

УДК 621.762.8 : 621.9 : 669.713.6

Изучение физико-механических свойств и структуры композиционного материала $\text{Al}-\text{Al}_2\text{O}_3$, полученного с использованием механической обработки алюминиевого порошка ПАП-2 и реакционного спекания порошковых заготовок

© 2014 г. **Д. А. Иванов, А. В. Иванов, С. Д. Шляпин**

Российский государственный технологический университет им. К. Э. Циолковского (РГТУ–МАТИ), г. Москва

Статья поступила в редакцию 17.03.14 г., доработана 15.04.14 г., подписана в печать 18.04.14 г.

Д. А. Иванов – канд. техн. наук, доцент кафедры материаловедения и технологии обработки материалов РГТУ–МАТИ (121552, г. Москва, ул. Оршанская, 3). Тел.: (499) 141-94-69. Факс: (495) 417-89-78. E-mail: dali_888@mail.ru.

А. В. Иванов – инженер той же кафедры. E-mail: alexandrivanov@gmail.com.

С. Д. Шляпин – докт. техн. наук, профессор той же кафедры. E-mail: sshliapin@yandex.ru.

В результате механической обработки порошка ПАП-2 в течение 15–180 мин достигалось его гранулирование и возрастание насыпной массы: $\gamma_c = 0,4 \div 1,0 \text{ г/см}^3$ – в состоянии свободной засыпки, $\gamma_y = 0,75 \div 1,25 \text{ г/см}^3$ – после утряски. Методом РФА в структуре гранул зафиксировано несколько компонент Al, отличающихся параметром кристаллической решетки ($a_0 = 0,40474 \div 0,40636 \text{ нм}$), что является следствием ее искажения благодаря ударяющему воздействию твердосплавных мелющих тел. Определена кристаллическая фаза $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ (2 %). Физико-механические свойства кермета $\text{Al}-\text{Al}_2\text{O}_3$, полученного реакционным спеканием в режиме фильтрационного горения прессовок, изготовленных из гранулированного порошка ПАП-2, были следующие: плотность – $2,3 \div 2,5 \text{ г/см}^3$, прочность при изгибе – $170 \div 250 \text{ МПа}$, прочность при осевом и диаметральной сжатии – соответственно $200 \div 300$ и $70 \div 100 \text{ МПа}$, прочность при ударном изгибе – $(4,3 \div 7,0) \cdot 10^3 \text{ Дж/м}^2$, относительная деформация до разрушения при осевом и диаметральной сжатии – $6,6 \div 10,8$ и $6,2 \div 7,5 \%$.

Ключевые слова: порошковая металлургия, алюминиевый порошок ПАП-2, механическая обработка, механическое легирование, кермет, композиционный материал, алюминий – оксид алюминия, фазовый состав, прессование, гранулирование, реакционное спекание, фильтрационное горение, усадка, прочность, плотность.

In consequence of mechanical processing of powder PAP-2 during 15–180 min were attained its pelletizing and increase of its bulk density: $\gamma_c = 0,4 \div 1,0 \text{ g/cm}^3$, in the state of free loading, $\gamma_y = 0,75 \div 1,25 \text{ g/cm}^3$, after ramming. By means of X-ray diffraction analysis in grains structure was detected a few components of Al, that differed by crystal lattice parameter ($a_0 = 0,40474 \div 0,40636 \text{ nm}$), that was result from lattice distortion owing strike impact of hard alloy milling agents. There was determined crystal phase $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ (2 %). Physical and mechanical properties of cermet $\text{Al}-\text{Al}_2\text{O}_3$, receiving by reaction sintering in mode of filtration burning of pressings, manufactured from granulating powder PAP-2, were following: density – $2,3 \div 2,5 \text{ g/cm}^3$, bending strength – $170 \div 250 \text{ MPa}$, axial and diametral compression strength – $200 \div 300$ and $70 \div 100 \text{ MPa}$, correspondingly, buckling strength – $(4,3 \div 7,0) \cdot 10^3 \text{ J/m}^2$, relative strain to fracture at axial and diametral compression – $6,6 \div 10,8$ and $6,2 \div 7,5 \%$.

Key words: powder metallurgy, aluminum powder PAP-2, mechanical processing, mechanical alloying, cermet, composite, aluminum – aluminum oxide, phase composition, pressing, pelletizing, reaction sintering, filtration burning, shrinkage, fracture strength, density.

Введение

Механическая обработка (МО) порошков и их смесей реализуется в высокоэнергетических мельницах путем интенсивного ударно-истирающего воздействия на них мелющих тел в объеме герметичных емкостей. Она позволяет проводить, например, механическое легирование алюминиевых сплавов и обеспечивать эффект их дисперсного упрочнения [1, 2], с ее использованием возможны механохимическая активация порошковых компонентов [3] и механосинтез различных соединений [1, 4]. Кроме того, МО может рассматриваться как метод получения дисперсных однородных

порошковых смесей и их гранулирования [1, 5], а также как способ изготовления порошков, состоящих из частиц наноразмерного диапазона [4]. В рамках данного процесса весьма перспективна возможность применения в качестве исходного обрабатываемого сырья стружки, лома и других отходов металлообработки [5, 6].

В предыдущих работах [7–10] нами была описана технология слоистого композиционного материала $\text{Al}-\text{Al}_2\text{O}_3$, относящегося к классу керметов. Он получен из алюминиевого порошка марки ПАП-2 (ГОСТ 5494-95) с использованием метода реакционного спекания (РС) порошковых заготовок на воздухе в режиме фильтрационного горения (ФГ).

Данный порошок имел весьма низкую насыпную плотность ($0,2\text{--}0,5\text{ г/см}^3$). Это требует значительного объема бункера засыпки при прессовании сырца, что создает определенные трудности ввиду необходимости использования крупногабаритной и массивной пресс-формы. Указанное условие служит причиной сдерживания очень перспективной и экономичной технологии кермета $\text{Al-Al}_2\text{O}_3$.

В настоящем исследовании рассмотрены закономерности МО порошка ПАП-2, обеспечивающей его гранулирование с целью повышения насыпной плотности для упрощения процесса изготовления порошковых заготовок, а также изучены физико-механические характеристики и структура получаемого кермета при выбранном способе подготовки порошка.

Методика эксперимента и исследования

Для создания кермета $\text{Al-Al}_2\text{O}_3$ использовали алюминиевый порошок марки ПАП-2. Его частицы имеют форму чешуек 1 толщиной менее 1 мкм (рис. 1), покрытых стеарином (3 мас.%), выполняющим роль жировой добавки при помоле исходного сырья в шаровой мельнице в среде азота с контролируемым содержанием в нем кислорода (2–8 об.%) [11].

В результате воздействия мелющих тел чешуйчатые частицы подвергаются значительной пластической деформации и, как следствие, являются наклепанными.

Порошок ПАП-2 содержит также значительную долю (~ 30 об.%) обломков чешуйчатых частиц 2 и частиц 3 пылевидной фракции наноразмерного диапазона (см. рис. 1).

Для проведения гранулирования порошка ПАП-2 посредством МО необходимо было полностью удалить стеарин с поверхности его частиц, который препятствует их соединению путем холодной сварки при ударно-истирающем воздействии мелющих тел. С целью удаления стеарина навеску порошка ПАП-2 массой 500 г помещали в корундовый тигель и термообработывали на воздухе. Это обеспечивало сгорание стеарина.

Нагрев проводили по ступенчатому режиму вплоть до $1200\text{ }^\circ\text{C}$ для оценки потенциальной возможности повышения насыпной плотности порошка за счет высокой степени оксидирования его частиц. Экспериментально подбирали такие температурно-временные параметры термообработки (ТО), которые исключали возгорание порошка при нагреве и обеспечивали выжиг жировой добавки. При этом поверхность алюминиевых частиц пассивировалась алюмооксидной пленкой.

Использовали следующий режим (R^*) нагрева порошка на воздухе: при температуре 100, 200, 250, 350 и $400\text{ }^\circ\text{C}$ осуществляли изотермические выдержки продолжительностью $\tau = 2\text{ ч}$, при $450\text{ }^\circ\text{C}$ – $\tau = 8\text{ ч}$, в интервале $500\text{--}1200\text{ }^\circ\text{C}$ (с шагом $100\text{ }^\circ\text{C}$) $\tau = 2\text{ ч}$. Суммарная продолжительность изотермических выдержек при нагреве от 20 до $1200\text{ }^\circ\text{C}$ составила 46 ч.

После ТО на воздухе ($350\text{ }^\circ\text{C}$, 2 ч), обеспечивающей полный выжиг стеарина и сохранение значительной доли алюминия под алюмооксидной пленкой, порошок ПАП-2 подвергали МО в емкостях из горячепрессованного корунда с применением планетарной мельницы САНД-4 при отношении массы твердосплавных мелющих тел к массе порошка 20 : 1 в течение $t_{\text{МО}} = 15, 30, 60, 120\text{ и }180\text{ мин}$, газовая среда – атмосферный воздух. Следует отметить также, что при реализации МО частицы порошка могут подвергаться дополнительному наклепу.

Порошковые заготовки изготавливали прессованием полученного гранулированного порошка в стальной пресс-форме под давлением 500 МПа. Их реакционное спекание производили на воздухе в режиме ФГ при температуре в муфельной печи

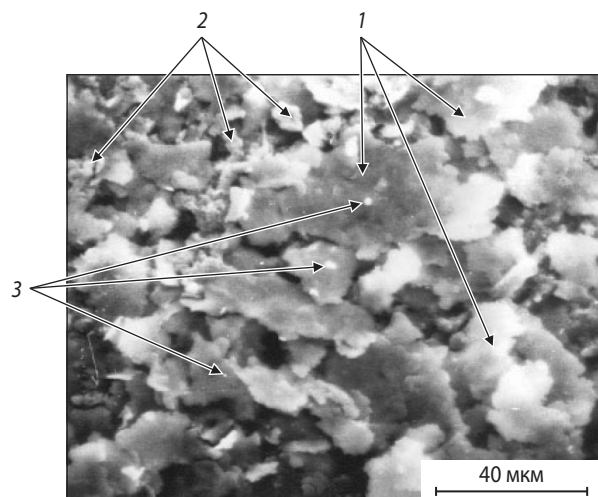


Рис. 1. Вид частиц порошка ПАП-2

1 – чешуйчатые частицы, 2 – обломки чешуйчатых частиц, 3 – частицы пылевидной фракции

$t_{\text{п}} = 600^\circ\text{C}$, время выдержки при заданной $t_{\text{п}}$ составляло 60 мин. В результате ФГ яркостная температура поверхности образцов достигала $700\text{--}1000^\circ\text{C}$. Она снижалась с возрастанием параметра $\tau_{\text{МО}}$ (механизм РС в режиме ФГ описан в работе [8]).

Насыпную плотность свободной засыпки порошка ($\gamma_{\text{с}}$) и после утряски ($\gamma_{\text{у}}$) определяли как отношение его массы к заполняемому им объему (г/см^3).

Для оценки реологических свойств получаемых порошков использовали такие критерии [12], как параметр текучести $T = \gamma_{\text{с}}/\gamma_{\text{у}}$ и степень утряски $S_{\text{у}} = [(\gamma_{\text{у}} - \gamma_{\text{с}})/\gamma_{\text{с}}] \cdot 100\%$. Параметр текучести можно рассматривать как косвенную характеристику текучести.

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

Исследование фазового состава выполняли методом рентгенофазового анализа (РФА) на установке ДРОН-3 (излучение CuK_{α}) по стандартной методике.

Структуру порошков и спеченного материала изучали методом растровой электронной микроскопии на электронном микроскопе «Hitachi-F405 А».

На установке TIRATEST-2000 определяли следующие механические характеристики спеченных образцов [13, 14]: предел прочности при изгибе ($\sigma_{\text{изг}}$) сосредоточенной нагрузкой (на призматических образцах $5 \times 5 \times 50$ мм); предел прочности при растяжении (на цилиндрических образцах диаметром 8 мм, равным высоте) по методике диаметрального сжатия ($\sigma_{\text{д.с}}$); предел прочности при осевом сжатии ($\sigma_{\text{о.с}}$) (на цилиндрических образцах диаметром 8 мм и высотой 12 мм). Скорость нагружения составляла 1 мм/мин.

При испытании цилиндрических образцов на осевое и диаметрально сжатие регистрировали диаграммы деформирования в координатах нагрузка (P , Н) – деформация (ϵ , %). Для расчета $\sigma_{\text{д.с}}$ и $\sigma_{\text{о.с}}$ использовали значение нагрузки, соответствующее предельной деформации (точки m и d на кривых 1 и 2, рис. 12).

Прочность при ударном изгибе определяли с помощью маятникового копра на призматических образцах $10 \times 10 \times 55$ мм (ГОСТ 26528-98).

За численный показатель конкретного свойства принималась его средняя арифметическая величина, рассчитанная после испытаний выборки из 10 образцов.

Результаты и их обсуждение

Особенности термообработки алюминиевого порошка ПАП-2 на воздухе и зависимость его насыпной плотности и фазового состава от температуры нагрева

Специфика режима термообработки порошка ПАП-2 на воздухе определяется тем, что под тонким субмикрометровым стеариновым покрытием, имеющимся на чешуйчатых частицах, их обломках и частицах пылевидной фракции, содержится весьма реакционно-активный по отношению к кислороду воздуха дисперсный алюминий. Поэтому при игнорировании экспериментально подобранного режима R^* (например, в случае высокоскоростного нагрева в интервале $200\text{--}350^\circ\text{C}$) происходил быстрый отвод газообразных продуктов сгорания стеарина (CO/CO_2 , $\text{H}_2\text{O}_{\text{пар}}$) и наблюдалось резкое обнажение поверхности алюминиевых частиц с последующим зажиганием порошка (максимальная яркостная температура составляла $\sim 2000^\circ\text{C}$).

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

В данном температурном интервале отмечается резкое понижение насыпной плотности порошка (рис. 2) из-за значительного удаления стеарина. При этом коэффициент трения между его частицами существенно возрастает, так как стеарин перестает выполнять функцию смазки. Это определяет возможность повышения пустотности порошковой засыпки вследствие образования «арок» при укладке чешуйчатых частиц. Условно можно полагать, что минимальное значение насыпной плотности, соответствующее температуре термообработки 350°C , фиксирует момент полного удаления стеарина и его замены плотной алюмооксидной пленкой.

При дальнейшем увеличении температуры ТО порошка ПАП-2 ($> 350^\circ\text{C}$) наблюдается постепенный рост насыпной плотности вследствие повы-

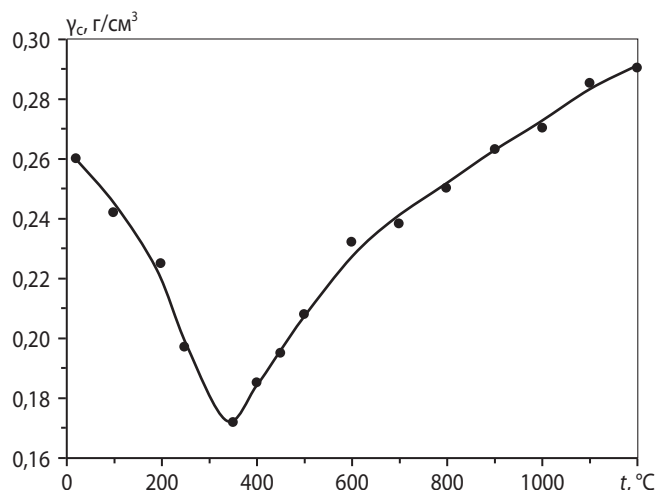


Рис. 2. Зависимость насыпной плотности свободной засыпки порошка ПАП-2 от температуры ТО на воздухе после заданной изотермической выдержки. Режим нагрева – R* (см. по тексту)

шения степени оксидирования частиц и постепенного их агломерирования.

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

При последующем подъеме температуры (от 500 до 1200 °C) происходит дальнейшее нарастание толщины оксидной пленки на алюминиевых частицах вплоть до значительного превалирования оксидной фазы над металлической (табл. 1). При этом высокое содержание оксида алюминия

Таблица 1. Фазовый состав порошка ПАП-2 после термообработки на воздухе

Режим ТО		Кристаллические фазы				Аморфная фаза, об.%
		Количество, об.%/размер ОКР*, нм				
t, °C	τ, ч	Al	γ-Al ₂ O ₃	θ-Al ₂ O ₃	α-Al ₂ O ₃	
450	8	83	15/10	–	–	2
800	2	49	41/12	6/14	–	4
1200	2	3	–	–	97/≥100	–

*ОКР – область когерентного рассеяния.

ухудшает либо делает невозможным соединение частиц при МО с образованием гранул вследствие хрупкого разрушения таких частиц.

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

При температуре ТО чешуйчатых частиц порошка ПАП-2 ниже $t_{пл\ Al}$ необходимо учитывать проявление процессов возврата и первичной рекристаллизации [15], повышающих пластичность этих частиц, что способствует их соединению при МО.

Увеличение температуры ТО порошка вплоть до 1200 °C (см. рис. 2) не позволило существенно повысить его насыпную плотность ($\gamma_c = 0,29$ г/см³).

Частицы такого порошка объединены в агломераты 1, укладка которых в объеме засыпки отличается высокой пустотностью 2 (рис. 3, а). Структура

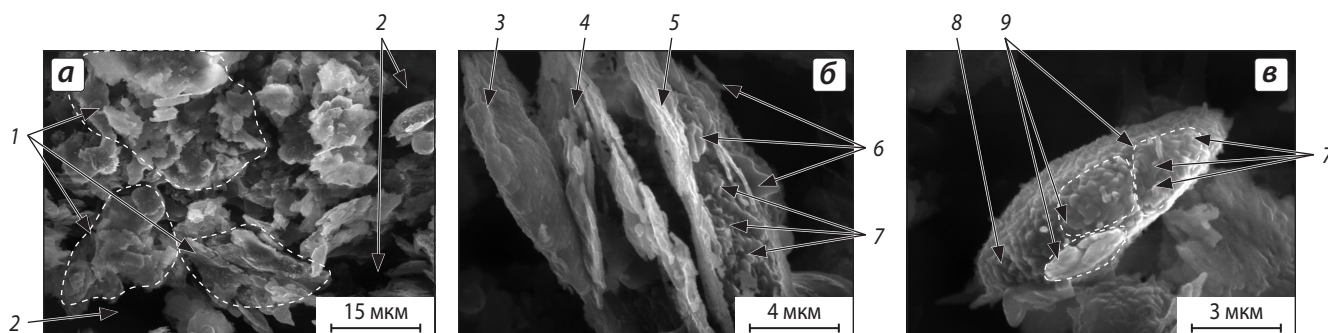


Рис. 3. Вид частиц порошка ПАП-2 после ТО на воздухе (1200 °C, 2 ч)

1 – вид агломератов из чешуйчатых частиц и их обломков; 2 – пустоты между агломератами; 3–5 – чешуйчатые частицы в составе агломерата; 6 – прилипшие обломки чешуйчатых частиц и частиц пылевидной фракции (7); 8 – индивидуальная чешуйчатая частица; 9 – плоские зерна с прилипшими частицами пылевидной фракции (7)

агломератов представлена припекшимися по плоскостям окисированными чешуйчатыми частицами 3–5, к поверхности которых припечены обломки 6 этих частиц и оксидные частицы 7 пылевидной фракции (рис. 3, б). Индивидуальная окисированная чешуйчатая частица 8 в составе агломерата имеет выпуклую форму (рис. 3, в) вследствие стремления расплава алюминия, находящегося под алюмооксидной пленкой, к сфероидизации под действием сил поверхностного натяжения. Припекшиеся к поверхности чешуйчатых частиц более мелкие окисированные обломки таких частиц могут рассматриваться как плоские зерна 9. На их поверхности фиксируются также оксидные пылевидные частицы 7.

Изучение зависимости насыпной плотности, реологических свойств и фазового состава порошка ПАП-2 от времени МО

В процессе ударно-истирающего воздействия мелющих тел при механической обработке чешуйчатых окисированных частиц порошка ПАП-2 происходят их разрушение путем излома, сдирание оксидных пленок с поверхности этих частиц, а также их соединение по контактирующим плоскостям вследствие холодной сварки. Кроме того, имеет место комкование пылевидной фракции.

Насыпная плотность порошка обычно зависит от формы, размера частиц и их распределения по размерам, определяющего преимущественный фракционный состав. В данном исследовании эти факторы задаются временем ($\tau_{\text{МО}}$) МО исходных частиц порошка.

При малом значении $\tau_{\text{МО}}$ (15 мин, рис. 4, а) чешуйчатая форма свариваемых частиц еще сохраняется, их размер укладывается в интер-

вал 7–15 мкм. С увеличением длительности МО (60 мин, рис. 4, б) наблюдается образование округлых гранул из сваренных чешуйчатых частиц при преобладании мелких (5–10 мкм) над крупными (50–120 мкм). Дальнейшее возрастание $\tau_{\text{МО}}$ (180 мин, рис. 4, в) приводило к усреднению размера образующихся гранул (100 мкм) при наличии одиночных крупных гранул величиной 300–450 мкм.

Более длительная обработка обеспечивала рост насыпной плотности получаемого гранулированного порошка (рис. 5), что связано с повышением плотности укладки более окатанных гранул, отличающихся более однородным фракционным составом. При этом возрастание параметра текучести и снижение степени утряски гранулированного порошка при увеличении $\tau_{\text{МО}}$ (рис. 6) не являются противоречивыми.

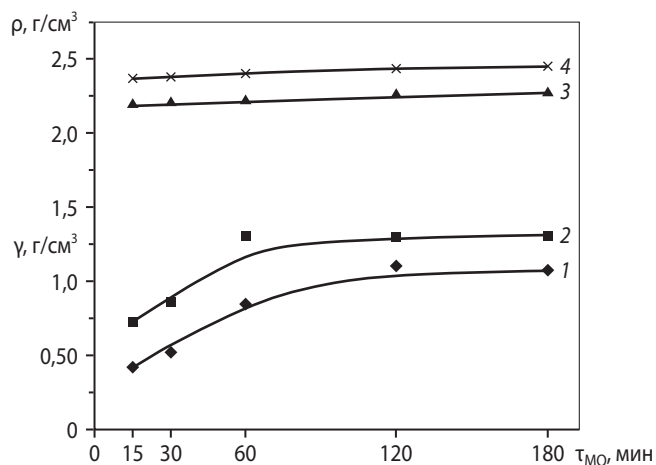


Рис. 5. Зависимость насыпной плотности порошка (γ) и плотности (ρ) призматических образцов (5×5×50 мм) от времени МО

1 – $\gamma = f(\tau_{\text{МО}})$ для свободной засыпки порошка;
2 – $\gamma = f(\tau_{\text{МО}})$ для засыпки порошка после утряски;
3 – $\rho = f(\tau_{\text{МО}})$ для сырца; 4 – $\rho = f(\tau_{\text{МО}})$ для спеченного материала

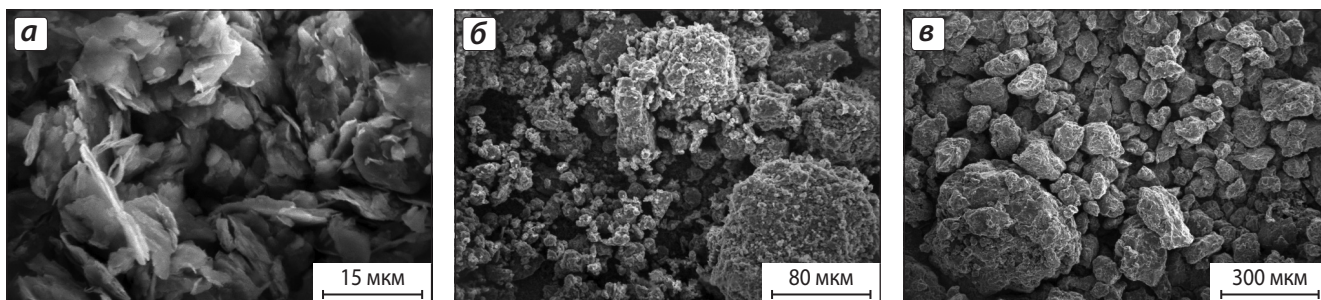


Рис. 4. Вид порошка ПАП-2 в зависимости от времени МО
 $\tau_{\text{МО}}$, мин: а – 15, б – 60, в – 180

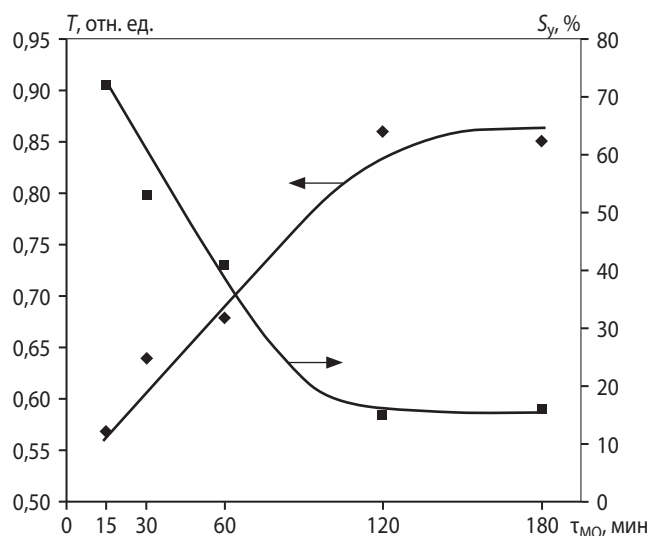


Рис. 6. Зависимость параметра текучести порошка (T) и степени его утряски (S_y) от времени МО

С изменением $\tau_{МО}$ от 15 до 180 мин в кристаллической структуре материала (пробы 2–5 в табл. 2) фиксируются сразу несколько компонент алюминия, отличающихся параметром кристаллической решетки a_0 (табл. 2). Это свидетель-

ствует о ее искажении вследствие ударного воздействия твердосплавных мелющих тел. Можно полагать, что увеличение параметра a_0 (по сравнению с его значением для исходного порошка, не подвергнутого МО, – проба 1) достигается в результате преимущественного действия растягивающих напряжений, а его уменьшение – благодаря преобладанию напряжений сжатия.

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

В процессе МО образуется θ -модификация Al_2O_3 (пробы 3, 4), появление которой в условиях обычного печного синтеза наблюдается при $t = 850 \div 900^\circ\text{C}$ [16]. В условиях эксперимента синтез $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ обеспечивается вследствие протекания экзотермической реакции окисления алюминия при локальном и импульсном ударно-истирающем воздействии твердосплавных тел. Такая механоактивация создает достаточную активность диффузии для образования $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Таблица 2. Результаты РФА исследуемых материалов

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

Примечание. Диффузное гало идентифицируемых аморфных фаз находится в области береговых углов $2\theta = 10 \div 21^\circ$;

+ и – показывают наличие или отсутствие фазы; a_0 – параметр кристаллической решетки; V – содержание фазы; $\chi_{\text{ОКР}}$ – размер области когерентного рассеяния.

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

Исследование физико-механических свойств, структуры и фазового состава реакционно-спеченного композиционного материала $\text{Al}-\text{Al}_2\text{O}_3$ в зависимости от времени МО порошка ПАП-2

Плотность сырца и реакционно-спеченного материала (см. рис. 5, кр. 3 и 4) незначительно возрастает с увеличением $t_{\text{МО}}$. Наблюдается выравнивание значений ρ для образцов, полученных из гранул, изготовленных при малом времени МО (15–30 мин) и при более длительной обработке (60–180 мин). Это объясняется высокой пластичностью гранул в первом случае и их повышенной жесткостью вследствие наклепа – во втором. В первом случае, на стадии прессования сырца, обеспечивается высокая степень его уплотнения за счет проявления значительной пластической деформации гранул, а во втором – высокая жесткость гранул препятствует пластической деформации и дополнительному уплотнению прессовки.

С увеличением параметра $t_{\text{МО}}$ наблюдается резкое снижение относительного приращения массы и относительной объемной усадки образцов после РС (рис. 7). Это связано, по-видимому, с накоплением значительной доли оксидной фазы на поверхности гранул по мере возрастания длительности МО. Эта оксидная фаза уплотняет и пассивирует поверхность гранул, препятствуя окислению расплава алюминия и сближению гранул вследствие усадки в процессе ФГ.

Кристаллическая структура реакционно-спеченного кермета (пробы 6–8) представлена одним компонентом алюминия (см. табл. 2). Данный факт объясняется тем, что РС осуществляется с участием жидкой фазы – расплава алюминия. При его затвердевании образуются кристаллы, решетки которых свободны от искажений, первоначально присущих частицам порошка после МО в течение 30 и 180 мин (пробы 3 и 5).

Уменьшение размеров ОКР керметов (пробы 6–8) по сравнению с размерами ОКР порошков, из которых они получены (пробы 1, 3, 5), происхо-

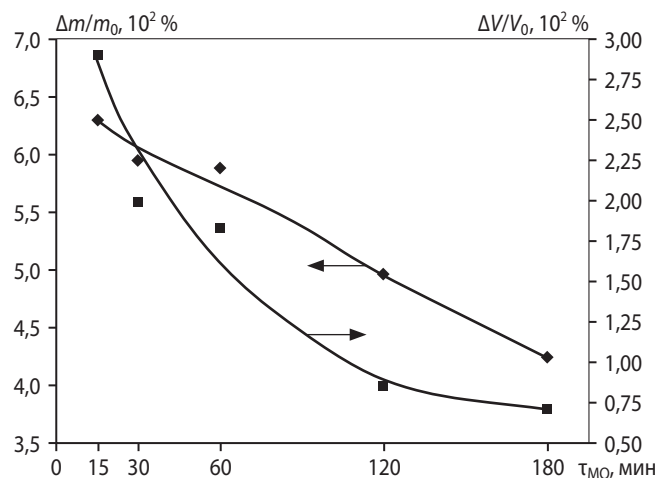


Рис. 7. Зависимость относительного изменения массы и относительной объемной усадки призматических образцов (5×5×50 мм) после реакционного спекания от времени МО порошка

дит, вероятно, вследствие гомогенизации структуры композиционного материала, протекающей с образованием мелких и однородных по размерам алюминиевых кристаллов при затвердевании Al -расплава по завершении ФГ.

Формирование аморфных фаз в составе кермета может быть связано с синтезом зародышей наноразмерных оксидных частиц в соответствии с реакцией



Наблюдается снижение механических свойств спеченного материала при увеличении времени МО (рис. 8 и 9). Эту закономерность можно объ-

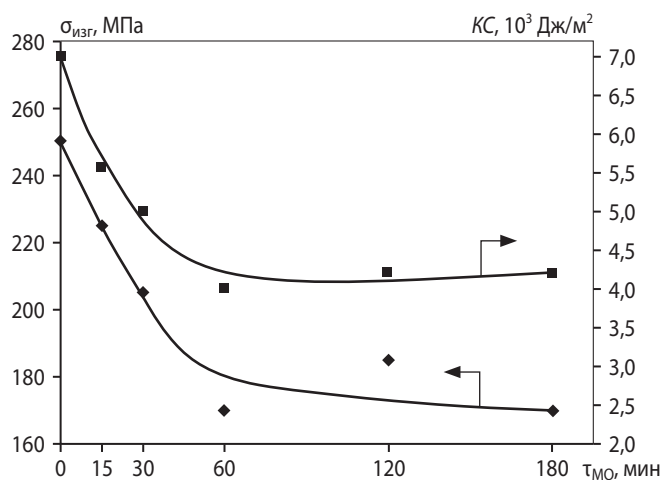


Рис. 8. Зависимость предела прочности при статическом ($\sigma_{\text{изг}}$) и ударном (КС) изгибах реакционно-спеченного материала от времени МО порошка

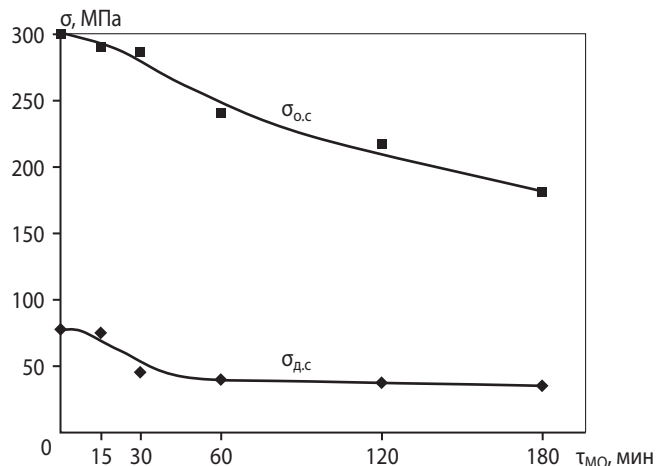


Рис. 9. Зависимость предела прочности при диаметральном и осевом сжатии реакционно-спеченного материала от времени МО порошка

яснить уменьшением общего контактного сечения образца, воспринимающего нагрузку при механическом испытании (рис. 10).

Оно формируется между соседними гранулами 1 (см. рис. 10) и определяется количеством контактных площадок 2 и величиной их поверхности.

При этом очевидно, что с увеличением длительности МО повышается жесткость округлых гранул вследствие возрастания наклепа. Это приводит к снижению способности гранул к деформации и, как следствие, к образованию малых контактных площадок между ними при прессовании сырца (при приложении давления прессования соединение гранул по контактным пло-

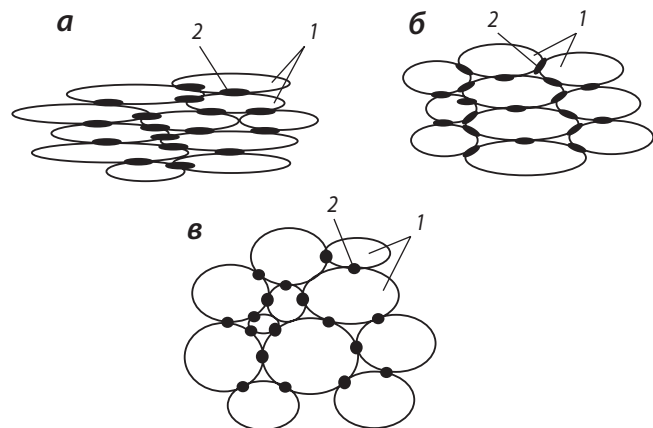


Рис. 10. Схематическое изображение структуры прессовки, полученной из гранул – продукта МО порошка ПАП-2
1 – гранулы, 2 – контактные площадки
 $\tau_{\text{МО}}, \text{мин}$: а – 15, б – 60, в – 180

щадкам происходит по механизму холодной сварки, а в процессе РС в режиме ФГ по этим площадкам имеет место жидкофазное сращивание).

Полученные фрактограммы поверхностей изломов образцов (рис. 11) подтверждают приведенное выше схематическое представление структуры материала.

На диаграммах деформирования цилиндрических образцов при осевом сжатии (рис. 12, кр. 1) зарегистрированы участки линейно-упругого (0k) и нелинейного упругопластического (km) деформирования.

При приложении нагрузки (участок 0k) испытываемые образцы оказывают упругое сопротивление деформированию благодаря наличию определенной доли оксидной фазы в их структуре, образующейся в результате МО и ФГ. Эту оксидную фазу можно рассматривать в качестве жесткого каркаса, воспринимающего нагрузку на этой начальной стадии нагружения.

Продолжение деформирования (участок km) приводит к разрушению жесткого оксидного

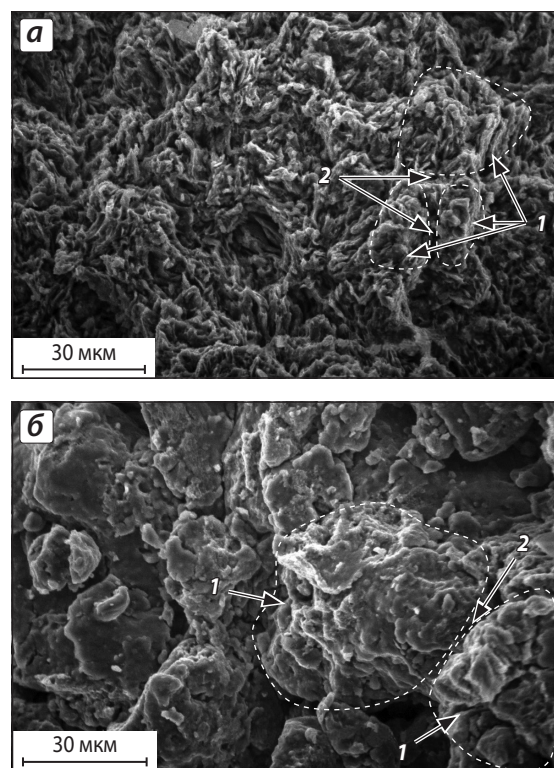


Рис. 11. Фрактограммы поверхностей изломов реакционно-спеченного материала, полученного из гранул – продукта МО порошка ПАП-2
1 – гранулы; 2 – контактные площадки между гранулами
 $\tau_{\text{МО}} = 15 \text{ мин}$ (а) и 180 мин (б)

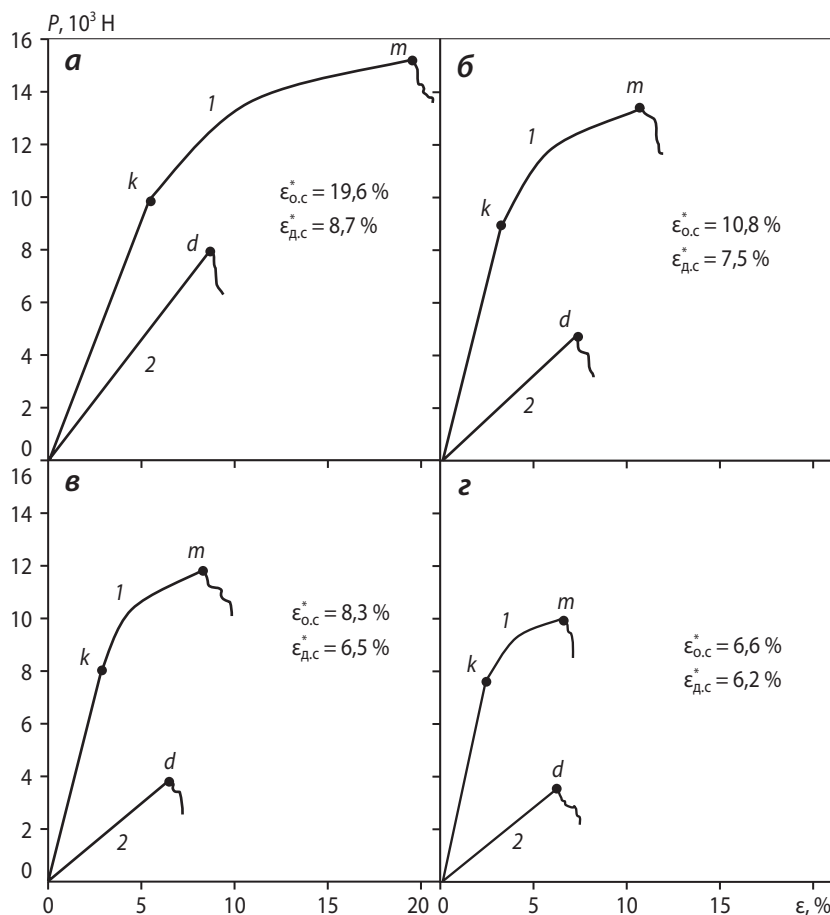


Рис. 12. Вид диаграмм деформирования цилиндрических образцов при осевом (1) и диаметральной (2) сжатии в зависимости от времени МО порошка ПАП-2

t_{MO} , мин: а – 0, б – 30, в – 120, г – 180

0k и 0d – участки линейно-упругого деформирования, km – участки нелинейного упругопластического деформирования; точки m и d – момент скачка трещины; $\epsilon_{0,c}^*$ и $\epsilon_{d,c}^*$ – величины предельной деформации соответственно при осевом и диаметральной сжатии, соответствующие моменту скачка трещины

каркаса, после чего наблюдается проявление пластической деформации алюминия. При этом возрастание нагрузки, вплоть до момента скачка трещины (точка m), объясняется уплотнением образца и приращением площади, воспринимающей нагрузку, вследствие расплющивания его торцевых поверхностей. Скачок трещины происходит под действием растягивающих напряжений, возникающих в образце в результате реализации разноименного плоского напряженного состояния [14].

При диаметральной сжатии цилиндрических образцов (рис. 12, кр. 2) зарегистрированы участки линейно-упругого деформирования (0d), проявления пластической деформации не наблюдалось. В этом случае упругое сопротивление деформированию обеспечивается жестким оксид-

ным каркасом в объеме нагружаемого образца. После этого происходит скачок трещины (т. d) вследствие хрупкого разрушения под действием растягивающих напряжений в плоскости, перпендикулярной плоскости диаметрального сечения образца [13].

Отличие тангенсов углов наклона линейных участков нагружения 0k и 0d (на кр. 1 и 2, см. рис. 12) объясняется различной степенью жесткости испытываемых образцов. При осевом сжатии она выше, чем при диаметральной, поскольку нагрузка прикладывается к большей поверхности (две торцевые поверхности цилиндра), тогда как при диаметральной сжатии площадь приложения нагрузки ограничивается линиями контакта образующей цилиндра с плоскостью нагружающего устройства.

На диаграммах P – ϵ зафиксировано уменьшение протяженности участков упругопластического деформирования (km), а также отмечена тенденция к снижению и выравниванию значений предельных деформаций при осевом и диаметральному сжатию образцов с возрастанием времени МО. Это связано, по-видимому, с повышением содержания мелкодисперсной оксидной фазы – хрупкой составляющей в структуре кермета – по мере увеличения продолжительности МО.

Заключение

Изучены закономерности механической обработки алюминиевого порошка ПАП-2 путем ударно-истирающего воздействия твердосплавных мелкоштанов в планетарной мельнице с целью его гранулирования и увеличения насыпной плотности.

Исследованы физико-механические свойства кермета $Al-Al_2O_3$, полученного РС в режиме ФГ прессовок, изготовленных из гранулированного порошка ПАП-2.

Установлено, что повышение температуры термообработки ПАП-2 на воздухе вплоть до 1200 °С не позволяет в достаточной степени увеличить его насыпную плотность за счет оксидирования частиц (насыпная плотность такого порошка в состоянии свободной засыпки $\gamma_c = 0,29 \text{ г/см}^3$ при содержании $\alpha-Al_2O_3$ – 97 % и Al – 3 %).

Для успешной реализации МО исходный порошок ПАП-2 подвергали термообработке на воздухе (350 °С, 2 ч) для выжигания стеарина с поверхности его частиц, после чего проводили МО, варьируя ее время в интервале 15–180 мин. В этом случае $\gamma_c = 0,4 \div 1,0 \text{ г/см}^3$, а насыпная плотность после утряски $\gamma_y = 0,75 \div 1,25 \text{ г/см}^3$.

Методом РФА показано, что следствием МО является искажение кристаллической решетки алюминия, это приводит к появлению в кристаллической структуре гранул компонент Al , отличающихся параметром кристаллической решетки ($a_0 = 0,40474 \div 0,40636 \text{ нм}$). Кроме того, фиксируется образование кристаллической фазы $\theta-Al_2O_3$ (2 %), которая при $t_{MO} > 120$ мин исчезает, что, вероятно, связано с ее переходом в состав аморфной фазы в результате истирания.

В кристаллической структуре реакционно-спеченного кермета искажения Al -решетки нивели-

руются вследствие образования алюминиевого расплава при ФГ в процессе РС с последующим его затвердеванием и формированием новых кристаллов, свободных от искажений.

Увеличение времени МО (от 15 до 180 мин) приводило к незначительному возрастанию плотности получаемого спеченного материала (от 2,3 до 2,5 г/см³), при этом наблюдалось снижение его механических свойств, что связано с уменьшением общего контактного сечения, воспринимающего нагрузку ($\sigma_{изг} = 250 \div 170 \text{ МПа}$, $KC = (7,0 \div 4,3) \cdot 10^3 \text{ Дж/м}^2$, $\sigma_{о,с} = 300 \div 200 \text{ МПа}$, $\sigma_{д,с} = 100 \div 70 \text{ МПа}$).

На диаграммах деформирования цилиндрических образцов при осевом сжатии зарегистрированы участки линейно-упругого и нелинейного упругопластического деформирования, а при диаметральному сжатию – только участки линейно-упругого деформирования (пластической деформации не наблюдалось). Это объясняется особенностями структуры, фазового состава и вида нагружения образцов.

При увеличении времени МО от 15 до 180 мин происходило снижение значений предельной деформации до момента скачка трещины (в случае осевого сжатия – от 10,8 до 6,6 %, диаметральному сжатия – от 7,5 до 6,2 %), что обуславливалось возрастанием жесткости гранул вследствие повышенного содержания в них мелкодисперсной оксидной фазы.

*Авторы выражают благодарность
сотрудникам ОИВТ РАН Бородиной Т. И. и Вальяно Г. Е.
за сотрудничество при изучении фазового состава
и структуры материала.*

Литература

1. Аксенов А. А., Солонин А. Н., Истомин-Кастровский В. В. // Изв. вузов. Цв. металлургия. 2004. № 4. С. 58.
2. Аксенов А. А., Солонин А. Н., Портной В. К. // Там же. 2001. № 5. С. 54.
3. Дорофеев Ю. Г., Безбородов Е. Н., Сергеев С. Н. // Там же. 2003. № 4. С. 64.
4. Гусев А. И. Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии. М.: Физматлит, 2007.
5. Иванов Д. О., Аксенов А. А., Иванов И. А. // Изв. вузов. Цв. металлургия. 2007. № 6. С. 56.
6. Самошина М. Е., Аксенов А. А., Истомин-Кастровский В. В., Гостев Ю. В. // Там же. 2006. № 1. С. 47.

7. Шляпин С. Д., Иванов Д. А., Ситников А. И. // Технол. машиностроения. 2006. № 5. С. 5.
8. Иванов Д. А., Ситников А. И., Шляпин С. Д. // Порошк. металлургия и функц. покрытия. 2008. № 3. С. 23.
9. Иванов Д. А., Иванов А. В., Шляпин С. Д. // Там же. 2010. № 4. С. 34.
10. Иванов Д. А., Иванов А. В., Шляпин С. Д. // Технол. легких сплавов. 2012. № 2. С. 78.
11. Гопиенко В. Г., Смагоринский М. Е., Григорьев А. А., Беллавин А. Д. Спеченные материалы из алюминиевых порошков. М.: Металлургия, 1993.
12. Буланов В. Я., Кватер Л. И., Долгаль Т. В. и др. Диагностика металлических порошков. М.: Наука, 1983.
13. Баринев С. М., Шевченко В. Я. Прочность технической керамики. М.: Наука, 1996.
14. Золоторевский В. С. Механические испытания и свойства металлов. М.: Металлургия, 1974.
15. Материаловедение: Учеб. для вузов / Под ред. Б. Н. Арзамасова, Г. Г. Мухина. М.: Изд-во МГТУ им. Н. Э. Баумана, 2001.
16. Шевченко В. Я., Баринев С. М. Техническая керамика. М.: Наука, 1993.

УДК 621.793 + 629.7

Обзор отечественных разработок в области защиты углеродсодержащих материалов от газовой коррозии и эрозии в скоростных потоках плазмы

© 2014 г. А. Н. Астапов, В. С. Терентьева

Московский авиационный институт (МАИ) (национальный исследовательский университет)

Статья поступила в редакцию 26.02.14 г., подписана в печать 26.03.14 г.

А. Н. Астапов – канд. техн. наук, доцент кафедры материаловедения МАИ (125993, г. Москва, А-80, ГСП-3, Волоколамское шоссе, 4). E-mail: Lexxa1985@inbox.ru.

В. С. Терентьева – докт. техн. наук, профессор той же кафедры. E-mail: k903ter@mai.ru.

Статья является продолжением цикла публикаций авторов по тематике «Многofункциональные защитные покрытия для особотеппонагруженных элементов конструкций гиперзвуковых систем». Проанализированы современные отечественные подходы к созданию однослойных и многослойных высокотемпературных защитных покрытий различных классов: стеклокерамических, получаемых разными методами; на основе оксидной керамики; бескислородных реакционно-связанных; микрокомпозиционных синергетического типа. Обращено внимание, что практически отсутствуют научно-прикладные исследования, направленные на разработку структурной и физико-химической моделей архитектуры покрытий, на обоснование их функционирования в условиях взаимодействия со скоростными потоками газов. Выбор химического состава покрытий и технологических приемов их формирования осуществляется в основном на эмпирической основе. Представлен ряд покрытий, заявленных как работоспособные в среде спокойного или слабозмущенного воздуха вплоть до температур 1600–2000 °С, однако судить об их защитной способности в условиях воздействия высокоэнтальпийных сверх- и гиперзвуковых кислородсодержащих газовых потоков не представляется возможным из-за недостаточности или отсутствия надлежащих данных. Особо выделены микрокомпозиционные покрытия синергетического типа на основе системы Si–TiSi₂–MoSi₂–B–Y, разработанные в рамках оригинального концептуального подхода к созданию многоуровневой системы тепловой защиты теплонапряженных элементов конструкций из жаропрочных материалов гиперзвуковых летательных аппаратов и их двигательных установок. Детальный анализ их функционирования в составе единой конструкционной стенки с защищаемыми углеродсодержащими материалами позволит определить тенденции и направления последующих исследований авторов с целью совершенствования разработок.

Ключевые слова: углеродсодержащий материал, углерод-углеродные и углерод-керамические композиционные материалы (УУКМ и УККМ), графит, защита от окисления, высокотемпературное покрытие, газовая коррозия, эрозия, скоростной поток, гиперзвуковой летательный аппарат.

This article is continuation of authors' publication cycle on subject «Multifunctional protective c-e for extra heat-stressed elements of structure of hypersonic systems». There was made analysis of modern domestic approaches to creation of single-ply and multilayer protective coatings of various classes: glass-ceramic, receiving by means of different methods; on the base of oxide ceramics; oxygen-free reaction-bonded; microcomposite synergetic type. There was paid attention on full absence of applied science investigations, oriented on development of structured and physic-chemical models of coatings' architecture, substantiation it's functioning in the conditions of interaction with gas' high-speed flow. Selection of coatings' chemical composition and processing technology of its formation is realized basically on empirical base. There was presented a range of coatings, declared as workable in the still or weak perturbed air up to temperature 1600–2000 °C; however, there is not realistic estimate its protective capabilities in the conditions of impact of high entalpic ultra- and hypersonic oxygenated gas flow, owing lack or absence of appropriate data. Especially pinpointed microcomposite coatings of synergetic type Si–TiSi₂–MoSi₂–B–Y, developed in the frame of original conceptual approach to creation of multilevel system of heat protection of heat-stressed construction elements from heat-resisting materials of hypersonic motor apparatus and its propulsion plants. Detailed analysis of its r within single constructive wall with protected carbonaceous material allows detect trends and directions of authors' follow-up study with the aim of development's improvement.

Key words: carbonaceous material, carbon-carbon and carbon-ceramic composite materials (CCCM), graphite, protection from oxidation, high-temperature coating, gas corrosion, erosion, high-speed flow, hypersonic motor apparatus.