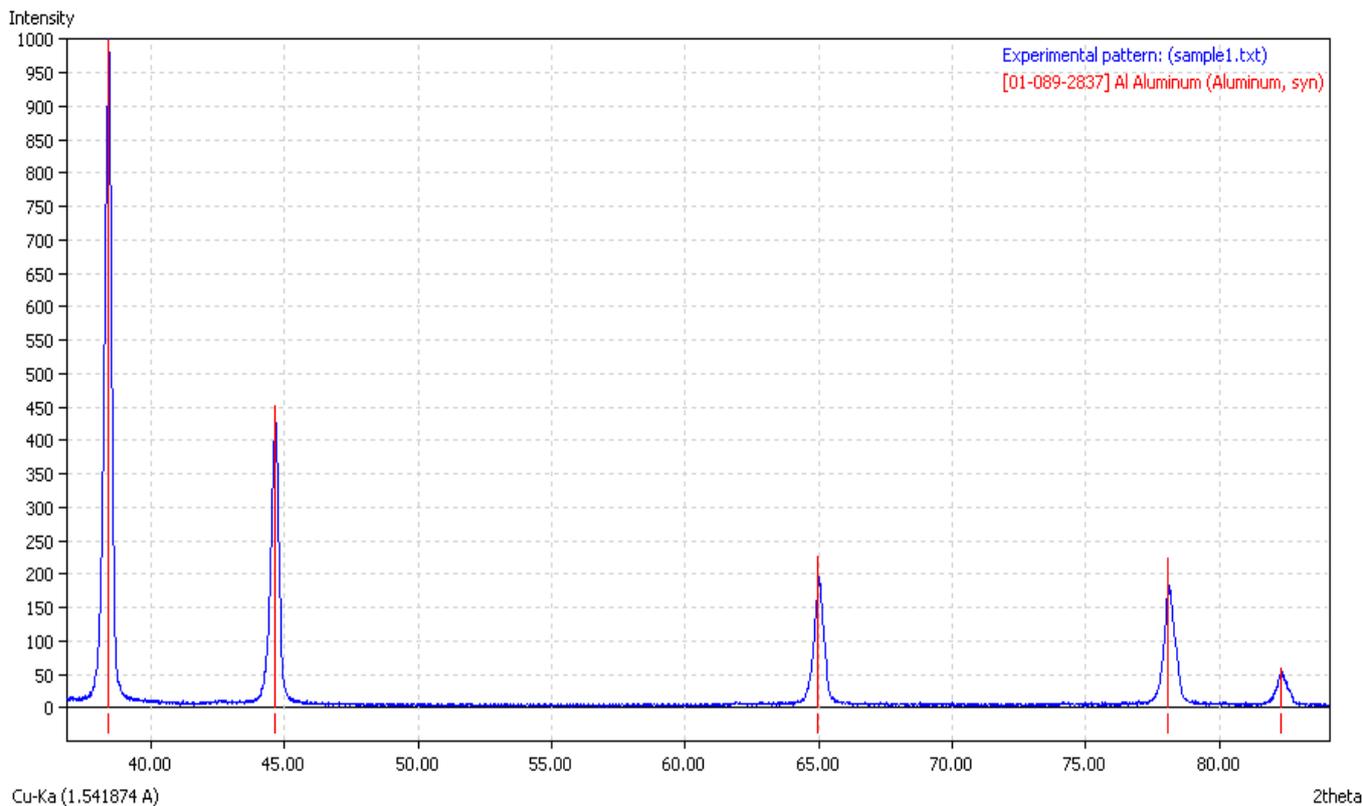


Рисунок 3.18 Дифрактограмма пробы №1 с наложенной штрих-диаграммой Al из базы данных PDF-2.

Проба №2: Порошок пробы №1, подвергнутый отжигу в вакууме при 650°C в течение 1 часа

Фазовый состав:

1) Al

Кубическая кристаллическая решетка,
пространственная группа Fm-3m (225),
параметры кристаллической решетки из базы данных (card 01-089-2837):
a=4.056Å; b=4.056Å; c=4.056Å;
 $\alpha=90^\circ$; $\beta=90^\circ$; $\gamma=90^\circ$.

Содержание фазы в образце **96,2±3,0% (вес)**.

2) Al_{2.144}O_{3.2} - eta-Al₂O₃

Кубическая кристаллическая решетка,
пространственная группа Fd-3m (227),
параметры кристаллической решетки из базы данных (card 01-079-1557):
a=7.914Å; b=7.914Å; c=7.914Å;
 $\alpha=90^\circ$; $\beta=90^\circ$; $\gamma=90^\circ$.

Содержание фазы в образце **3,8±1,5% (вес)**.

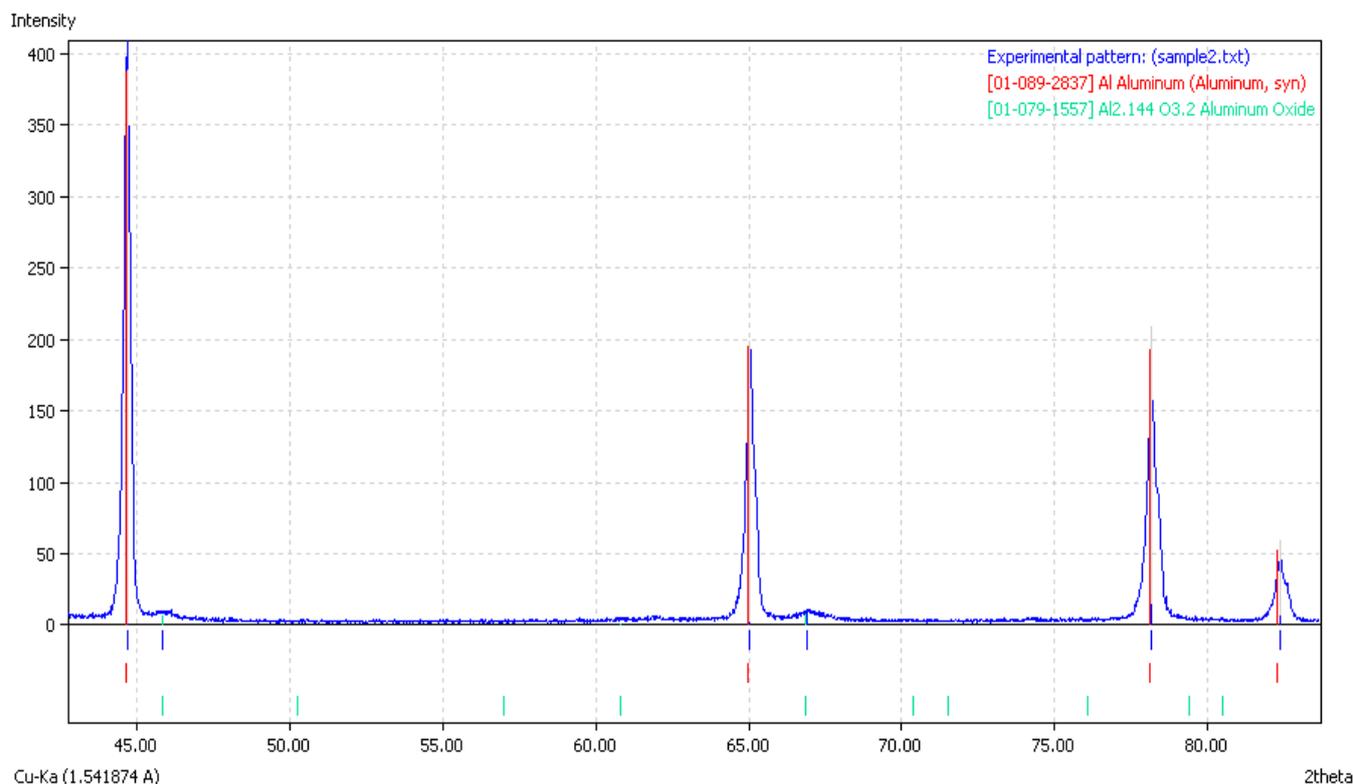


Рисунок 3.19. Дифрактограмма пробы №2 с наложенными штрих-диаграммами из базы данных PDF-2.

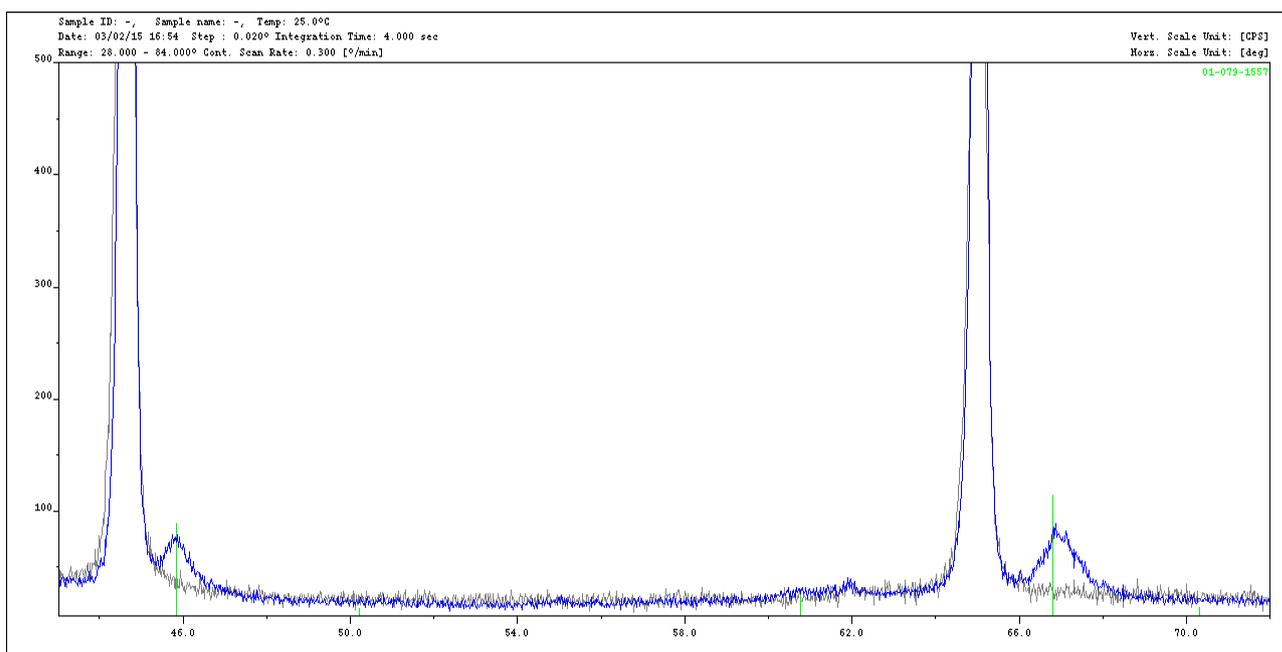


Рисунок 3.20 Сравнительная дифрактограмма пробы №2 (синяя кривая) и пробы №1 (серая кривая) с наложенной штрих-диаграммой $\text{Al}_{2.144}\text{O}_{3.2}$

Проба №3: Порошок пробы №1, подвергнутый отжигу в вакууме при 650°C в течение 14 часов

Фазовый состав:

1) Al

Кубическая кристаллическая решетка,
пространственная группа Fm-3m (225),
параметры кристаллической решетки из базы данных (card 01-089-2837):
 $a=4.056\text{Å}$; $b=4.056\text{Å}$; $c=4.056\text{Å}$;
 $\alpha=90^\circ$; $\beta=90^\circ$; $\gamma=90^\circ$.

Содержание фазы в образце **$94,7\pm 3,0\%$ (вес).**

2) $\text{Al}_{2.144}\text{O}_{3.2}$ - $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$

Кубическая кристаллическая решетка,
пространственная группа Fd-3m (227),
параметры кристаллической решетки из базы данных (card 01-079-1557):
 $a=7.914\text{Å}$; $b=7.914\text{Å}$; $c=7.914\text{Å}$;
 $\alpha=90^\circ$; $\beta=90^\circ$; $\gamma=90^\circ$.

Содержание фазы в образце **$5,3\pm 1,5\%$ (вес).**

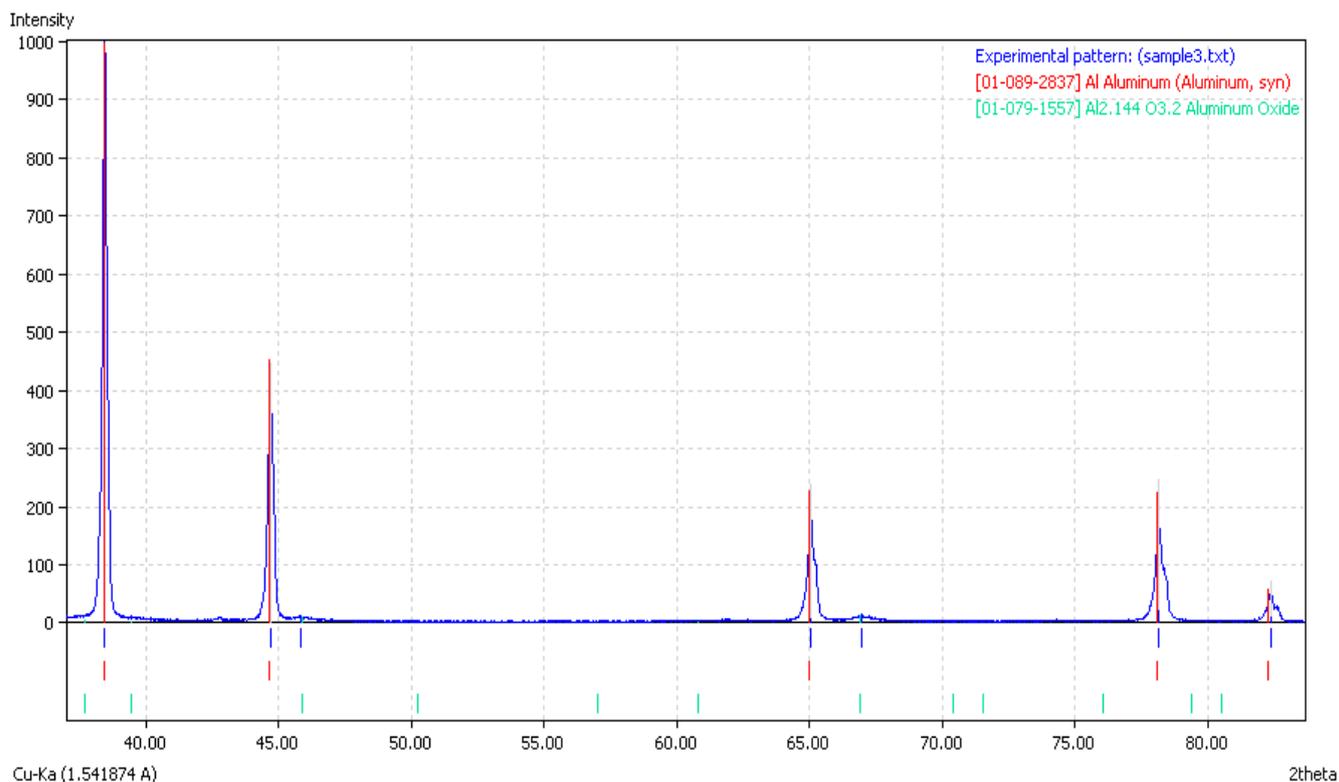


Рисунок 3.21. Дифрактограмма пробы №3 с наложенными штрих-диаграммами из базы данных PDF-2.

Проба №4: Порошок пробы №1, подвергнутый отжигу в вакууме при 600°C в течение 14 часов + при 650°C в течение 14 часов

Фазовый состав:

1) Al

Кубическая кристаллическая решетка,
пространственная группа Fm-3m (225),
параметры кристаллической решетки из базы данных (card 01-089-2837):
a=4.056Å; b=4.056Å; c=4.056Å;
 $\alpha=90^\circ$; $\beta=90^\circ$; $\gamma=90^\circ$.

Содержание фазы в образце **93,7±3,0% (вес)**.

2) Al_{2.144}O_{3.2} - eta-Al₂O₃

Кубическая кристаллическая решетка,
пространственная группа Fd-3m (227),
параметры кристаллической решетки из базы данных (card 01-079-1557):
a=7.914Å; b=7.914Å; c=7.914Å;
 $\alpha=90^\circ$; $\beta=90^\circ$; $\gamma=90^\circ$.

Содержание фазы в образце **6,3±1,5% (вес)**.

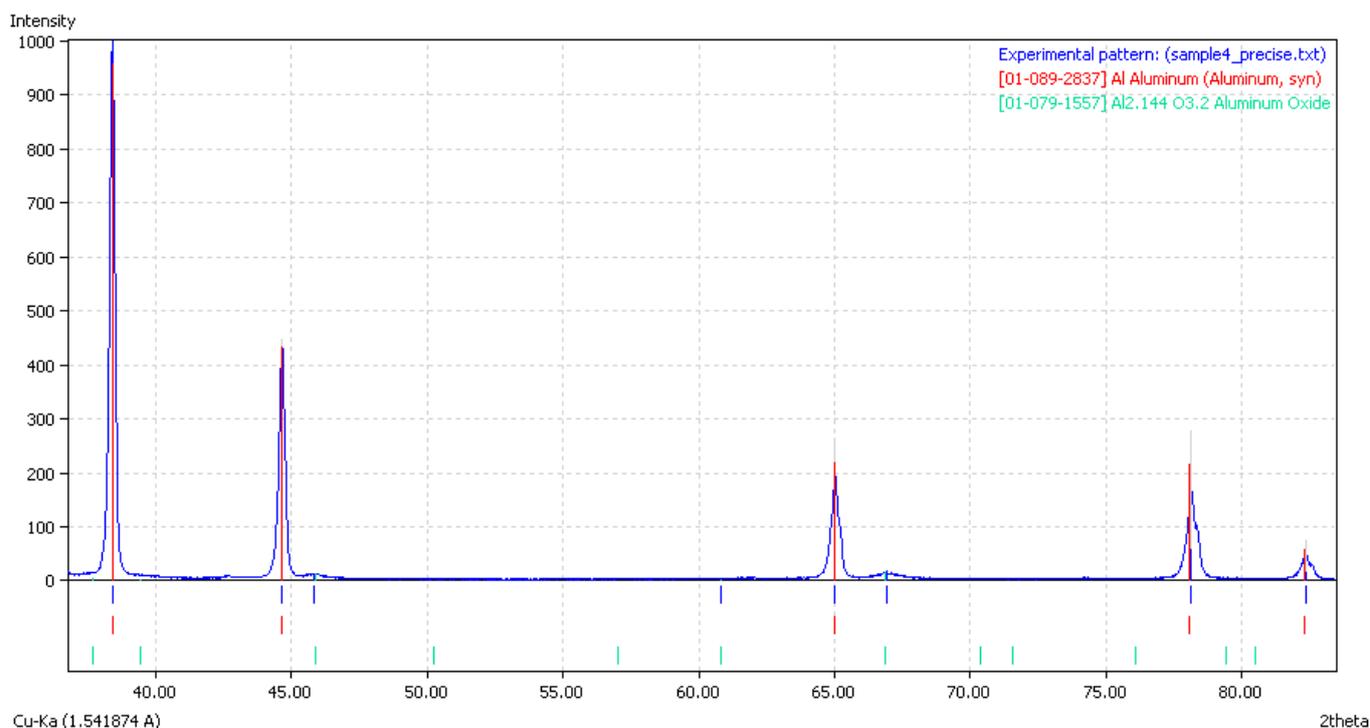


Рисунок 3.22. Дифрактограмма пробы №4 с наложенными штрих-диаграммами из базы данных PDF-2.

Как видно из результатов рентгенофазового анализа (рисунок 3.18), оксиды алюминия не обнаруживаются в порошке алюминиевой пудры при его отжиге на воздухе при 350 °С. Известно, что оксидная пленка всегда присутствует на поверхности алюминия. Ее «необнаружение», видимо, связано с тем, что до температур порядка 600-650 °С она является аморфной и не обнаруживается рентгеноструктурным анализом.

После отжига в течение 1 часа при температуре 650 °С оксидная фаза уже фиксируется в количестве порядка 4% (рисунок 3.19) и достигает соответственно 5 и 6% соответственно при выдержке 14 и 28 часов (рисунки 3.21, 3.22).

Таким образом, можно считать доказанным связь упрочнения порошков алюминия при вакуумной обработке при температуре 650 °С 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 650 °С 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 трехточечном изгибе. Результаты испытаний представлены в таблице 3.5.

Таблица 3.5 Зависимость плотности и прочности образцов от режима спекания *.

Свойства	Режим спекания							
	Воздух, 1 ч				Вакуум, 1 ч			
	500°C	550°C	600°C	650°C	500°C	550°C	600°C	650°C
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 650 °С, 1 ч, давление прессования 700 МПа

Как следует из таблицы, наибольшая прочность материала (300-320 МПа) достигается при спекании при температуре спекания 600 °С, 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

4.1. Оценка факторов, влияющих на прочность спеченного материала из порошка марки ПАП-2

Рассмотренный выше вариант подготовки порошка к прессованию обеспечил повышение его насыпной плотности и хорошую формуемость. Однако отжиг исходного порошка ПАП-2 на воздухе является длительной операцией, а прочностные свойства материала, полученного из него после дополнительного вакуумного отжига, уступают материалу, спеченному без предварительной обработки исходного порошка на воздухе. Это вероятно связано с увеличением количества оксидной фазы при отжиге на воздухе. Поэтому, в настоящее время в лаборатории порошковой металлургии кафедры МиТОМ МАИ при работе с алюминиевым порошком марки ПАП-2 преимущественно используется экспериментальная технологическая схема, представленная в главе 2. По этой схеме исходный порошок смешивается с бензином марки «НЕФРАС» в равных по весу количествах. В результате перемешивания образуется пластичная масса с объемом значительно меньше, чем объём исходной пудры. Пластичная масса легко протирается через сито (рисунок 4.1), образуя гранулы (рисунок 4.2).



Рисунок 4.1 – Процесс образования гранул путем протирки влажной массы через сито



Рисунок 4.2 – Вид гранул в составе сухой шихты

Хотя насыпная плотность получаемого гранулированного порошка увеличивается несущественно, порошок значительно меньше «пылит», чем исходный. Но гранулирование бензином не устраняет расслоение при первом прессовании, которое осуществляется при давлении 300 МПа (рисунок 4.3), а также прилипание пуансонов пресс-формы к поверхности прессовки. Таким образом, качество формовки не высокое. Такое явление происходит и при использовании исходного порошка (без введения бензина).

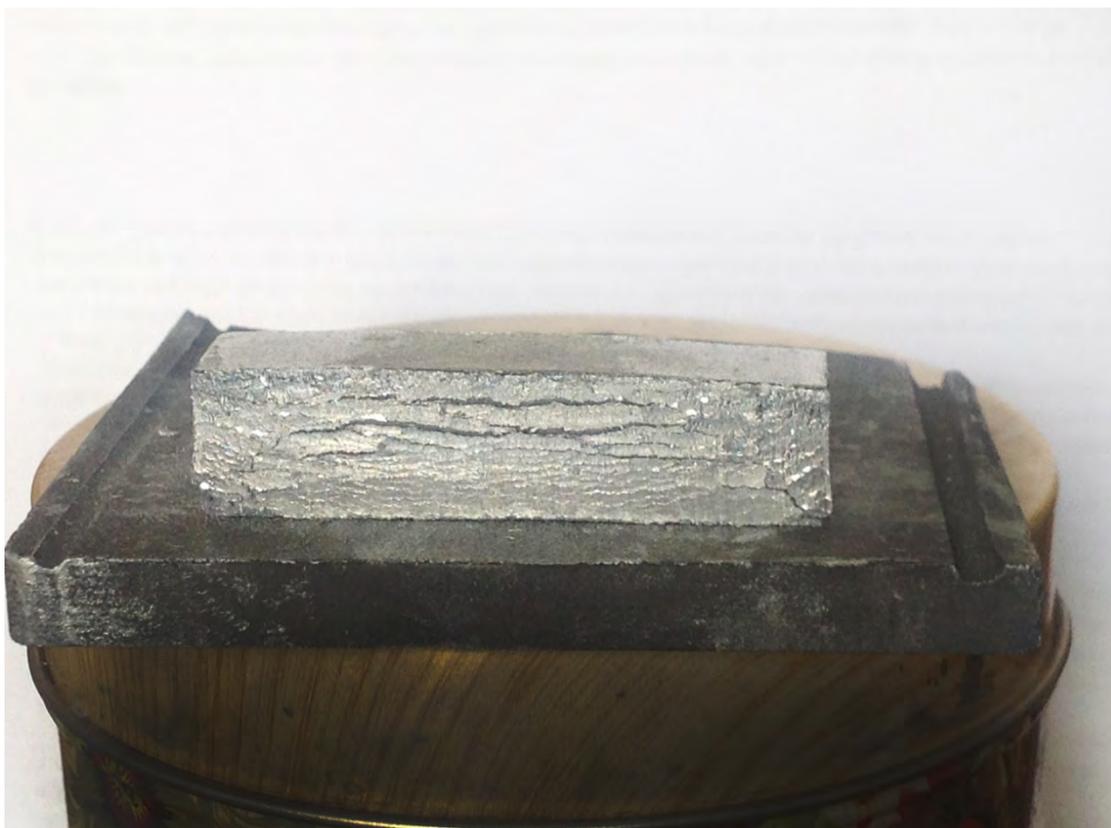


Рисунок 4.3 – Образец с расслойными трещинами, полученный при первом прессовании 300 МПа

На последующих этапах после отжига стеарина в вакууме при 630°C в течение 1 часа, допрессовки при 700 МПа и спекании при 650°C эти дефекты устраняются (рисунок 4.4) и реализуются свойства, представленные на рисунках 4.5, 4.6 (прочность при изгибе и ударная вязкость). В качестве оптимального времени спекания принимается 1 час, при котором обеспечивается достаточно высокий уровень обеих характеристик, значительно превышающие прочность материала, полученного из отожженного на воздухе порошка в 3.3.



Рисунок 4.4 - Образец, полученный после отжига стеарина и последующей допрессовки

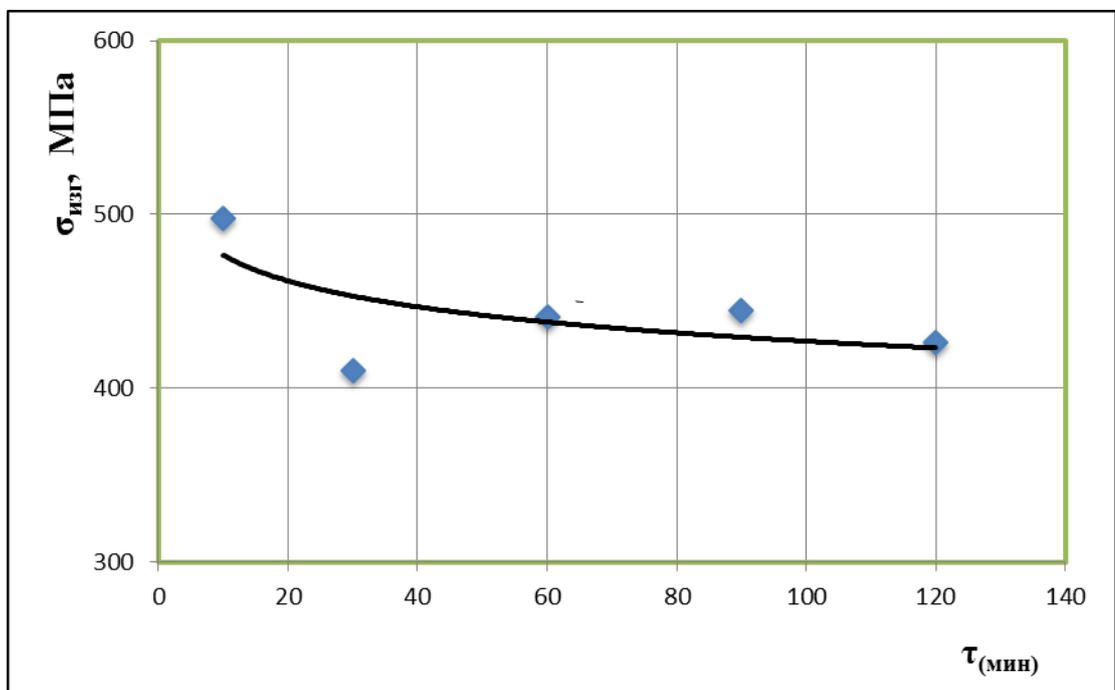


Рисунок 4.5 - Зависимость предела прочности при изгибе от времени изотермической выдержки при спекании (650 °С, вакуум).

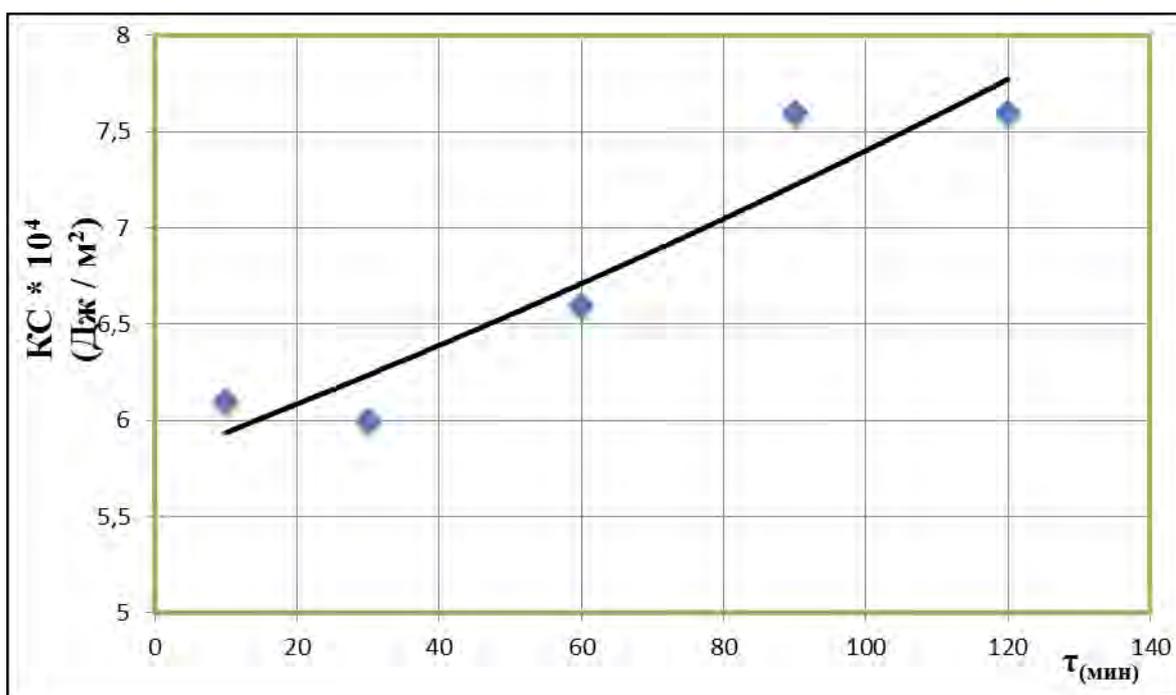


Рисунок 4.6 - Зависимость прочности при ударном изгибе (КС) от времени изотермической выдержки при спекании (650 °С, вакуум)

Однако расслоение, имевшее место при первом прессовании, может наследоваться в конечном материале, что не позволяет в полном объеме реализовать возможности разрабатываемого материала.

В связи с этим для устранения расслоения при прессовании при условии сохранения достигнутого уровня прочностных свойств в работе предложено использовать частичный отжиг стеарина в вакууме из засыпки исходного порошка или прессовок с последующей их растиркой. Исключение отжига на воздухе предполагает наличие в порошке перед прессованием меньшего содержания оксидной фазы, а, следовательно, его большей пластичности и формуемости.

Но прежде, чем приступить к изучению влияния промежуточной обработки в вакууме исходного порошка ПАП-2 на прочностные свойства спеченного материала в работе выполнена статистическая обработка результатов испытания образцов на прочность, полученных по экспериментальной технологической схеме с использованием бензина, в дальнейшем называемой основной схемой (вариант 2). Был приготовлен

«свежий» гранулированный порошок из исходной пудры ПАП-2. Для сравнения использованы также гранулированный порошок, хранившийся в течение года (Таблица 4.1).

Рассматриваемые спеченные материалы относятся к классу алюмоматричных нанослоистых дисперсно-упрочненных композитов. Наноразмерные включения являются термодинамически неравновесными объектами, склонными со временем к изменению морфологии, в частности, к сфероидизации и укрупнению. Изменение свойств со временем «вылёживания» алюминиевых дисперсно-упрочненных сплавов в системе Al-Mg-Si отмечалось в работе [105]. Поэтому в данной работе также выполнено сопоставление прочности при изгибе для свежеспеченных образцов и образцов, хранившихся в течение 2-х лет (Таблица 4.2).

Таблица 4.1 – Прочность образцов при 3-х точечном изгибе, полученных из свежеприготовленных гранул и гранул годичной давности

Параметры получения	№ образца	ρ , гр/см ³	Прочность при изгибе $\sigma_{изг}$, МПа
1-е прессование, 300 МПа; отжиг стеарина при 630 °С, 1 час в вакууме;	1	2,64	380
	2	2,61	375
	3	2,63	382
	4	2,64	434
2-е прессование, 700 МПа; Спекание - 650 °С, 1 час в вакууме.	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 .			

Различия в прочности от срока хранения гранул до прессования выявлены не были и поэтому результаты были объединены.

Значения прочности имеют заметный разброс. Это может быть связано как с наследованием дефектов расслоения, так и снижением прочности со временем хранения готового материала.

В таблице 4.2 представлены результаты испытания образцов после 2-х лет хранения.

Таблица 4.2 – Прочность образцов при 3-х точечном изгибе после их 2-х летнего «вылеживания»

Параметры получения	№ образца	ρ , гр/см ³	Прочность при изгибе $\sigma_{изг}$, МПа
1-е прессование, 300 МПа; отжиг стеарина при 630 °С, 1 час в вакууме; 2-е прессование, 700 МПа; Спекание - 650 °С, 1 час в вакууме.	1	2,65	414
	2	2,63	375
	3	2,63	432
	4	2,64	362
	5	2,62	390
	6	2,64	385*
	7	2,63	390*
	8	2,64	445*
Прочность материала образцов при доверительной вероятности 0,95 оценивается как 399 ± 22 .			
*Примечание: Образцы испытаны нагружением на боковую поверхность образцов - различия в прочности с традиционным нагружением не выявлены			

Как следует из таблиц, срок хранения гранулированного порошка не оказывает заметного влияния на прочность полученного из него материала. Напротив, прочность полученного материала со временем имеют тенденцию к снижению (в 6% за 2 года).

Исходя из формы порошка (чешуйки размером порядка 50x100x0,5 мкм), которые при прессовании укладываются предпочтительно поперек приложенному давлению, можно было ожидать наличие анизотропии

свойств в различных направлениях материала. Однако, как следует из таблицы 4.2, значимого различия в свойствах вдоль и поперек образца не фиксируются.

Доверительные интервалы для средних значений прочности таблиц 4.2 и 4.1 перекрываются, тем не менее просматривается тенденция к снижению прочности после «вылеживания» образцов.

Для объективной оценки влияния вылеживания решили статистическую задачу о сравнении средних арифметических для 2-х выборок, рассчитав наблюдаемое значение критерия и сравнив его с критическим значением критерия Стьюдента при уровне значимости 0,2. Расчетное значение критерия (1,69) превосходит табличное (1,3). Следовательно, гипотеза о равенстве двух средних отвергается, и можно считать, что «вылеживание» в течение 2 –х лет приводит к снижению прочности при изгибе. Однако уровень значимости 0,2 не предполагает высокой надежности сделанного вывода. Чаще используют уровень значимости 0,1 или 0,05. Для данных значений уже нет оснований отвергать гипотезу о равенстве двух средних. Таким образом, на настоящий момент можно говорить лишь о возможной тенденции влияния вылеживания на прочностные свойства.

4.2. Влияние режима вакуумного отжига исходного порошка ПАП-2 и прессовок из него на свойства конечного материала

Изучение влияния промежуточного отжига исходного порошка ПАП-2 на прочностные свойства спеченного материала выполнено на образцах, полученных из порошков с различными температурно-временными параметрами обработки. В таблицу 4.3 приведен пример пооперационной обработки исходных данных.

Таблица 4.3 – Исходные данные по влиянию режима вакуумной обработки

Операция	№	h, мм	b, мм	l, мм	P, г	ρ, гр/см ³	Примечание
1	2	3	4	5	6	7	8
Прессование -300 МПа; Обработка-500 °С, 5 мин; Растирка; 2-е прессование-300 МПа, 1-е спекание 630 °С, 0,5 ч.. 3-е прессование -700 МПа Спекание - 650 °С, 1 час.	11	11,84 11,54 10,07 10,05	10,77 10,60 10,95 10,91	55,83 54,92 55,87 55,65	16,050 15,977 15,977	2,23 2,38 2,59 2,62	Трудно растирать, отличная формуемость 6300 Н, 342 МПа
Прессование -300 МПа; Обработка-500 °С, 5 мин; Растирка; 2-е прессование-700 МПа, 1-е спекание 630 °С, 0,5 ч.. 3-е прессование -700 МПа Спекание - 650 °С, 1 час.	12	10,83 10,65 10,12 10,11	10,82 10,70 10,88 10,85	55,83 55,08 55,74 55,64	16,096 16,031 16,031	2,46 2,55 2,61 2,63	Трудно растирать, отличная формуемость 7240 Н, 393 МПа
Прессование -300 МПа; Обработка-420 °С, 5 мин; Растирка; 2-е прессование-300 МПа; 1-е спекание 630 °С, 0,5 ч.. 3-е прессование -700 МПа Спекание - 650 °С, 1 час.	13	11,60 11,20 9,69 9,63	10,82 10,62 10,93 10,90	55,87 54,94 55,77 55,55	15,473 15,357 15,357	2,2 2,35 2,6 2,63	Растирать чуть легче, формуемость хорошая 7780 Н, 465 МПа (обнадежива ющий результат)
Уплотненная засыпка свежего порошка, Обработка -500°С, 0,5 час; Прессование -300 МПа; 1-е спекание 630 °С, 0,5 ч.. 2-е прессование-700 МПа; Спекание - 650 °С, 1 час.	15	11,85 11,55 10,10 10,06	10,82 10,66 10,97 10,91	55,82 55,04 55,79 55,57	15,704 15,633 15,633	2,2 2,31 2,53 2,56	Не требуется растирка, 0,2 г/см ³ , отличная формуемость 6680 Н, 363 МПа

В таблице 4.4 представлены результаты экспериментов по влиянию отжига исходного порошка ПАП-2 в состоянии свободной засыпки и, как вариант, уплотненной за счет увлажнения бензином с последующей сушкой.

Таблица 4.4 - Прочность при 3-х точечном изгибе образцов, полученных из предварительно отождённого в состоянии свободной засыпки порошка

Параметры промежуточной вакуумной обработки	№	$\Theta_{\text{нас.}}$ Формуемость	% потери* стеарина	ρ , гр/см ³	$\sigma_{\text{изг}}$, МПа	Примечание
1	2	3	4	5	6	7
Свободная засыпка, 630 °С, 1 час	1	0,2;	100	2,6	367	Растирка; Разрушение - «куски»
	2	отличная		2,62	341	
	3			2,62	349	
Свободная засыпка, 500 °С, 0,5 час	4	0,2;	87	2,56	363	Растирка не требовалась; Разрушение - «книжка»
	5	хорошая		2,58	357	
Засыпка, уплотнённая бензином, 450 °С. 1 час	6	0,2; хорошая	90	2,60	416	Растирка; Разрушение - «куски»
	7			2,59	330	
	8			2,59	339	
	9			2,60	379	
Засыпка, уплотнённая бензином, 400 °С. 1 час	10	0,2; отличная	93	2,57	267	Растирка; Разрушение - «куски»
	11			2,59	320	
	12			2,60	386	
Засыпка, уплотнённая бензином, 350 °С. 1 час	13	0,2; удовл.	73	2,58	372	Растирка не требовалась; Разрушение - «книжка»



Рисунок 4.7 - Вид образцов, после проведения испытания на предел прочности при 3-х точечном изгибе. Разрушение – «куски»



Рисунок 4.8 - Вид образцов, после проведения испытания на предел прочности при 3-х точечном изгибе. Разрушение – «книжка»

Из данных таблицы 4.4 следует:

1. Отжиг порошка приводит к существенной потере стеарина от 73% при 350 °С до 100% при 630 °С. При этом по мере выгорания стеарина улучшается формуемость порошков – от удовлетворительной при 350 °С до отличной при 500 – 630 °С. Насыпная плотность порошка практически не изменялась.

2. Длительная выдержка порошка (1 час) при повышенных температурах приводят к получению из него материала, склонного к хрупкому разрушению (рисунок 4.7). При температуре отжига 350 °С, 1 час и 500 °С, 0,5 часа получается порошок, образцы из которого при испытании на изгиб не разрушаются хрупко, а образуют «книжку» (рисунок 4.8). Такое различие при разрушении можно объяснить потерей слоистой структуры материала из-за сфероидизации частиц порошка при повышенных температурах отжига и выдержки.

3. Полученные значения прочности при изгибе при всех режимах различаются не сильно и в среднем не превышают 360 МПа, что заметно меньше свойств, полученных по основному режиму – 425 МПа (таблица 4.1).

В таблице 4.5 приведены результаты прочностных испытаний образцов из порошка, полученного из предварительно отожжённых и растертых прессовок.

Таблица 4.5 – Прочность при 3-х точечном изгибе образцов, полученных из предварительно отожжённых и растертых прессовок.

Параметры промежуточной вакуумной обработки	№	$\Theta_{\text{нас.}}$ Формуемость	% потери* стеарина	ρ , гр/см ³	$\sigma_{\text{изг}}$, МПа	Примечание
1	2	3	4	5	6	7
300 МПа, 500 °С, 5 мин.	1	0,5; отличная	90	2,62	342	Трудная растирка; Разрушение - «книжка»
	2			2,63	393	
	3					
300 МПа, 420 °С, 5 мин.	4	0,4; хорошая	75	2,63	465	Растирка; Разрушение - «книжка»
	5			2,59	355	
	6			2,64	385	
	7			2,65	349	
	8			2,59	365	
	9			2,61	361	
300 МПа, 350 °С, 30 мин.	10	0,5; удовлетво рительная	71	2,60	363	Легкая растирка; Разрушение - «книжка»
	11			2,60	390	
	12			2,59	384	
	13					
300 МПа, 350 °С, 1 час	14	0,5; удовлетво рительная	80	2,60	314	Растирка; Разрушение - «книжка»
	15			2,60	305	
	16			2,59	309	
100 МПа, 350 °С, 1 час	17	0,33; удовлетво рительная	77	2,58	304	Растирка; Разрушение - «книжка»

Как видно из таблицы 4.5, использование для отжига спрессованных при различных давлениях заготовок приводит к повышению насыпной

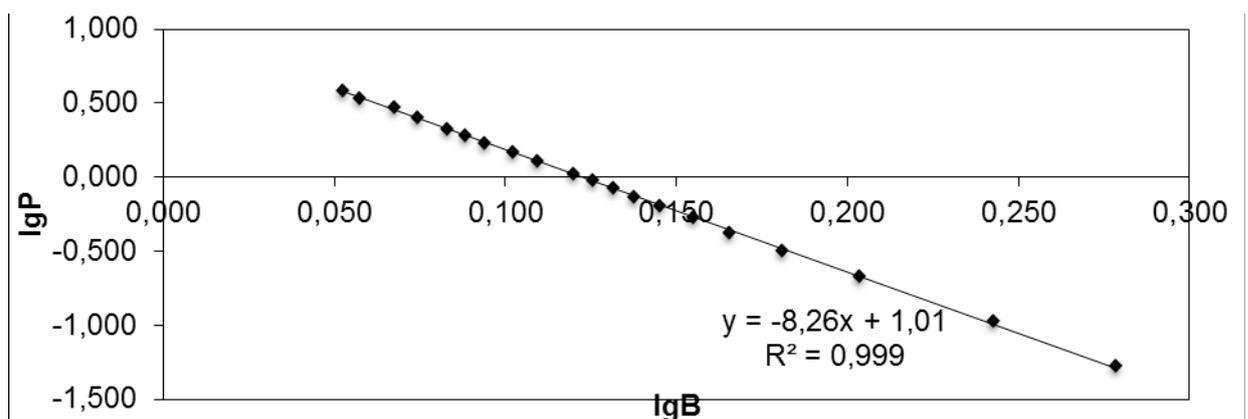
плотности порошка в 2 – 2,5 раза. Однако после отжига требуется растирка заготовок в порошок, что в ряде случаев вызывает трудности. Формуемость, также, как и в предыдущем случае (таблица 4.4), улучшается с увеличением температуры и времени выдержки при отжиге заготовок.

Следует отметить, что разрушение образцов при изгибе в данном случае приводило к образованию «книжки», что свидетельствовало о сохранении слоистой структуры в спеченном материале. Тем не менее, прочность и в данном случае уступает свойствам образцов, полученных по основному режиму. Наиболее приближаются к ним свойства образцов, полученных по режимам с малым временем выдержки при отжиге - 500 °С, 5 мин., 420 °С, 5 мин. и 350 °С, 30 мин. В целом, любой промежуточный отжиг порошка ПАП-2 в вакууме в большей или меньшей степени уменьшает прочность спеченного из него материала.

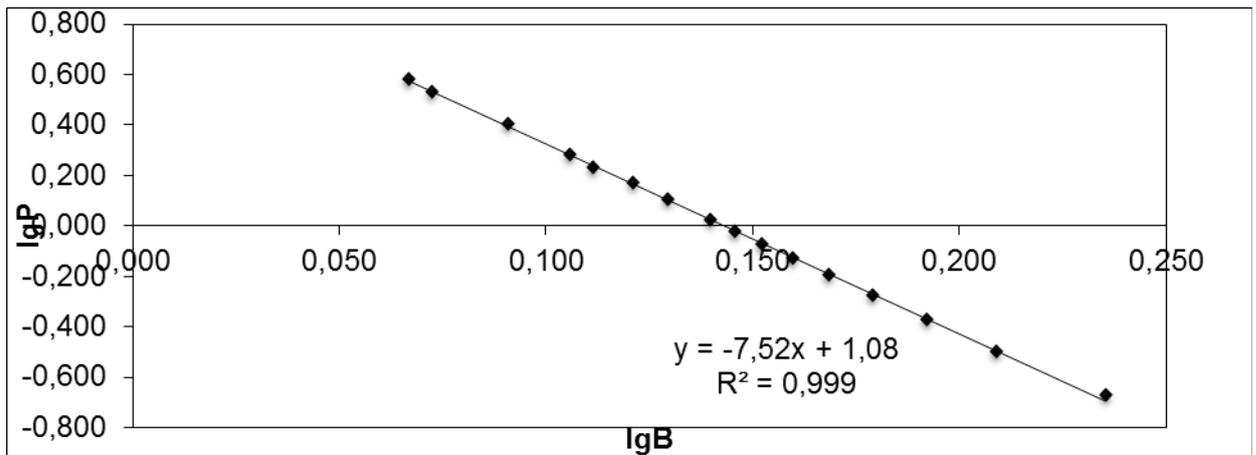
4.3. Влияние режима вакуумного отжига исходного порошка ПАП-2 на его прессуемость

Для того, чтобы оценить прочность получаемых после растирки порошков, также, как и в разделе 3.2 определили параметры уравнения Бальшина в зависимости от параметров предварительного вакуумного отжига.

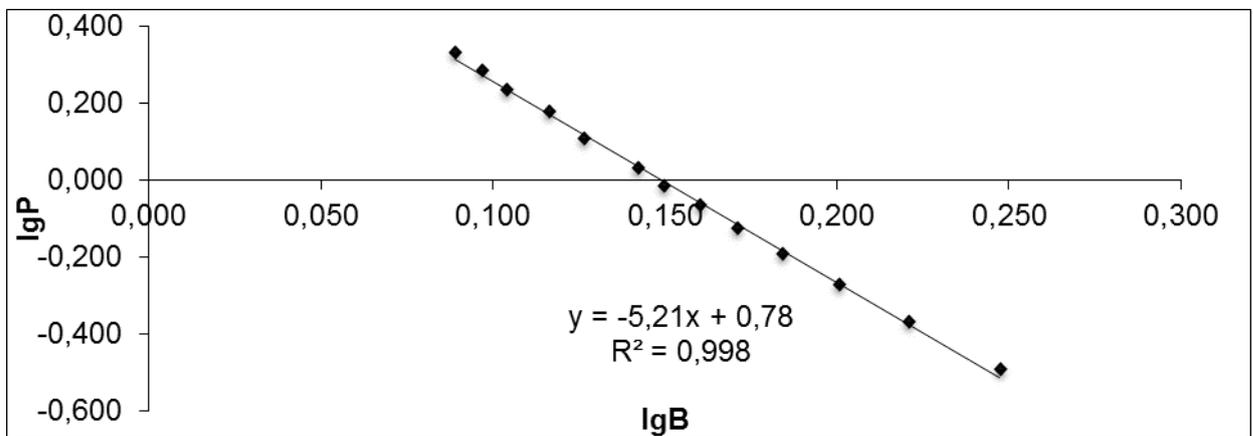
Как следует из графиков (рисунки 4.9, 4.10), уравнение Бальшина также, как и в разделе 3.4, прекрасно описывает процесс уплотнения в интервале средних значений давлений прессования.



а)

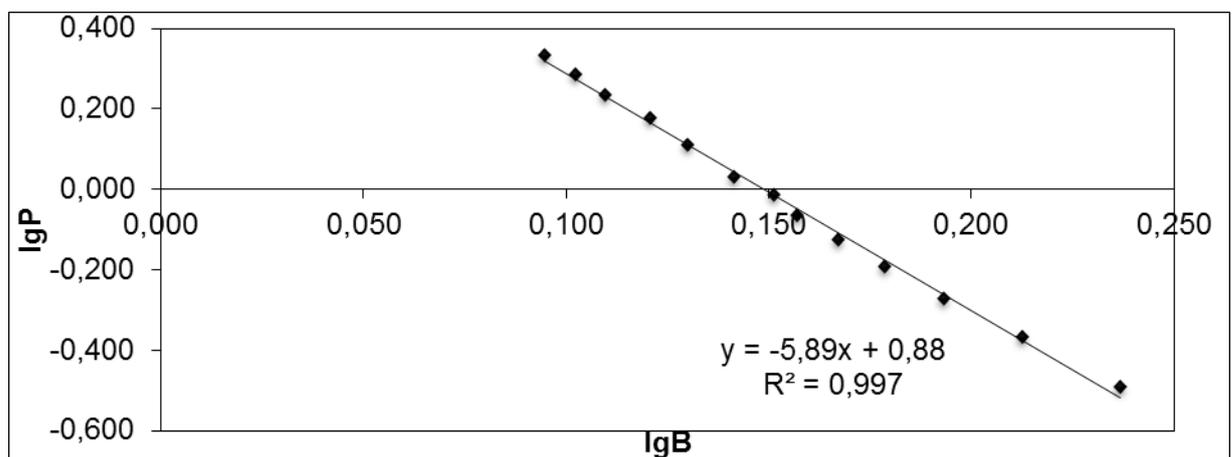


б)

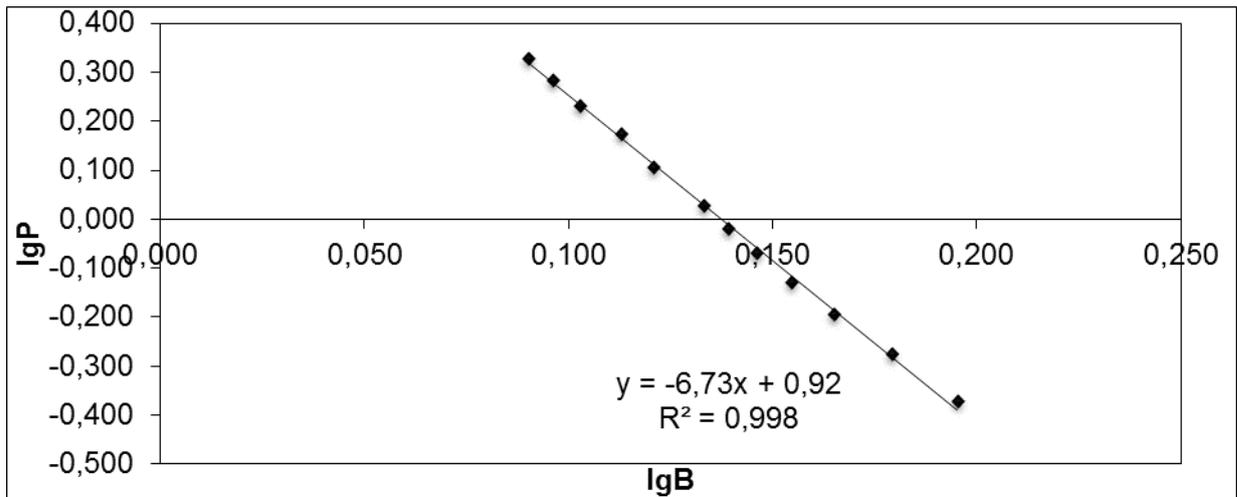


в)

Рисунок 4.9 – Зависимость относительного объема прессовки от давления прессования в логарифмических координатах. Режим: а) -300МПа, 350°С, 1 час; б) -100МПа, 350°С, 1 час; в) -450°С, 1 час.



а)



б)

Рисунок 4.10 – Зависимость относительного объема прессовки от давления прессования в логарифмических координатах. Режим: а) - 400°C, 1 час; б) - 350°C, 1 час

Из таблицы 4.6 видно, что заметное смягчение порошков начинается с температуры 450 °С и выдержке 1 час ($P_{\max} = 610$ МПа). При этом режиме снимается наклёп порошка, обусловленный использованием при его получении шаровых мельниц. Однако начиная с этого режима возникают трудности с растиркой спека и снижение прочности материала на его основе. Таблица 4.6 Параметры уравнения Бальшина для порошков, в которых частично удален стеарин при вакуумном отжиге

Режим вакуумной обработки	m	lgP _{max}	P _{max} , МПа
100 МПа, 350 °С, 1 час	7,52	1,08	1200
300 МПа, 350 °С, 1 час	8,26	1,01	1020
350 °С, 1 час	6,87	0,96	910
400 °С, 1 час	5,89	0,88	760
450 °С, 1 час	5,21	0,79	610

Полученные в главе результаты доказывают, что стеарин играет важнейшую роль в обеспечении повышенных свойств спеченного материала.

Показано, что материал полученный из порошка ПАП-2, лишенного стеарина, имеет низкие прочностные свойства. В этом случае испытываемый материал имел светло-серый цвет, образец разрушался на куски. Напротив, порошок, содержащий стеарин, обеспечивает получение высоких характеристик. При этом образцы были темными (подобно «вороненой» стали) и разрушались в виде книжки (рисунок 4.8). В работах [102, 106] было установлено, что в результате пиролиза стеарина в вакууме образуется зольный остаток углерода, который благодаря высокой дисперсности при относительно низких температурах активно взаимодействует с алюминием с образованием карбида алюминия. Синтезированный карбид алюминия при температуре выше 620 °С образует с алюминием расплав эвтектического состава (существование такой эвтектики подтверждается данными [107]), который обеспечивает жидкофазное спекание и вносит существенный вклад в получение прочной матрицы.

В итоге, для получения высоких свойств необходимо так вести процесс, чтобы сохранить максимальное количество стеарина до температур порядка 600 °С, когда на наноуровне начинает активно образовываться карбид алюминия. Поэтому длительный отжиг при температуре 350 – 400 °С, когда карбидообразование еще невозможно, приводит к потере свойств. Там же, где осуществляли быстрый нагрев и минимальные выдержки (образцы 1-8 таблицы 4.5), свойства приближались к значениям, соответствующей основной схеме технологии (таблица 4.1).

Таким образом, становится ясным, что от образования зольного остатка и карбидообразования в процессе нагрева и выдержки (*in situ*) зависит формирование структуры материала с высокими прочностными характеристиками.

Однако осуществлению быстрого нагрева прессовок до температуры карбидообразования мешает процесс разложения стеарина, в результате

которого в печи спекания резко падает вакуум (до 10^{-1} мм рт.ст.(0, 01Па) и более). Чем быстрее нагрев, тем сильнее падение вакуума. В случае большой загрузки печи или малой производительности вакуумной системы процесс восстановления вакуума может занимать значительное время (до часа). В результате длительного пребывания при низком вакууме происходило «отравление» прессовок, в ряде случаев вместо усадки наблюдали их вздутие и разбухание. Именно трудностью контроля дегазации и обеспечения единого режима нагрева печи можно объяснить значительный разброс в прочностных характеристиках спеченных материалов.

Поэтому для реализации максимальных свойств разрабатываемого материала можно сделать следующие рекомендации:

1 – при первом вакуумном отжиге, при котором происходит разложение стеарина и образуется зольный остаток углерода для последующего карбидообразования, следует соотносить массу загрузки прессовок в печи со скоростью откачки выделяющихся газов, обусловленными разложением стеарина;

2 – использовать печи с вакуумной системой повышенной производительности откачки, соответствующей газовыделению загрузки, и позволяющей удерживать разрежение не хуже 10^{-2} мм рт.ст. (0,1Па);

3 – нагрев печи до 630 °С должен быть быстрый и регламентированный, со скоростью не менее 10 град./мин. Исходя из этого можно оценивать скорость выделения газов и подбирать необходимые вакуумные насосы.

Тем не менее, при достаточно высоком уровне прочностных характеристик при основной технологической схеме, остаётся до конца не решенной проблема формуемости порошка при наличии стеарина.

В диссертации А.В.Иванова [102] рассмотрены различные методы гранулирования как исходного порошка ПАП-2, так и порошка, лишённого стеарина путем отжига на воздухе. Удалось существенно повысить насыпную плотность, текучесть, получена прекрасная формуемость. В

частности, механическая активация в шаровой мельнице порошка ПАП-2, лишённого стеарина приводила к увеличению насыпной плотности более, чем в 5 раз. Но прочностные характеристики были сравнительно невысоки. В докторской диссертации Д.А.Иванова [102] было предложено для улучшения формуемости вводить до 3% масс. поливинилового спирта (ПВС). В результате была достигнута прекрасная формуемость и прочностные характеристики после спекания в вакууме, не уступающие свойствам, представленным в данной работе. Однако характер разрушения образцов при испытании на изгиб соответствовал хрупкому разрушению – образец распадался на куски. Видимо, введение ПВС в количестве, обеспечивающем хорошую формуемость, приводит к переизбытку углерода, что начинает негативно влиять на некоторые свойства.

Полученные в данной работе результаты требуют нового взгляда на методы гранулирования ПАП-2. Чтобы обеспечить высокие прочностные свойства необходимо работать с исходным порошком, содержащим стеарин, и следует отказаться или минимизировать введение различных добавок к порошку. В частности, становится ясным, что перспективным может быть гранулирование механической активацией ПАП-2 в исходном, а не отожденном, состоянии.

Уже первые результаты в этом направлении, полученные на кафедре МиТОМ МАИ д.т.н. Ивановым Д.А., 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 °С, 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». 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 [дисс.Ив] (соответственно 300 и 450 МПа).

Полученные результаты представлены в таблице 4.7.

Таблица 4.7 - Результаты механических испытаний образцов, полученных по новому режиму обработки порошка и рекомендованным режимам вакуумной обработки

№ образца	Временное сопротивление на разрыву, МПа	Предел текучести, МПа	Отн. удлинение, %	Относит. Сужения, %	$\sigma_{0,2} / \sigma_B$	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	

№ образца	Ударная работа, Дж/см ²	Ударная вязкость, Дж/см ²	Твердость НВ (d ₅ = 250 кгс)	Температура испытания, °С
5	7,80	9,77	90,7	20 °
6	5,88	9,80	90,0	
4	5,85	9,83	92,8	-196 °
5	7,84	9,70	88,7	

В работе также установлено, что предел прочности при растяжении образцов ПАП-2 при комнатной температуре (350 МПа), практически не меняется при выдержке на воздухе 100 ч при 350 и 450 °С.



Рисунок 4.11- Внешний вид образцов для испытания

По полученным данным выполнено сравнение с ближайшими аналогами исследуемого материала. В качестве материалов для сравнения использовали САП и поршневые силумины, которые отличаются достаточно высокой стабильностью структуры и применяются для изделий, работающих при повышенных температурах (Таблица 4.8).

Таблица 4.8 – Сопоставление механических свойств материалов при растяжении

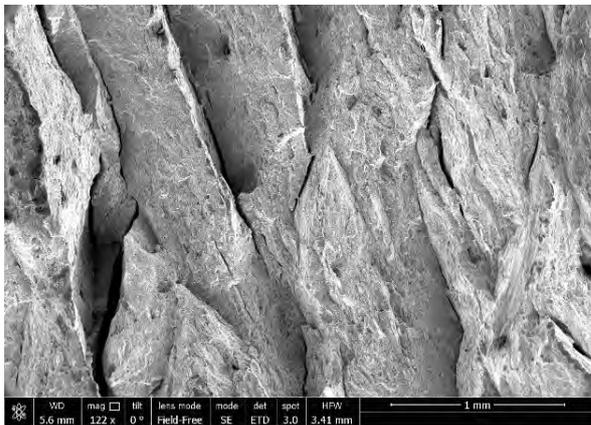
Материал	Механические свойства при 25 °С, МПа		
	σ_B	$\sigma_{0,2}$	$\delta, \%$
Поршневые силумины 4032 Т6 (AlSi12,5MgCuNi) []	180-220	140-200	0,1-0,7
САП-1 []	300	240	12
САП-2 []	360	250	8
САП-3 []	390	330	6
ПАП-2 (вак.)	350	280	4,7-7,3

Из полученных результатов следует, что разрабатываемый материал имеет низкую пористость, высокую стабильность до 450 °С в течение 100 ч,

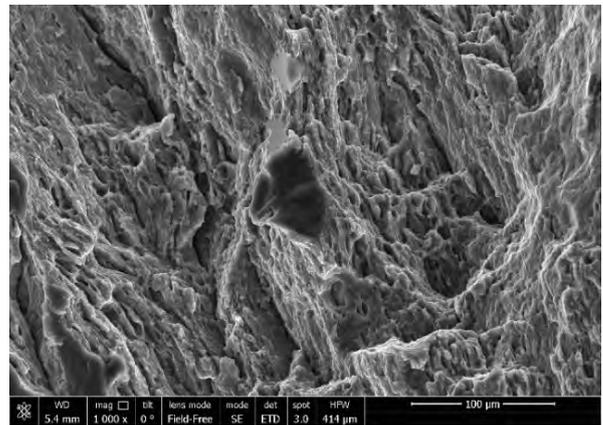
механические свойства превосходящие свойства поршневых силуминов, САП-1, 2 и практически не уступающие САП-3. При этом следует иметь в виду, что материалы типа САП получены в условиях значительной деформации.

4.4. Структура материала, полученного из порошка ПАП-2 спеканием в вакууме

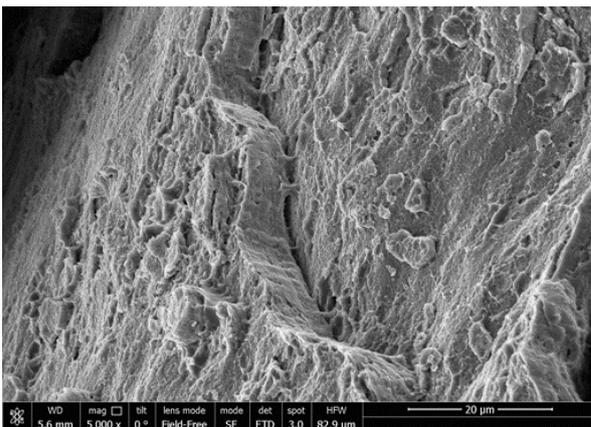
На рисунке 4.12 представлен вид поверхности изломов спеченных образцов (650 °С, 1 час) после испытания на ударную вязкость при различном увеличении.



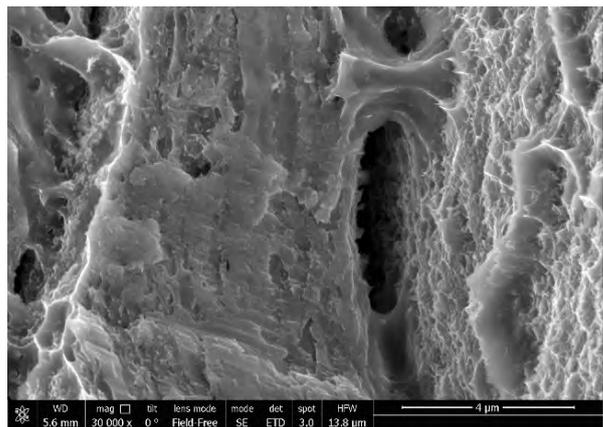
Длина масштабной линии: - 1 мм



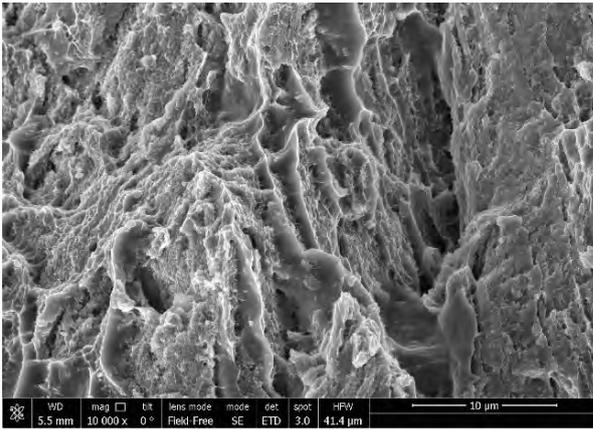
- 100 мкм



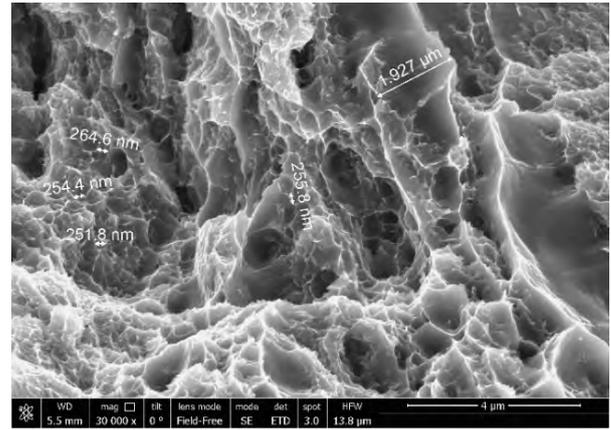
Длина масштабной линии: - 20 мкм



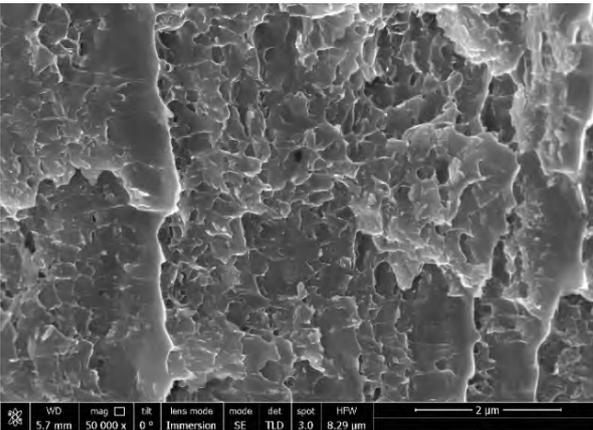
- 4 мкм



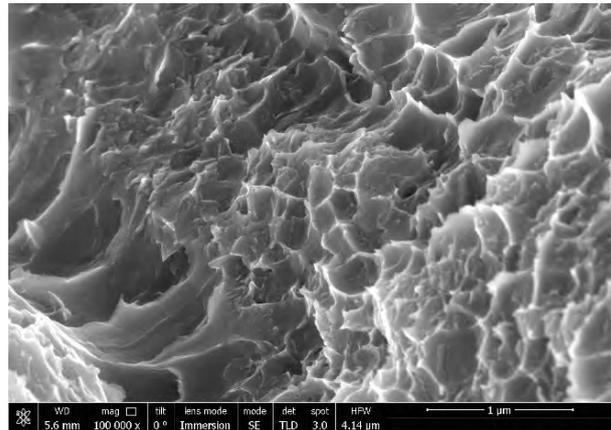
Длина масштабной линии: - 10 мкм



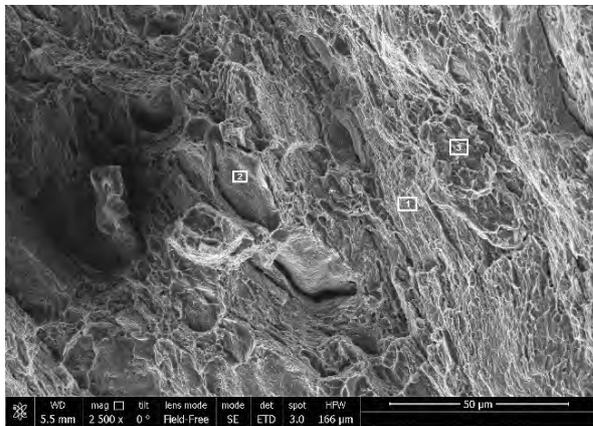
- 4 мкм



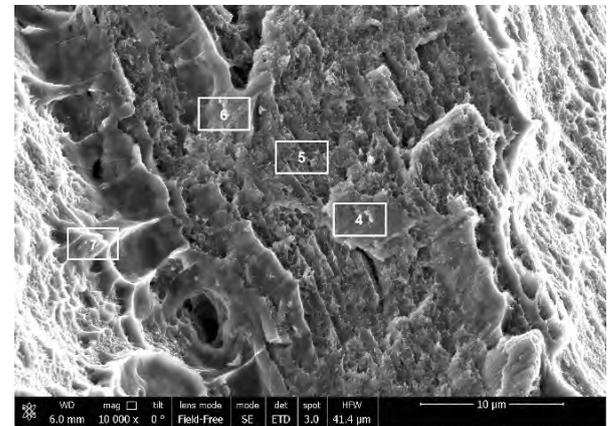
Длина масштабной линии: - 2 мкм



-1 мкм



Длина масштабной линии: - 50 мкм



-10 мкм.

*Указаны области, где был выполнен рентгено-спектральный анализ
элементного состава материала*

Рисунок 4.12 - Вид поверхности изломов спеченных образцов (650 °С, 1 час) после испытания на ударную вязкость при различном увеличении

Спектры характеристических излучений (рисунок 4.13), зафиксированные с поверхности излома спеченного образца свидетельствуют о наличии в нем элементов Al, C, O.

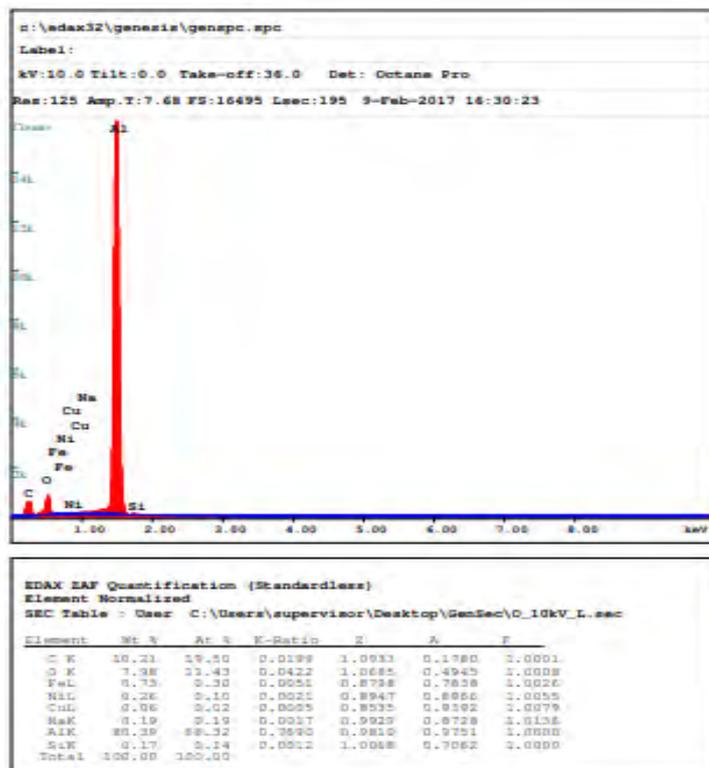
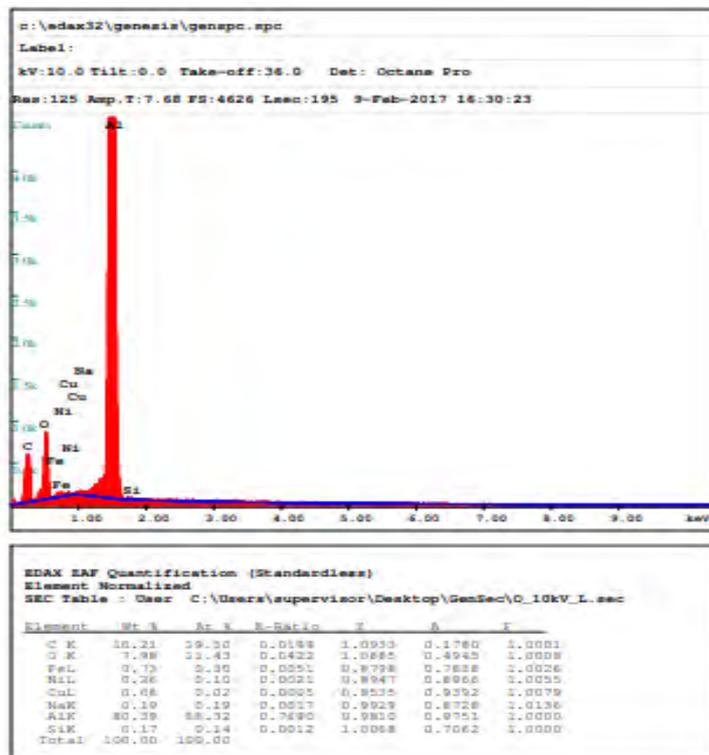


Рисунок 4.13 - Типичные спектры характеристических излучений элементов (Al, C, O), зафиксированные с поверхности излома спеченного образца (650 °C, 1 час)

Как следует из фрактограмм поверхности образцов после их испытания на ударную вязкость (рисунок 4.12), разрушение происходит путем реализации высокоэнергетического механизма, сопровождающегося сдвигом многослойных пакетов в области приложения нагрузки, а также их поперечным изломом с образованием ступенек. Кроме того, наблюдается образование характерных «ямок вязкого излома» вследствие торможения трещины на наноразмерных включениях оксида алюминия и карбида алюминия. Это обеспечивает материалу высокую ударную вязкость.

Слоистая структура спеченного материала, образующаяся благодаря чешуйчатой форме исходного порошка, хорошо просматривается на оптическом микроскопе (рисунок 4.14) и РЭМ (рисунок 4.15). О размерах дисперсных включений в алюминиевой матрице и зерна в слоях алюминия можно судить по съёмке с кристаллографическим контрастом (рисунок 4.15).

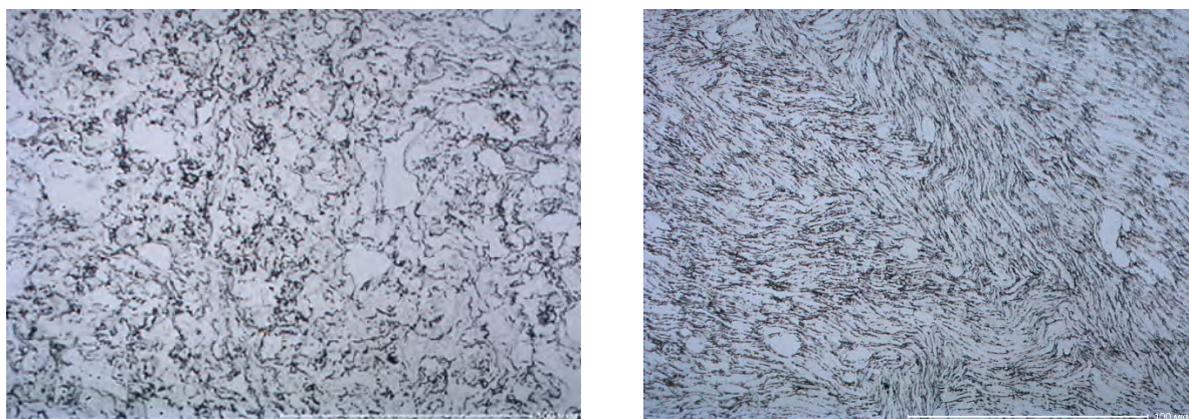
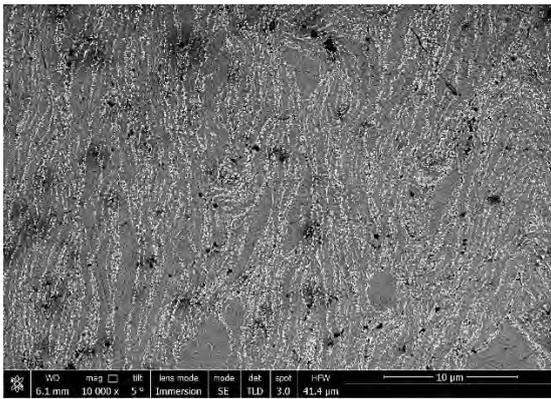


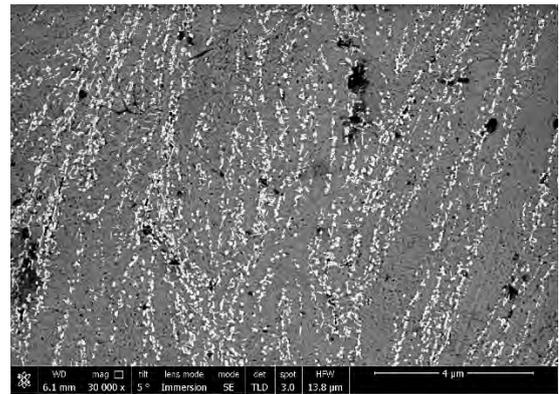
Рисунок 4.14 - Структура спеченного при 650 °С, 120 минут материала (оптический микроскоп): а), б) – в плоскости прессования и в поперечном направлении (длина масштабной линии – 100 мкм).

Из рисунка 3.36 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 .

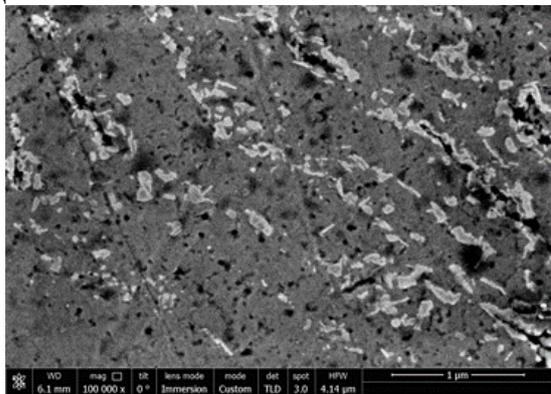
РЭМ-структуры (рисунок 3.37) с того же шлифа доказывают, что формирование наноразмерных упрочняющих включений (менее 100 нм) в режиме «in situ» позволяет получать высокую равномерность их распределения в алюминиевой матрице. В работах, где наночастицы вводят в матрицу извне, получить подобное распределение невозможно. Съёмка на РЭМ с кристаллографическим контрастом (рисунок 3.37) свидетельствует о том, что структура матричного алюминиевого материала является субмикронной.



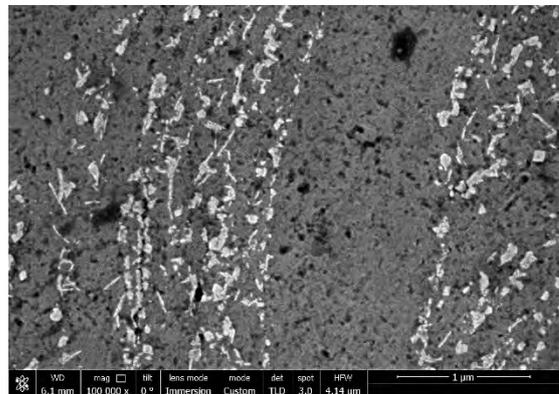
Длина масштабной линии - 10мкм



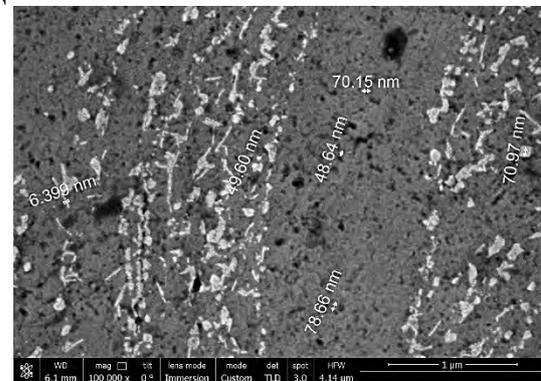
- 4 мкм



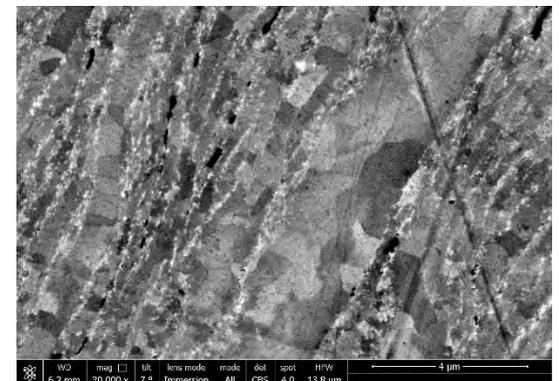
Длина масштабной линии - 1мкм



- 1 мкм



Длина масштабной линии - 1 мкм



- 4 мкм, кристаллографический контраст

Рисунок 4.15 - РЭМ-микроструктура и кристаллографический контраст КМ с поверхности шлифа спеченного образца (650 °С, 120 минут)

Методом РФА установлено, что увеличение времени изотермической выдержки при температуре спекания (650 °С) приводит к постепенному возрастанию количества как карбидной, так и оксидной фазы [102,106] (Таблица 3.13).

Таблица 4.9 - 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 °С, 10 мин	93	6	1
650 °С, 60 мин	89	8	3
650 °С, 120 мин	80	14	6

Типичная дифрактограмма для оценки фазового состава представлена на рисунке 4.16.

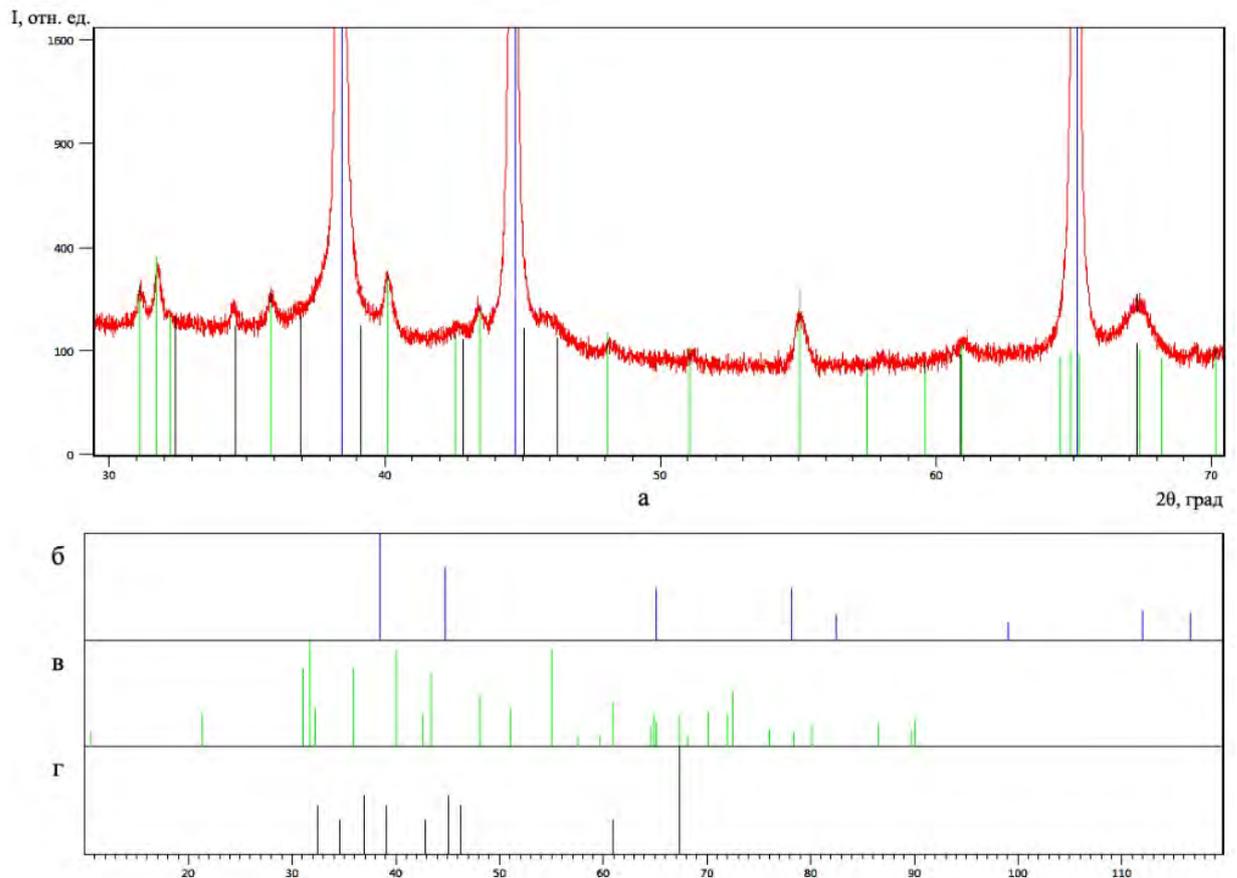


Рисунок 4.16 - Дифрактограмма с поверхности шлифа спеченного образца (650 °С, 120 минут): линии в верхней строчке - (Al – 80%), линии в средней строчке - (Al₄C₃ – 14%), линии в нижней строчке - (δ-Al₂O₃ – 6%).

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 800МПа после отжига на воздухе при 350 °С и 650 МПа после отжига в вакууме при 650 °С, 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 °С , 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°С до 90% при 450°С. При этом по мере разложения стеарина улучшается формуемость порошков – от удовлетворительной при 350°С до хорошей при 400 - 450°С. Насыпная плотность порошков, полученных из отожжённых прессовок увеличивается в 2-2,5 раза.

5. Показано, что длительный отжиг при температурах 350 – 400 °С приводит к ухудшению свойств спеченного материала. Напротив, быстрый

нагрев и минимальные выдержки при температурах отжига 350-500 °С 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.

Список литературы

1. Портной, К.И. Структура и свойства композиционных материалов [Текст] К.И. Портной, С.Е. Салибеков, И.Л. Светлов, В.М. Чубаров. — М.: Машиностроение, 1979. – 255 с., ил.
2. Батаев, А.А. Композиционные материалы: строение, получение, применение. А. А. Батаев, В.А. Батаев.- Новосибирск:: НГТУ, 2002.- 384 с.
- 3 . Бобович, Б.Б. Неметаллические конструкционные материалы [Текст] Б.Б. Бобович. – М.: МГИУ, 2009. – 384 с.
4. Adebisi, A.A. Metal matrix composite brake rotor: historical development and product life cycle analysis // A.A. Adebisi, M.A. Maleque, M.M. Rahman // International Journal of Automotive and Mechanical Engineering. – 2011. – Vol. 4, pp. 471-480.
5. Панфилов, Ал. А. Алюмоматричные композиционные материалы: структура, свойства и применение / Ал.А. Панфилов, А.В. Панфилов, В.А. Кечин [и др.] // Известия Международной Академии наук высшей школы. – №4(46), 2008. – С. 155-162. ISSN 1815-0624.
6. Семенов, Б.И. Освоение композитов – путь к новому уровню качества материалов и отливок / Б.И. Семенов // Литейное производство. – 2000. – №8. – С. 6-9.
7. 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.
8. 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.
9. Никитин, К.В. Литые Al-композиты, армированные и модифицированные нано-размерными неметаллическими частицами /

Никитин К.В., Никитин В.И., Амосов А.П.//Металлургия машиностроения. 2013. № 4. С. 035-040.

10. Анисимов, А.В. Разработка металлокомпозитов на основе алюминия, упрочненных наночастицами тугоплавких соединений / О.В. Анисимов, В.И. Костиков, Е.В. Лобачева и др.// Известия ВУЗов (ПМ и ФП). -№3, 2011. – С. 33-39.

11. Белов, А.Ф. Строение и свойства авиационных материалов / А.Ф. Белов, Г.П. Бенедиктова, А.С. Висков и др. – М.: Metallurgy, 1989. – 368 с.

24.Хрусталеv, А.П. Структура и физико-механические свойства литых композитов на основе алюминия, упрочненных наночастицами детонационных алмазов / А.П. Хрусталеv, С.А. Ворожцов, С.Н. Кульков //Мат всерос. конф. молод. ученых «Наука. Технологии. Инновации», г. Новосибирск, ч.4, С. 219-222, 21-24 ноября 2013 г.

12. Михеев, Р.С. Дискретно армированные композиционные материалы системы Al-TiC (обзор) / Р.С. Михеев, Т.А. Чернышова // Заготовительные производства в машиностроении. – №11, 2008. – С. 44-53.

13. Крушенко, Г.Г. Роль частиц нанопорошков при формировании структуры алюминиевых сплавов / Г.Г. Крушенко // Metallurgy машиностроения. - 2011.- №1.- С.20-24.

14. Чернышова Т.А., Болотова Л.К., Калашников И.Е., Кобелева Л.И., Быков П.А. Влияние тугоплавких наночастиц на модификацию структуры металломатричных композитов // Металлы. 2007. №3. С. 79-84.

15. Луц, А.Р. Алюминиевые композиционные сплавы – сплавы будущего: Учебное пособие / А.Р.Луц, И.А. Галочкина. – Самара: Самар. гос. техн. унт, 2013 – 82 с.

16. Sie Chin Tjong, Novel Nanoparticle-Reinforced Metal Matrix Composites with Enhanced Mechanical Properties/ *Advanced Engineering Material*, Vol.9, 8 (2007), pp.639-652.
17. Ren Z., Chen S. Mechanical properties of nanometric particulates reinforced aluminum composites// <http://www.materials.unsw.edu.au/NanoWeb>.
18. Yang Y., Li X. Ultrasonic Cavitation Based Nanomanufacturing of Bulk Aluminum Matrix Nanocomposites//*Journal of Manufacturing Science and Engineering*. Vol.129. 2007. – Pp.497-501.
19. Yang Y., Li X., Weiss D. Theoretical and Experimental Study on Ultrasonic Cavitation Based Solidification Processing of Bulk Aluminum Matrix Nanocomposite// *American Foundry Society Copyright*. 2007.
20. Angeliu T.M. Method for making materials having artificially dispersed nanosized phases and articles made therewith// *United States Patent US 6,939,388 B2*, Sept.6, 2005.
21. Yang Y., Lan J., Li X. Study on bulk aluminum matrix nano-composite fabricated by ultrasonic dispersion of nano-sized SiC particles in molten aluminum alloy// *Material Science and Engineering*. A380. 2004. – pp. 378-383.
22. Riccardo, Casatti. Metall Matrix Composites Reinforced by Nano-Particles – A Review / Riccardo Casatti, Maurizio Vedani /*Metals*, 2014. – 4. – p.p. 65- 83.
23. Теплопрочный материал из спеченной алюминиевой пудры (САП) / сб. статей под ред. И.Н. Фридляндера и Б.И. Матвеева. - М.: Оборонгиз, 1961. - 124 с.
24. Развитие порошковой металлургии жаропрочных сплавов. Гращенко Д.В., Щетанов Б.В., Ефимочкин И.Ю. Все материалы. Энциклопедический справочник. №5. 2011. 13-26.
25. Луц, А.Р. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез модифицирующих лигатур и композиционных сплавов в расплаве алюминия

с применением флюсов: дисс...канд. техн. наук: 01.04.07 / Луц Альфия Расимовна. – Самара, 2006. - 176 с.

26. Кветинская, А. В. Механические свойства материалов на основе алюминия, дисперсно-упрочненных наноразмерными частицами Al_2O_3 : дисс...канд. физ.-мат. наук: 01.02.04 / Кветинская Алеся Владимировна. – Томск, 2019. - 131 с.

27. Терентьев, Н. А. Исследование и разработка литейных технологий при получении дисперсно-упрочненных алюминиевых сплавов: дисс...канд. техн. наук: 05.16.04 / Терентьев Никита Анатольевич. - Красноярск, 2017. - 114 с.

28. Ермошкин, А.А. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез литых алюмоматричных композиционных материалов, армированных наночастицами карбида титана: дисс...канд. техн. наук: 01.04.17 / Ермошкин Антон Александрович. - Самара, 2015. - 243 с.

29. Гопиенко, В. Г. Металлические порошки алюминия, магния, титана и кремния. Потребительские свойства и области применения / В. Г. Гопиенко, С. Ю. Петрович, В. П. Черепанов, А. К. Ярмолович, и др.: под ред. чл.-кор. РАН, проф. А. И. Рудского. – СПб. Изд-во Политехн. ун-та, 2012. — 356 с.

30. Гопиенко, В. Г. Производство и применение алюминиевых порошков и пудр / В. Г. Гопиенко, Б. Р. Осипов, Б. П. Назаров и др. - М.: Metallurgia, 1980. – 68 с.

31. Порошки цветных металлов / Справочное издание; под ред. С. С. Набойченко. – М.: Metallurgia, 1997. – 542 с.

32. Производство и свойства быстроохлажденных порошковых сплавов на основе алюминия / А. И. Рудской [и др.] // Сб. тр. 6-й Всерос. с междунар. участием научно-техн. конф. 4–5 декабря 2007 г.; МАТИ – РГТУ им. К.Э. Циолковского. – М., 2007. – С. 127–136.

33. 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.

34. Исследование структуры и свойств сплава системы Al–Mg–Li, полученного с высокими скоростями охлаждения / М. Г. Степанова [и др.] // Сб. науч. тр.: Новые процессы и аппараты в производстве глинозема, алюминия и полуфабрикатов; ВАМИ. – Л., 1984. – С. 118–122.

35. Aluminium P/M: Past, Present and Future // International Journal of Powder Metals. 2000. № 9. P. 18.

36. Шеламов, В. А. Физико-химические основы производства полуфабрикатов из спеченных алюминиевых порошков (САП)/ В.А. Шеламов, А. И. Литвинцев. - М.: Металлургия, 1970. - 280 с.

37. Белов, А.Ф. Строение и свойства авиационных материалов / А.Ф. Белов, Г.П. Бенедиктова, А.С. Висков и др. – М.: Металлургия, 1989. – 368 с.

38. 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.

39. Литвинцев, А.И. Кинетика дегазации алюминиевых порошков /А.И. Литвинцев, Л.А. Арбузова. // Порошковая металлургия. -1967. - №1, с. - 1 -13.

40. Филичкина, М.П. Исследование процессов обработки алюминиевых порошков с целью улучшения свойств материала САП: Автореф. дисс...канд. техн. наук / Филичкина Майя Петровна. – М., 1972. - 22 с.

41. 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.

42. Кузьмич, Ю.В. Механическое легирование / Ю.В. Кузьмич, И.Г. Колесникова, В.И. Серб, Б.М. Фрейдин. - Апатиты: Изд-во Кольского научного центра РАН, 2004. – 179 с.

43. Кузьмич, Ю.В. Механическое легирование / Ю.В. Кузьмич, И.Г. Колесникова, В.И. Серб, Б.М. Фрейдин. - М.: Наука, 2005. - 213 с

44. Веткасов, Н.И. Исследование процесса механического легирования алюминия наноразмерными аллотропными модификациями углерода / Н.И. Веткасов, А.И. Капустин, В.В. Сапунов. - Вектор науки ТГУ. 2017 № 3 (41) с.24-44

45. Ostovan F., Matori K.A., Toozandehjani M., Oskoueian A., Yusoff H.M., Yunus R., Ariff A.M., Quah H.J., Lim W.F. Effects of CNTs content and milling time on mechanical behavior of MWCNT-reinforced aluminum nanocomposites // Materials Chemistry and Physics. 2015 Vol. 166 P. 160–166.

46. Anantha Prasad M.G., Bandekar N. Study of Microstructure and Mechanical num/Garnet/Carbon Hybrid Metal Matrix Composites (HMMCs) Fabricated by Chill Casting Method // Journal of Materials Science and Chemical Engineering. 2015 Vol. 3 № 3 P. 3–11.

47. Susniak M., Karwan-Baczewska J., Dutkiewicz J., Actis Grande M., Rosso M. An experimental study of aluminum alloy matrix composite reinforced sic made by hot pressing method // Archives of Metallurgy and Materials. 2015 Vol. 60 P. 1523–1527.

48. Narayanan S.S., Manickavasaham G., Moorthy S. Experimental Investigation of Aluminium alloy with MWCNT Composite to increase the technical Properties by Stir Casting Method // IOSR Journal of Mechanical and Civil Engineering. 2015 Vol. 12 Ver. II. P. 30–34.

49. Шалунов Е.П., Шведов М.А., Архипов И.В. Синтез дисперсоидов при реакционном механическом легировании порошкового алюминия углеродом // Вестник Чувашиского университета. 2014 № 2 С. 165–172.

50. Bradbury C.R., Gomon J.K., Kollo L., Kwon H., Leparoux M. Hardness of Multi Wall Carbon Nanotubes reinforced aluminium matrix composites // Journal of Alloys and Compounds. 2014 Vol. 585 P. 362–367.

51. Peng T., Chang I. Mechanical alloying of multi-walled carbon nanotubes reinforced aluminum composite powder // Powder Technology. 2014 Vol. 266 P. 7–15.

52. Raviathul B.M., Srivastava V.C., Mukhopadhyay N.K. Microstructural characteristics and mechanical properties of carbon nanotube reinforced aluminum alloy composites produced by ball milling // Materials & Design. 2014 Vol. 64 P. 542–549.

53. Патент № 3816080 (США). Mechanically – alloyed aluminum – aluminum oxide, опубли. 11.06.1974.

54. Патент № 3740210 (США). Mechanically – alloyed aluminum – aluminum oxide, опубли. 19.06.1973.

55. Benjamin, J.S. Dispersion strengthened aluminum made by mechanical alloying / J.S. Benjamin, M.J. Bornford // Met. Trans. – 1977. – A 8. - № 8. – P. 1301 – 1305.

56. Woo, K. D. Fabrication of Al alloy matrix composite reinforced with submicron-sized Al_2O_3 particles by the in situ displacement reaction using high-energy ball-milled powder / K. D. Woo, H. B. Lee // Materials Science and Engineering. – 2007. - A 449 – 451. - p. 829 – 832.

57. 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. – A 11. - № 11. – P. 1895 – 1901.

58. 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.

59. Алиева, С.Г. Промышленные алюминиевые сплавы. / С.Г. Алиева, М.Б. Альтман, С.М. Амбарцумян. - М.: Металлургия, 1984. – 528 с.

60. Патент № 4627959 (США). Production of mechanically alloyed powder, опубл. 18.06.1985.

61. 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.

62. 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.

63. Патент № 2113941 (РФ). Способ получения легированного порошка на основе алюминия, опубл. в Б.И. № 18, 1998.

64. 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.

65. Кузьмич, Ю.В. Механическое легирование, как метод получения конструкционных материалов на основе алюминия / Ю.В. Кузьмич, Б.М. Фрейдин, И.Г. Колесникова, В.И. Серб, В.Т. Калинин // Перспективные материалы. – 2003. - № 6. – С. 69 – 75.

66. 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.

67. 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.

68. 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.

69. 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.

70. 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.

71. 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.

72. 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.

73. 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.

74. 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.

75. 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.

76. Mazen, A. A. Aluminium alloys by mechanical alloying / A. A. Mazen // *Anti – Corros. Meth and Mater.* – 1987. – v. 34. – № 6. – P. 14 – 20.

77. 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.

78. 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.

78. Патент № 4946500 (США). Aluminum based metal matrix composites, опубл. 07.08.1990.

79. Патент № 4756753 (США). Particles dispersed aluminum matrix composites and method for making same, опубл. 12.07.1988.

80. 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.

81. 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.

82. Ситников, А.И. Получение термостойкого кермета Al₂O₃ - Al реакционным спеканием: дисс...канд. техн. наук: 05.16.06 / Ситников Алексей Игоревич. - М., 2005. – 189 с.

83. Иванов, А. В. Технология, структура и свойства новых композиционных материалов на основе Al-Al₂O₃, полученных с использованием реакционного спекания на воздухе порошковых алюминиевых заготовок: дисс...канд. техн. наук: 05.16.06 / Иванов Александр Владимирович. – М., 2015. – 203 с.

84.Иванов, Д.А. Многофункциональный материал на основе Al – Al₂O₃ с повышенными технико-экономическими характеристиками / Д.А. Иванов, С.Д. Шляпин, А.И. Ситников // Технология машиностроения. – 2006. - № 5. – С. 5–6.

85.Иванов, Д.А. Влияние добавки жидкого стекла на прессование и реакционное спекание кермета Al₂O₃ – Al / Д.А. Иванов, А.И. Ситников, А.В. Иванов, С.Д. Шляпин // Стекло и керамика. – 2007. - № 7. – С. 28 – 31.

86.Иванов, Д.А. Технология получения и свойства кермета Al₂O₃ – Al с повышенными технико-экономическими характеристиками / Д.А. Иванов, С.Д. Шляпин, А.В. Иванов // Технология легких сплавов. – 2007. - № 3. – С. 66 – 69.

87.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.

88.Иванов, Д.А. Физико-химические аспекты технологии слоистого кермета Al₂O₃-Al, полученного с использованием метода реакционного спекания / Д.А. Иванов, А.В. Иванов, С.Д. Шляпин // Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия. – 2010. - № 4. – С. 34 – 44.

89.Иванов, Д.А. Антифрикционный композиционный материал Al-Al₂O₃-C, полученный из алюминиевого порошка ПАП-2 / Д.А. Иванов, А.В. Иванов, С.Д. Шляпин // Технология легких сплавов. – 2012. - № 2. – С. 78 – 86.

90.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.

91.Иванов, Д.А. Использование алюминиевой пудры ПАП-2 для изготовления порошковых композиционных материалов: особенности технологии, структуры и физико-механические свойства композитов. Часть 1. Технологические подходы, обеспечивающие создание композиционных материалов и применяемые методики для определения их физико-механических свойств / Д.А. Иванов, А.И. Ситников, А.В. Иванов, С.Д. Шляпин // Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия. – 2015. - № 4. – С. 21 – 27.

92.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.

93.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.

94.Иванов, Д.А. Особенности гранулирования алюминиевой пудры ПАП - 2 в технологии порошкового композиционного материала $Al - Al_2O_3$ 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.

95.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.

96.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.

97.Патент № 2226516 РФ. Способ получения композиционного материала $Al_2O_3 - Al$ / Д.А. Иванов, А.А. Ильин, А.И. Ситников, С.Д. Шляпин. – Заявл. 17.12.2002. – Оpubл. 10.04.2004. – Бюл. № 10.

98.Патент № 2583966 РФ. Способ получения композиционного материала $Al_2O_3 - Al$ / Д.А. Иванов, А.В. Иванов, С.Д. Шляпин. - Заявл. 20.01.2015. – Оpubл. 10.05.2016. – Бюл. № 13.

99.Патент № 2592917 РФ. Способ получения композиционного материала $Al_2O_3 - Al$ / Д.А. Иванов, А.В. Иванов, С.Д. Шляпин. - Заявл. 20.01.2015. – Оpubл. 27.07.2016. – Бюл. № 21.

100.Патент № 2632346 РФ. Способ получения композиционного материала $Al_2O_3 - Al$ / Д.А. Иванов, С.Д. Шляпин. - Заявл. 15.03.2016. – Оpubл. 04.10.2017. – Бюл. № 28.

101.Патент № 2649632 РФ. Способ получения композиционного материала алюминий – сталь / Д.А. Иванов, А.В. Иванов, С.Д. Шляпин. - Заявл. 23.05.2016. – Оpubл. 04.04.2018. – Бюл. № 10.

102. Иванов, Д.А. Физико-химические закономерности процессов получения композиционных материалов на основе высокодисперсного алюминиевого порошка ПАП-2: Дисс...докт. техн. наук: 05.16.06/ Иванов Дмитрий Алексеевич: - М., 2019. – 301 с.

103. Бальшин, М. Ю. Научные основы порошковой металлургии и металлургии волокна / М. Ю. Бальшин. - М.: Металлургия, 1972. – 336 с.

104. 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.

105. Телешов, В.В. Развитие алюминиевых сплавов для термостойких проводов с повышенной прочностью и удельной электропроводимостью/ Телешов В.В., Захаров В.В., Запольская В.В.//Технология легких сплавов. - 2018. -№1. -С. 15-28.

106. Шляпин, С.Д. Нанослоистые алюмоматричные дисперсно-упрочненные композиционные материалы с повышенными физико-механическими свойствами./ С.Д. Шляпин, Д.А. Иванов, Н.Д. Аккужин. *VI-й междисциплинарный научный форум с международным участием «Новые материалы и перспективные технологии»*. Москва. 23-27 ноября 2020 г./ Сборник материалов. Том 1- М: Центр научно-технических решений (АНО ЦНТР) с.833-838.

107. Мондольфо, Л.Ф. Структура и свойства алюминиевых сплавов / Л.Ф. Мондольфо. – М.: Металлургия, 1979. – 640 с.

ПРИЛОЖЕНИЕ

Таблица 3.4^н. Результаты исследования процесса уплотнения порошка ПАП-2, отожженного 1 ч при 600°С в вакууме.

Усилие Н	Давление, Р, тс/см ²	L _{нуль} , мм	L, мм	L испр., мм	h, см	ρ бр= м/л	Q=ρбр/ρк	B=1/Q	Lg B	Lg P	X*Y	X2
500	0,05	0,000	0,00	0,00	1,302	0,79	0,293	3,41	0,532	-1,275	-0,679	0,816
1000	0,11	0,030	2,42	2,39	1,063	0,97	0,359	2,78	0,444	-0,973	-0,433	0,197
2000	0,21	0,060	4,36	4,30	0,872	1,18	0,438	2,28	0,358	-0,672	-0,241	0,128
3000	0,32	0,090	5,26	5,17	0,785	1,31	0,487	2,05	0,313	-0,496	-0,155	0,098
4000	0,43	0,120	5,86	5,74	0,728	1,42	0,525	1,91	0,280	-0,371	-0,104	0,078
5000	0,53	0,150	6,28	6,13	0,689	1,50	0,555	1,80	0,256	-0,275	-0,070	0,066
6000	0,64	0,174	6,60	6,43	0,6594	1,56	0,579	1,73	0,237	-0,195	-0,046	0,056
7000	0,74	0,203	6,86	6,66	0,6363	1,62	0,600	1,67	0,222	-0,128	-0,028	0,049
8000	0,85	0,232	7,10	6,87	0,6152	1,68	0,621	1,61	0,207	-0,070	-0,015	0,043
9000	0,96	0,261	7,29	7,03	0,5991	1,72	0,638	1,57	0,195	-0,019	-0,004	0,038
10000	1,06	0,280	7,46	7,18	0,584	1,77	0,654	1,53	0,184	0,027	0,005	0,034
12000	1,28	0,320	7,73	7,41	0,561	1,84	0,681	1,47	0,167	0,106	0,018	0,028
14000	1,49	0,373	7,97	7,60	0,5423	1,90	0,705	1,42	0,152	0,173	0,026	0,023
16000	1,70	0,395	8,16	7,77	0,5255	1,96	0,727	1,38	0,138	0,231	0,032	0,019
18000	1,91	0,444	8,32	7,88	0,5144	2,01	0,743	1,35	0,129	0,282	0,036	0,017
20000	2,13	0,480	8,47	7,99	0,503	2,05	0,760	1,32	0,119	0,328	0,039	0,014
24000	2,55	0,571	8,72	8,15	0,4871	2,12	0,784	1,27	0,105	0,407	0,043	0,011
28000	2,98	0,652	8,93	8,28	0,4742	2,18	0,806	1,24	0,094	0,474	0,044	0,009
32000	3,40	0,690	9,11	8,42	0,46	2,24	0,831	1,20	0,081	0,532	0,043	0,006
36000	3,83	0,775	9,27	8,50	0,4525	2,28	0,844	1,18	0,073	0,583	0,043	0,005
40000	4,25	0,890	9,42	8,53	0,449	2,30	0,851	1,18	0,070	0,629	0,044	0,005
44000	4,68	0,980	9,55	8,57	0,445	2,32	0,859	1,16	0,066	0,670	0,044	0,004
48000	5,10	1,070	9,68	8,61	0,441	2,34	0,866	1,15	0,062	0,708	0,044	0,004

h образца = 4,41 мм Добразца = 1,1030 см

Таблица 3.5". Результаты исследования процесса уплотнения порошка ПАП-2, отожженного 5 ч при 600°С в вакууме.

Усилие Н	Давление, Р, тс/см ²	Л нуль., мм	Л, мм	Л испр., мм	h, см	р бр= m/V	Q=рбр/рк	V=1/Q	Lg B	Lg P	X*Y	X2
500	0,05	0,000	0,00	0,00	1,286	0,79	0,291	3,44	0,536	-1,275	-0,683	0,823
1000	0,11	0,030	2,40	2,37	1,049	0,96	0,357	2,80	0,448	-0,973	-0,436	0,200
2000	0,21	0,060	4,34	4,28	0,858	1,18	0,436	2,29	0,360	-0,672	-0,242	0,130
3000	0,32	0,090	5,28	5,19	0,767	1,32	0,488	2,05	0,312	-0,496	-0,155	0,097
4000	0,43	0,120	5,88	5,76	0,71	1,42	0,527	1,90	0,278	-0,371	-0,103	0,077
5000	0,53	0,150	6,30	6,15	0,671	1,51	0,558	1,79	0,254	-0,275	-0,070	0,064
6000	0,64	0,174	6,64	6,47	0,6394	1,58	0,585	1,71	0,233	-0,195	-0,045	0,054
7000	0,74	0,203	6,90	6,70	0,6163	1,64	0,607	1,65	0,217	-0,128	-0,028	0,047
8000	0,85	0,232	7,12	6,89	0,5972	1,69	0,627	1,60	0,203	-0,070	-0,014	0,041
9000	0,96	0,261	7,32	7,06	0,5801	1,74	0,645	1,55	0,190	-0,019	-0,004	0,036
10000	1,06	0,280	7,77	7,49	0,537	1,88	0,697	1,43	0,157	0,027	0,004	0,025
12000	1,28	0,320	7,76	7,44	0,542	1,86	0,691	1,45	0,161	0,106	0,017	0,026
14000	1,49	0,373	8,00	7,63	0,5233	1,93	0,715	1,40	0,146	0,173	0,025	0,021
16000	1,70	0,395	8,20	7,81	0,5055	2,00	0,740	1,35	0,131	0,231	0,030	0,017
18000	1,91	0,444	8,37	7,93	0,4934	2,05	0,759	1,32	0,120	0,282	0,034	0,014
20000	2,13	0,480	8,52	8,04	0,482	2,10	0,776	1,29	0,110	0,328	0,036	0,012
24000	2,55	0,571	8,78	8,21	0,4651	2,17	0,805	1,24	0,094	0,407	0,038	0,009
28000	2,98	0,652	9,00	8,35	0,4512	2,24	0,829	1,21	0,081	0,474	0,038	0,007
32000	3,40	0,690	9,18	8,49	0,437	2,31	0,856	1,17	0,067	0,532	0,036	0,005
36000	3,83	0,775	9,34	8,57	0,4295	2,35	0,871	1,15	0,060	0,583	0,035	0,004
40000	4,25	0,890	9,50	8,61	0,425	2,38	0,881	1,14	0,055	0,629	0,035	0,003
44000	4,68	0,980	9,64	8,66	0,42	2,41	0,891	1,12	0,050	0,670	0,034	0,003
48000	5,10	1,070	9,75	8,68	0,418	2,42	0,895	1,12	0,048	0,708	0,034	0,002

h образца = 4,18 мм

d образца= 1,1030 см

Таблица 3.6^н. Результаты исследования процесса уплотнения порошка ПАП-2, отожженного 14 ч при 600°С в вакууме.

Усилие Н	Давление, Р, тс/см ²	Л нуль, мм	Л, мм	Л испр., мм	h, см	ρ бр= м/В	Q=ρбр/ρк	B=1/Q	Lg B	Lg P	X*Y	X2
500	0,05	0,000	0,00	0,00	1,297	0,81	0,301	3,32	0,522	-1,275	-0,665	0,794
1000	0,11	0,030	2,26	2,23	1,074	0,98	0,363	2,75	0,440	-0,973	-0,428	0,193
2000	0,21	0,060	4,17	4,11	0,886	1,19	0,440	2,27	0,356	-0,672	-0,239	0,127
3000	0,32	0,090	5,11	5,02	0,795	1,33	0,491	2,04	0,309	-0,496	-0,153	0,095
4000	0,43	0,120	5,71	5,59	0,738	1,43	0,529	1,89	0,277	-0,371	-0,103	0,077
5000	0,53	0,150	6,13	5,98	0,699	1,51	0,558	1,79	0,253	-0,275	-0,069	0,064
6000	0,64	0,174	6,45	6,28	0,6694	1,57	0,583	1,72	0,234	-0,195	-0,046	0,055
7000	0,74	0,203	6,71	6,51	0,6463	1,63	0,604	1,66	0,219	-0,128	-0,028	0,048
8000	0,85	0,232	6,96	6,73	0,6242	1,69	0,625	1,60	0,204	-0,070	-0,014	0,042
9000	0,96	0,261	7,15	6,89	0,6081	1,73	0,642	1,56	0,193	-0,019	-0,004	0,037
10000	1,06	0,280	7,32	7,04	0,593	1,78	0,658	1,52	0,182	0,027	0,005	0,033
12000	1,28	0,320	7,62	7,30	0,567	1,86	0,688	1,45	0,162	0,106	0,017	0,026
14000	1,49	0,373	7,87	7,50	0,5473	1,93	0,713	1,40	0,147	0,173	0,025	0,022
16000	1,70	0,395	8,07	7,68	0,5295	1,99	0,737	1,36	0,133	0,231	0,031	0,018
18000	1,91	0,444	8,26	7,82	0,5154	2,04	0,757	1,32	0,121	0,282	0,034	0,015
20000	2,13	0,480	8,41	7,93	0,504	2,09	0,774	1,29	0,111	0,328	0,036	0,012
24000	2,55	0,571	8,67	8,10	0,4871	2,16	0,801	1,25	0,096	0,407	0,039	0,009
28000	2,98	0,652	8,89	8,24	0,4732	2,23	0,825	1,21	0,084	0,474	0,040	0,007
32000	3,40	0,690	9,07	8,38	0,459	2,30	0,850	1,18	0,070	0,532	0,037	0,005
36000	3,83	0,775	9,24	8,47	0,4505	2,34	0,866	1,15	0,062	0,583	0,036	0,004
40000	4,25	0,890	9,40	8,51	0,446	2,36	0,875	1,14	0,058	0,629	0,036	0,003
44000	4,68	0,980	9,53	8,55	0,442	2,38	0,883	1,13	0,054	0,670	0,036	0,003
48000	5,10	1,070	9,67	8,60	0,437	2,41	0,893	1,12	0,049	0,708	0,035	0,002

h образц= 4,37 мм

d образца= 1,1020 см

Таблица 3.8". Результаты исследования процесса уплотнения порошка ПАП-2, отожженного 5 ч при 650°С в вакууме.

Усилие Н	Давление, Р, тс/см ²	L нуль, мм	L, мм	L испр., мм	h, см	ρ бр= м/В	Q=ρбр/ρк	B=1/Q	Lg B	Lg P	X*Y	X2
500	0,05	0,000	0,00	0,00	1,404	0,75	0,278	3,60	0,556	-1,275	-0,709	0,866
1000	0,11	0,030	2,45	2,42	1,162	0,91	0,336	2,98	0,474	-0,973	-0,462	0,225
2000	0,21	0,060	4,67	4,61	0,943	1,12	0,413	2,42	0,384	-0,672	-0,258	0,147
3000	0,32	0,090	5,76	5,67	0,837	1,26	0,466	2,15	0,332	-0,496	-0,165	0,110
4000	0,43	0,120	6,46	6,34	0,77	1,37	0,506	1,98	0,296	-0,371	-0,110	0,087
5000	0,53	0,150	6,95	6,80	0,724	1,45	0,538	1,86	0,269	-0,275	-0,074	0,072
6000	0,64	0,174	7,34	7,17	0,6874	1,53	0,567	1,76	0,246	-0,195	-0,048	0,061
7000	0,74	0,203	7,64	7,44	0,6603	1,59	0,590	1,69	0,229	-0,128	-0,029	0,052
8000	0,85	0,232	7,89	7,66	0,6382	1,65	0,611	1,64	0,214	-0,070	-0,015	0,046
9000	0,96	0,261	8,09	7,83	0,6211	1,69	0,628	1,59	0,202	-0,019	-0,004	0,041
10000	1,06	0,280	8,26	7,98	0,606	1,74	0,643	1,55	0,192	0,027	0,005	0,037
12000	1,28	0,320	8,56	8,24	0,58	1,81	0,672	1,49	0,173	0,106	0,018	0,030
14000	1,49	0,373	8,82	8,45	0,5593	1,88	0,697	1,43	0,157	0,173	0,027	0,025
16000	1,70	0,395	9,05	8,66	0,5385	1,95	0,724	1,38	0,140	0,231	0,032	0,020
18000	1,91	0,444	9,24	8,80	0,5244	2,01	0,743	1,35	0,129	0,282	0,036	0,017
20000	2,13	0,480	9,40	8,92	0,512	2,06	0,761	1,31	0,118	0,328	0,039	0,014
24000	2,55	0,571	9,68	9,11	0,4931	2,13	0,791	1,26	0,102	0,407	0,041	0,010
28000	2,98	0,652	9,90	9,25	0,4792	2,20	0,814	1,23	0,090	0,474	0,042	0,008
32000	3,40	0,690	10,10	9,41	0,463	2,27	0,842	1,19	0,075	0,532	0,040	0,006
36000	3,83	0,775	10,27	9,50	0,4545	2,32	0,858	1,17	0,067	0,583	0,039	0,004
40000	4,25	0,890	10,42	9,53	0,451	2,33	0,864	1,16	0,063	0,629	0,040	0,004
44000	4,68	0,980	10,57	9,59	0,445	2,37	0,876	1,14	0,057	0,670	0,038	0,003
48000	5,10	1,070	10,70	9,63	0,441	2,39	0,884	1,13	0,054	0,708	0,038	0,003

Н образца = 4,41 мм Образца = 1,1020 см

Таблица 3.9^н. Результаты исследования процесса уплотнения порошка ПАП-2, отожженного 14 ч при 650°С в вакууме.

Усилие Н	Давление, Р, тс/см ²	L нуль, мм	L, мм	L испр., мм	h, см	р бр= м/√	Q=рбр/рк	V=1/Q	Lg B	Lg P	X*Y	X2
500	0,05	0,000	0,00	0,00	1,447	0,77	0,286	3,50	0,544	-1,275	-0,694	0,840
1000	0,11	0,030	2,26	2,23	1,224	0,91	0,338	2,96	0,472	-0,973	-0,459	0,222
2000	0,21	0,060	4,49	4,43	1,004	1,11	0,412	2,43	0,386	-0,672	-0,259	0,149
3000	0,32	0,090	5,63	5,54	0,893	1,25	0,463	2,16	0,335	-0,496	-0,166	0,112
4000	0,43	0,120	6,35	6,23	0,824	1,35	0,502	1,99	0,300	-0,371	-0,111	0,090
5000	0,53	0,150	6,84	6,69	0,778	1,43	0,531	1,88	0,275	-0,275	-0,075	0,075
6000	0,64	0,174	7,24	7,07	0,7404	1,51	0,558	1,79	0,253	-0,195	-0,049	0,064
7000	0,74	0,203	7,54	7,34	0,7133	1,56	0,579	1,73	0,237	-0,128	-0,030	0,056
8000	0,85	0,232	7,80	7,57	0,6902	1,62	0,599	1,67	0,223	-0,070	-0,016	0,050
9000	0,96	0,261	8,00	7,74	0,6731	1,66	0,614	1,63	0,212	-0,019	-0,004	0,045
10000	1,06	0,280	8,18	7,90	0,657	1,70	0,629	1,59	0,201	0,027	0,005	0,041
12000	1,28	0,320	8,48	8,16	0,631	1,77	0,655	1,53	0,184	0,106	0,019	0,034
14000	1,49	0,373	8,76	8,39	0,6083	1,83	0,679	1,47	0,168	0,173	0,029	0,028
16000	1,70	0,395	8,99	8,60	0,5875	1,90	0,703	1,42	0,153	0,231	0,035	0,023
18000	1,91	0,444	9,18	8,74	0,5734	1,95	0,721	1,39	0,142	0,282	0,040	0,020
20000	2,13	0,480	9,34	8,86	0,561	1,99	0,737	1,36	0,133	0,328	0,043	0,018
24000	2,55	0,571	9,63	9,06	0,5411	2,06	0,764	1,31	0,117	0,407	0,048	0,014
28000	2,98	0,652	9,88	9,23	0,5242	2,13	0,788	1,27	0,103	0,474	0,049	0,011
32000	3,40	0,690	10,09	9,40	0,507	2,20	0,815	1,23	0,089	0,532	0,047	0,008
36000	3,83	0,775	10,28	9,51	0,4965	2,25	0,832	1,20	0,080	0,583	0,046	0,006
40000	4,25	0,890	10,46	9,57	0,49	2,28	0,843	1,19	0,074	0,629	0,046	0,005
44000	4,68	0,980	10,61	9,63	0,484	2,31	0,854	1,17	0,069	0,670	0,046	0,005
48000	5,10	1,070	10,76	9,69	0,478	2,33	0,865	1,16	0,063	0,708	0,045	0,004

h образца = 4,78 мм

d образца = 1,1020 см

Таблица 3.10". Результаты исследования процесса уплотнения порошка ПАП-2, отожженного 14 ч при 600 +650°С

Усилие Н	Давление, Р, тс/см ²	Л _н ул., мм	Л, мм	Л испр., мм	h, см	р бр= м/У	Q=рбр/рк	V=1/Q	Lg V	Lg P	X*Y	X2
500	0,05	0,000	0,00	0,00	1,307	0,82	0,304	3,29	0,517	-1,275	-0,659	0,784
1000	0,11	0,030	1,94	1,91	1,116	0,96	0,356	2,81	0,448	-0,973	-0,436	0,201
2000	0,21	0,060	3,76	3,70	0,937	1,15	0,424	2,36	0,372	-0,672	-0,250	0,139
3000	0,32	0,090	4,68	4,59	0,848	1,27	0,469	2,13	0,329	-0,496	-0,163	0,108
4000	0,43	0,120	5,27	5,15	0,792	1,36	0,502	1,99	0,299	-0,371	-0,111	0,090
5000	0,53	0,150	5,70	5,55	0,752	1,43	0,529	1,89	0,277	-0,275	-0,076	0,077
6000	0,64	0,174	6,02	5,85	0,7224	1,49	0,550	1,82	0,259	-0,195	-0,051	0,067
7000	0,74	0,203	6,28	6,08	0,6993	1,54	0,569	1,76	0,245	-0,128	-0,031	0,060
8000	0,85	0,232	6,50	6,27	0,6802	1,58	0,585	1,71	0,233	-0,070	-0,016	0,054
9000	0,96	0,261	6,68	6,42	0,6651	1,61	0,598	1,67	0,223	-0,019	-0,004	0,050
10000	1,06	0,280	6,85	6,57	0,65	1,65	0,612	1,63	0,213	0,027	0,006	0,046
12000	1,28	0,320	7,13	6,81	0,626	1,72	0,635	1,57	0,197	0,106	0,021	0,039
14000	1,49	0,373	7,37	7,00	0,6073	1,77	0,655	1,53	0,184	0,173	0,032	0,034
16000	1,70	0,395	7,60	7,21	0,5865	1,83	0,678	1,47	0,169	0,231	0,039	0,028
18000	1,91	0,444	7,77	7,33	0,5744	1,87	0,692	1,44	0,160	0,282	0,045	0,026
20000	2,13	0,480	7,92	7,44	0,563	1,91	0,706	1,42	0,151	0,328	0,049	0,023
24000	2,55	0,571	8,18	7,61	0,5461	1,97	0,728	1,37	0,138	0,407	0,056	0,019
28000	2,98	0,652	8,46	7,81	0,5262	2,04	0,756	1,32	0,122	0,474	0,058	0,015
32000	3,40	0,690	8,68	7,99	0,508	2,11	0,783	1,28	0,106	0,532	0,057	0,011
36000	3,83	0,775	8,87	8,10	0,4975	2,16	0,799	1,25	0,097	0,583	0,057	0,009
40000	4,25	0,890	9,06	8,17	0,49	2,19	0,812	1,23	0,091	0,629	0,057	0,008
44000	4,68	0,980	9,22	8,24	0,483	2,22	0,823	1,21	0,084	0,670	0,057	0,007
48000	5,10	1,070	9,39	8,32	0,475	2,26	0,837	1,19	0,077	0,708	0,055	0,006

h образца= 4,75 мм

d образца= 1,1020 см