

*На правах рукописи*

**Калашников Игорь Евгеньевич**

**РАЗВИТИЕ МЕТОДОВ АРМИРОВАНИЯ И МОДИФИЦИРОВАНИЯ  
СТРУКТУРЫ АЛЮМОМАТРИЧНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ  
МАТЕРИАЛОВ**

Специальность 05.16.06 –  
Порошковая металлургия и композиционные материалы

**АВТОРЕФЕРАТ**  
диссертации на соискание ученой степени  
доктора технических наук

Москва – 2011

Работа выполнена в Учреждении Российской академии наук  
Институте металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН

Научный консультант: доктор технических наук, профессор  
Чернышова Татьяна Александровна

Официальные оппоненты:  
доктор технических наук, профессор,  
член-корреспондент РАН Алымов Михаил Иванович

доктор технических наук, профессор Шиганов Игорь Николаевич

доктор технических наук, профессор Кузнецов Евгений Владимирович

Ведущая организация: ОАО «Композит» г. Королев, Московская область

Защита состоится 7 декабря 2011 года в 14-00 часов на заседании диссертационного совета Д 002.060.02 при Учреждении Российской академии наук Институте металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН по адресу: 119991, Москва, Ленинский проспект, д. 49, ГСП-1.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Учреждения Российской академии наук Институте металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН

Автореферат разослан « \_\_\_\_ » \_\_\_\_\_ 2011 года

Ученый секретарь диссертационного совета  
доктор технических наук, профессор



А.Е. Шелест

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность проблемы.** Развитие современной техники требует качественного улучшения технических характеристик машин и механизмов, которое может быть обеспечено только при условии создания и комплексного использования принципиально новых конструкционных материалов. Условия эксплуатации выдвигают крайне жесткие требования к новым материалам, главными из которых являются обеспечение максимальной прочности и жесткости конструкций при минимальных весовых характеристиках, максимальной ударной вязкости в широком диапазоне температур, высоких износостойкости и несущей способности, необходимых трибологических свойств, высокой усталостной прочности, надежности и длительного ресурса при воздействии значительных нагрузок и термоциклирования. Важное значение на современном этапе приобретает повышение конкурентных преимуществ изделий при внедрении новых материалов за счет замены традиционных материалов на основе дорогостоящих цветных металлов (Cu, Sn и др.). Этим требованиям удовлетворяют металломатричные дисперсно наполненные композиционные материалы (КМ), целенаправленное регулирование состава и совершенствование методов изготовления которых позволяет выйти на принципиально новый уровень эксплуатационных свойств и низкой себестоимости.

Разработка новых функциональных и конструкционных металлических материалов, армированных высокопрочными дисперсными наполнителями, занимает значительное место в работах отечественных и зарубежных исследователей. В работах М.Х. Шоршорова, И.Н. Фридляндера, С.Е. Салибекова, И.В. Горынина, А.В. Логунова, Т.А. Чернышовой, Б.И. Семенова и др. (Россия), A.R. Kennedy, M.M. Makhlof, A.A. Baker, S. Das, B.K. Prasad, M.K. Surappa, M.C. Breslin, A.T. Alpas, P.K. Rohatgi, Y. Wang и др. (США, Англия, Германия, Япония, Китай, Индия), сообщается о разработке и опробовании новых композиционных материалов систем Al-B, Al-C, Al-SiC, Al-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Al-B<sub>4</sub>C, Mg-B<sub>4</sub>C, Mg-B, Mg-C, Mg-SiC в различных изделиях современной техники. Замена монолитных традиционных материалов на КМ позволяет повысить надежность и весовую эффективность конструкций. КМ на базе легких сплавов, армированных частицами, благодаря их высоким антифрикционным характеристикам в сочетании с высокими износостойкостью, несущей способностью, демпфирующими свойствами, малым удельным весом, высокими температурами эксплуатации (до 0,8-0,9 от температуры плавления матриц), являются весьма перспективными материалами для пар трения судовых конструкций, вертолетов, нефтедобывающего оборудования, прокатных станков, текстильных станков.

При высокой объемной доле армирующих частиц КМ систем Al-SiC, Al-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Al-TiC, Al-B<sub>4</sub>C, Mg-B<sub>4</sub>C, Mg-SiC обнаруживают высокую контактную прочность, благодаря которой из них могут быть изготовлены опорные элементы грузовых рольгангов, подложки зеркал систем наведения, детали гидроаппаратов.

Однако, несмотря на высокие физико-механические показатели КМ, создающие им вполне самостоятельную нишу, в рамках которой они имеют существенные преимущества среди известных конструкционных материалов, их применение до сих пор не вышло из стадии полупромышленного опробования. Это связано в первую очередь с недостаточной проработкой технологии изготовления КМ, а также сложностью контроля уровня взаимодействия компонентов, определяющего стабильность физико-механических характеристик КМ, и высокой стоимостью большинства армирующих наполнителей. Новые КМ требуют также новых конструкторских решений, позволяющих в полной мере реализовать их преимущества перед традиционными материалами.

Существует значительный резерв в дальнейшем совершенствовании свойств дисперсно наполненных КМ за счет развития нанотехнологий и реализации принципов трансформационного упрочнения, особенно эффективных для гетерофазных систем, к которым относятся КМ: разработке методов введения в металлическую матрицу армирующих компонентов различной природы, объемного содержания и размера, в том числе механоактивированных, модифицирующих нанофаз; создания гибридных КМ за счет полиармирования, функционального армирования; регулирования состава матричных сплавов; применения сверхбыстрой закалки с целью получения аморфного состояния и формирования субмикроструктурных структур при последующих термообработках; применения методов термомеханической обработки.

Эти подходы актуальны и при разработке КМ для узлов трения машин и механизмов, поскольку позволяют сформировать на рабочих поверхностях трибосопряжений переходные слои, обеспечивающие режим безызносного трения, увеличить контактную прочность, минимизировать габаритные размеры и удельные массовые характеристики узлов трения.

Эффективным способом дальнейшего повышения служебных свойств КМ - высокотемпературной прочности, жесткости, несущей способности, износостойкости, а также снижения стоимости и повышения технологичности КМ, может стать осуществление синтеза армирующих компонентов непосредственно в процессах изготовления КМ. Для реализации этих идей наиболее предпочтительными представляются литейные процессы получения КМ, так как в жидкофазных процессах химические реакции *in-situ* формируют в матрице равновесные армирующие фазы, термодинамически стабильные, не имеющие загрязнений на поверхности, с лучшими межфазными свойствами (смачиваемостью).

Дополнительное трансформационное упрочнение литых КМ может быть достигнуто при сочетании методов *ex-situ* и *in-situ*, т.е. при полиармировании высокопрочными наполнителями микронного размера и наноразмерными добавками.

Таким образом, совершенствование методов синтеза дисперсно наполненных композиционных материалов с целью достижения заданных эксплуатационных свойств, представляет собой актуальную задачу.

**Цель исследования** Разработка эффективных технологий жидкофазного совмещения компонентов металломатричных дисперсно наполненных композиционных материалов. Создание новых дисперсно наполненных композиционных материалов на базе сплавов алюминия с повышенными триботехническими характеристиками за счет выбора составов и совершенствования методов изготовления КМ, обеспечивающих упрочнение за счет новых термодинамически стабильных армирующих фаз, сохранения в матрице вводимых извне тугоплавких армирующих наполнителей, в том числе наноразмерных, модифицирования матрицы наноразмерными тугоплавкими добавками.

Для достижения указанной цели поставлены **следующие основные задачи:**

1. Разработать научно-технологические основы процессов получения литых композиционных дисперсно-наполненных материалов с матрицами из легких сплавов и полуфабрикатов из них, в том числе высокоармированных.

2. Оценить теоретически и подтвердить экспериментально роль наноразмерных тугоплавких фаз в качестве нуклеантов при кристаллизации алюминиевых матричных сплавов.

3. Разработать методы введения в КМ модифицирующих добавок. Оценить эффективность применения в алюмоматричных КМ наноразмерных модификаторов в виде частиц керамики, алмаза, а также шунгитовых пород в качестве доступного и дешевого минерального сырья для изготовления дискретно армированных КМ.

4. Изучить особенности трибологического поведения гетерофазных материалов различных составов. Провести оценку целесообразности введения наноразмерных модификаторов в алюмоматричные КМ, работающих в составе трибопар.

5. Создать новые рецептуры антифрикционных композиционных материалов (состав матриц, вид, объемное содержание и фракционный состав наполнителей).

6. Разработать методы полиармирования, позволяющие регулировать контактное взаимодействие в подвижных сопряжениях механизмов и машин, увеличить нагрузочную способность и снизить коэффициент трения.

**Научная новизна.** Новизна работы состоит в реализации принципиально новых методов синтеза КМ, сочетающих методы армирования *ex-situ* и *in-situ*, расширяющих возможности целенаправленного регулирования свойств КМ за счет: создания гибридных (полиармированных) структур, изменения уровня дисперсности и распределения компонентов КМ, уровня межфазных связей.

Показано, что тугоплавкие нанофазы, закрепленные на носителе при механоактивации, и введенные *ex-situ* в расплав, выполняют роль нуклеантов при кристаллизации. Впервые, в качестве наноразмерных модификаторов литых алюмоматричных КМ опробованы шунгиты с фуллереноподобной структурой.

Показано, что одним из способов введения, плохо смачивающихся армирующих наполнителей (например, нитевидных кристаллов карбида кремния), может быть изготовление композиционных лигатур в виде композиционных порошков. Разработанный и реализованный метод диспергирования композиционного электрода, оплаваемого электронным лучом, позволяет получать композиционные порошки на основе не только легкоплавких сплавов, но и на основе тугоплавких и химически активных металлов.

На основе оценки морфологических изменений покрытий из Cr и Fe на нитевидных кристаллах карбида кремния при различных режимах термообработки определена энергия активации адгезии этих металлов к подложке из НК SiC. Ее значения равны 175 кДж/моль и 198 кДж/моль для Cr и Fe соответственно. Показано, что покрытия из Cr и Fe на плохо смачивающихся НК SiC могут выполнять функции технологических при производстве композиционных порошков диспергированием композиционного электрода.

Посредством технологических экспериментов изучено влияние легирования на контактное взаимодействие алюминиевых расплавов с карбидом кремния и величину адгезии между компонентами. Рассчитанные значения энергии активации адгезии составили 322, 342 и 358 кДж/моль для сплавов Al-Vi, Al-Mg и Al, соответственно.

Показано, что КМ с высокой долей дискретного наполнителя могут быть получены при жидкофазном совмещении компонентов за счет использования капиллярного эффекта при прессовании в присутствии жидкой фазы.

Определено влияние модифицирующих наноразмерных добавок на процессы кристаллизации и трансформационного упрочнения КМ. Показано, что по модифицирующему влиянию на структуру КМ (размер зерен  $\alpha$ -Al, размер и количество интерметаллидных фаз, дисперсность эвтектик) наноразмерные тугоплавкие добавки располагаются в порядке возрастания в следующий ряд: синтетические алмазы, SiC, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, W, W-C, TiCN, что согласуется с возрастающей долей металлической связи в наполнителях.

На основе исследований структуры поверхностных слоев после испытаний КМ на трение и износ, состава, формы дебриса, профиля изнашивания определены закономерности трибологического поведения КМ новых составов при различных видах и параметрах нагружения (сухое трение скольжения в широком диапазоне скоростей и нагрузок). Показано, что формирование на поверхности трения промежуточного слоя в виде механической наноструктурированной смеси из материала КМ, контртела и их окислов обеспечивает расширение диапазона стабильных режимов трения, снижение коэффициентов трения и увеличение износостойкости.

**Практическая значимость:** Получены и исследованы КМ на основе алюминия с титаном и никелем в качестве легирующих элементов и наноразмерными нуклеантами: частицами синтетического алмаза (C), частицами карбида кремния (SiC), порошками оксида алюминия (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), вольфрама (W), порошками карбонитрида титана (TiCN) и вольфрам-углеродной композиции (W-C), порошками наноструктурированной

шунгитовой породы, содержащей углерод в форме гиперфуллереновых структур.

Предложены антифрикционные композиции новых составов на базе промышленных сплавов АК12, АК12М2МгН, полиармированные дискретными частицами SiC, TiC и интерметаллидными фазами, модифицированные наноразмерными добавками, с более высокими триботехническими показателями по сравнению с традиционными антифрикционными сплавами типа АОМ 20-1, БрО5Ц5С5: увеличена задиростойкость, снижена интенсивность изнашивания, повышены нагрузочная способность и стабильность процесса трения, расширен диапазон трибонагружения. При этом стоимость КМ антифрикционного назначения ниже стоимости традиционных материалов на основе дорогостоящих цветных металлов (Cu, Sn и др.) по причине дешевизны дискретных микроразмерных наполнителей и малого процентного содержания модифицирующих наноразмерных добавок. Выигрыш в весовых характеристиках по сравнению с баббитами составляет не менее 2,5 раз. Технология получения новых КМ легко адаптируется к условиям серийного литейного производства, материалы допускают обработку давлением и механическую обработку, наплавку и сварку.

Выбраны технологические варианты изготовления литых дисперсно наполненных КМ на базе алюминиевых сплавов, способы введения в матричные сплавы наноразмерных модификаторов структуры, в том числе из шунгитовых пород, режимы совмещения компонентов КМ при полиармировании.

Разработаны и запатентованы: (1) способ получения полуфабрикатов КМ в виде композиционных порошков на основе алюминиевых и титановых матриц электроннолучевым центробежным распылением; (2) способ получения высокоармированных КМ; (3) способ рафинирования алюминиевых сплавов; (4) литой КМ на основе алюминиевого сплава, упрочненный интерметаллидными фазами и высокопрочными керамическими микронными и наноразмерными частицами и способ его получения.

Проведенные исследования реализованы в рамках: Договора № 10/10 от 09 июня 2006 года между ИМЕТ РАН и Искра Индустрии КО.,ЛТД (Япония) «Исследование технологических возможностей получения высокоармированного дисперсно упрочненного композиционного материала Al-SiC»; Договора №14/10 от 31 октября 2007 года между ИМЕТ РАН и ОАО "НИИ Стали" «Изготовление опытной партии образцов алюмоматричных композиционных материалов, модифицированных наноразмерными фазами»; Программы «Разработка и внедрение алюмоматричных композиционных материалов в узлах трения-скольжения техники лесохозяйственного назначения» между ИМЕТ РАН и «Центральным опытно-конструкторским бюро лесохозяйственного машиностроения» (ОАО «ЦОКБлесхозмаш»), 2009-2010 г.г.; Программы «Разработка и апробация новых алюмоматричных композиционных материалов в узлах трения нефтедобывающего оборудования» между ИМЕТ РАН и "ПК. Борец" "Центр разработки нефтедобывающего оборудования" (ЦРНО), 2008-2011г.г.

**Работа выполнена** в рамках Программы фундаментальных научных исследований Государственных Академий наук на 2002-2012г.г. (Распоряжение Правительства РФ от 27.02.2008г. № 233-р); Программы фундаментальных исследований Президиума РАН №18 "Разработка методов получения химических веществ и создание новых материалов"; Программы фундаментальных исследований ОХНМ РАН № 02 "Разработка трансформационно упрочненных композиционных материалов на базе легких сплавов с наполнителями нового поколения"; ФЦП Министерства науки и образования РФ "Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития науки и техники" (НИОКР, тема №62), 2002-2004г.г.; а также по Проектам РФФИ № 05-03-32217-а "Исследование и разработка дисперсно упрочненных металломатричных композиционных материалов триботехнического назначения", 2005-2007г.г.; РФФИ 08-03-12024-офи "Разработка принципиально новых алюмоматричных композиционных материалов с наноразмерными наполнителями", 2008-2009 г.г.; РФФИ № 10-08-90017 Бел\_а. "Наноструктурирование алюмоматричных композиционных материалов, изготавливаемых реакционным литьем: теория и технология", 2010-2011г.г.; Научной школы НШ 2991.2008.3: "Физико-химия и технология взаимодействия термической плазмы с веществом с целью создания материалов с особыми свойствами" (2008-2009 г.г.), раздел: "Разработка теоретических основ объемного наноструктурирования металлических матричных сплавов и композиционных материалов, в том числе с использованием ex-situ наноструктурированных модификаторов, произведенных методом плазмохимического синтеза".

**Достоверность** результатов и выводов диссертации обеспечена использованием современных методов исследования. Интерпретация результатов исследований базируется на современных представлениях о межфазном взаимодействии, структуре и свойствах гетерофазных материалов, механизмах трения и изнашивания. Теоретические положения согласуются с экспериментальными данными, в том числе с результатами исследований других авторов, и подтверждены успешной реализацией разработанных методик и технологий в производстве деталей из КМ.

**Вклад соискателя.** Личное участие автора выразилось в постановке задач исследований, проведении экспериментов, получении основных научных результатов; разработке методов синтеза КМ при использовании различных наполнителей, композиционных лигатур и наноразмерных модификаторов структуры; анализе механизмов изнашивания и выборе составов КМ в соответствии с условиями трибонагружения; разработке научно обоснованных рекомендаций к использованию КМ в реальных узлах трения.

**Публикации.** По теме диссертации опубликована 61 печатная работа, в том числе 18 статей в журналах, рекомендованных ВАК РФ, получено 1 авторское свидетельство СССР и 3 патента РФ.

**Апробация работы.** Основные результаты работы доложены на 28 конференциях, симпозиумах и совещаниях, в том числе: XX-ой и XXI-ой научно-техн. конф. «Физика и механика композиционных материалов» (Гомель, 1991, 1993), VII-ой научно-техн. конф. «Проблемы создания

конструкций из композиционных материалов и их внедрения в специальные отрасли промышленности» (Миасс, 1992), Second Sino-Russia symposium «Actual problems of contemporary materials science» (China, Xi An, 1993), First International Conference «High temperature capillarity» (Bratislava, 1994), Межд. конф. «Нанотехнологии и их влияние на трение, износ и усталость в машинах» (Москва, 2004), Межд. симпозиуме «Образование через науку» (Москва, 2005), Научно-техн. конф. «Аэрокосмические технологии» (Реутов, 2005), Межд. научно-техн. конф. «Актуальные проблемы трибологии» (Самара 2007), Республиканской научно-техн. конф. «Получение нанокompозитов, их структура и свойства» (Ташкент, 2007), 6-ой Всероссийской школы-конф. «Нелинейные процессы и проблемы самоорганизации в современном материаловедении (индустрия наносистем и материалы)» (Воронеж, 2007), Научной сессии МИФИ «Теоретические проблемы физики» (Москва, 2008), 5-ой Московской Межд. конф. «Теория и практика технологий производства изделий из композиционных материалов и новых металлических сплавов» (Москва, 2008), V-ой Межд. конф. «Материалы и покрытия в экстремальных условиях» (Жуковка, 2008), V-ой Межд. конф. «Кинетика и механизм кристаллизации. Кристаллизация для нанотехнологий, техники и механики» (Иваново, 2008), VII-ой Межд. научно-техн. конф. «Современные металлические материалы и технологии» (Санкт-Петербург, 2009), 6-ой Межд. конф. «Теория и практика технологии производства изделий из композиционных материалов и новых металлических сплавов» (Москва, 2009), X Sino-Russian Symposium «New Materials and Technologies» (China, Jiaying, 2009), 3-ем Российском научно-техн. совещании «Взаимодействие науки и литейно-металлургического производства» (Самара, 2010), V-ой Межд. науч.-техн. конференции «Современные методы и технологии создания и обработки материалов» (Минск, 2010), VI-ой Межд. конф. «Материалы и покрытия в экстремальных условиях» (Ялта, 2010), II-ой Межд. научной конф. «Наноструктурные материалы – 2010» (Киев, 2010), Межд. научно-техн. конф. «Нанотехнологии функциональных материалов» (Санкт-Петербург, 2010), VI-ой Межд. научной конф. «Кинетика и механизм кристаллизации. Самоорганизация при фазообразовании» (Иваново, 2010), X-ой Межд. научной конф. «Химия твердого тела: наноматериалы, нанотехнологии» (Ставрополь, 2010), X-ой Межд. конф. «Исследование, разработка и применение высоких технологий в промышленности» (Санкт-Петербург, 2010), Межд. конф. «Фуллерены и наноструктуры в конденсированных средах» (Минск, 2011), Межд. научно-техн. конференции «Современные металлические материалы и технологии (СММТ 2011)» (Санкт-Петербург, 2011).

**Структура работы.** Диссертация состоит из введения, 7 глав, общих выводов и списка литературы включающего 382 наименования. Диссертация изложена на 428 страницах, содержит 166 рисунков и 51 таблицу. Приложение составляет 23 страницы.

## **ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ**

**Введение.** Во введении обоснована актуальность темы диссертации, определены цель и задачи исследования, дана общая характеристика работы.

## 1. СИНТЕЗ ДИСПЕРСНО АРМИРОВАННЫХ КМ

На основе публикаций отечественных и зарубежных исследователей дан обзор методов получения дисперсно армированных металломатричных композиционных материалов, обозначены основные проблемы, возникающие при изготовлении. В качестве матриц КМ используют сплавы алюминия, магния, титана, железа, кобальта, меди и бериллия. Наиболее широко производят КМ с матрицами из алюминиевых сплавов. В качестве упрочнителей используют нитевидные кристаллы (НК) и частицы керамики SiC, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiB<sub>2</sub>, B<sub>4</sub>C, TiC, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> или углеродные материалы. Эти частицы, диспергированные в сплавах, увеличивают их модуль упругости, твёрдость, износостойкость и прочность при комнатной и повышенных температурах. Армирование обычно осуществляют по технологиям порошковой металлургии или литья, при этом керамические частицы вводят ex-situ в твердую или жидкую матрицу, соответственно. В последнее время получил развитие метод изготовления КМ на базе контролируемых химических реакций in-situ, когда армирующие наполнители формируются непосредственно в процессе совмещения из компонентов матрицы и реакционно активных добавок. Такие КМ характеризуются высокими физико-механическими свойствами вследствие формирования когерентных или частично когерентных границ между матрицей и новыми фазами, зародившимися в реакциях in-situ.

Однако, несмотря на более чем полувековой период исследований КМ с металлическими матрицами, в том числе микроструктуры, характера процессов на межфазных границах матрицы и упрочнителя и механических свойств, сложность работы с этими системами, состоящими из разнородных материалов, препятствует широкому практическому использованию КМ. Основные трудности состоят в получении оптимального взаимодействия между матрицей и упрочнителем без чрезмерной химической или механической деградации их свойств. Кроме того, необходимо уточнение базовых знаний механизмов упрочнения КМ для теоретического прогнозирования и разработки более совершенных композиционных материалов. На основе анализа существующих современных методов изготовления КМ для реализации упрочнения при синтезе металломатричных КМ в диссертационной работе выбраны жидкофазные способы совмещения компонентов.

## 2. ПРИНЦИПЫ ВЫБОРА И МЕТОДЫ СИНТЕЗА УПРОЧНЯЮЩИХ ИНТЕРМЕТАЛЛИДНЫХ ФАЗ В АЛЮМОМАТРИЧНЫХ КМ

Как уже было отмечено, эффективным способом повышения служебных свойств КМ - высокотемпературной прочности, жесткости, несущей способности, износостойкости, а также снижения стоимости и повышения технологичности КМ - может стать осуществление синтеза армирующих компонентов непосредственно в процессах изготовления КМ. Такое упрочнение КМ является результатом химических реакций между матрицей и добавками реакционно-активных металлов, газов или химических соединений, обеспечивающих образование in-situ (по месту) тугоплавких высокопрочных

оксидных, нитридных, карбидных или интерметаллидных армирующих фаз. В этой связи представляется важным обсудить принципы подбора добавок, обеспечивающих формирование упрочняющих фаз.

Естественным является требование, что в выбранной системе должна быть возможность создания тонкой дисперсии второй упрочняющей фазы. Признано, что интерметаллические соединения с Al наиболее перспективны в качестве фаз-упрочнителей в пластичных, термически стабильных дисперсно-упрочненных Al-сплавах. Хотя для упрочнения Al может быть использовано большое число интерметаллидов, триалюминидные соединения типа  $Al_3M$  (где M является элементом групп переходных или редкоземельных металлов) имеют особенно привлекательные характеристики. К ним относится низкая плотность ( $Al_3M$  номинально содержат атомную долю 75% Al), высокая удельная прочность, термическая стабильность, высокая температура плавления, а также высокая стойкость к окислению (в основном из-за высокого содержания Al).

Сходство в кристаллическом строении с матрицей позволяет иметь согласованное взаимодействие между двумя фазами, которое, в свою очередь, повышает эффективность упрочнения дисперсной фазой. Кроме того, малое рассогласование решеток сводит к минимуму удельную поверхностную энергию межфазных границ, обеспечивая стабильность при высоких температурах за счет снижения движущей силы для укрупнения кристаллитов, т. е. избытка свободной энергии, связанного с поверхностью раздела между частицами и матрицей.

Проведен анализ современных публикаций по растворимости и диффузии легирующих элементов в  $\alpha$ -Al. Показано, что по термодинамическим и кинетическим требованиям для интерметаллидного упрочнения в алюмоматричных КМ наиболее подходят V, Ti, Cr, Hf, Zr, Sc. Однако следует учитывать и другие критерии, такие как плотность и такой важный показатель, как стоимость перечисленных металлов. По критерию низкой плотности подходят Sc и Ti, а по критерию стоимости - только Ti.

Таким образом, в качестве упрочняющей фазы в КМ с матрицами на основе алюминия, наряду со специально вводимыми ex-situ частицами твёрдых, тугоплавких материалов (карбидов, нитридов или оксидов) могут быть использованы интерметаллидные фазы, образующиеся в результате реакций in-situ. В этом случае легирующие элементы должны удовлетворять следующим требованиям: быть способными образовывать фазу упрочнения; обладать низкой растворимостью в твердом алюминии; иметь низкий коэффициент диффузии в  $\alpha$ -Al; обеспечивать сохранение традиционных методов разлива композиционных сплавов.

Этими качествами обладает Ti. Гранулы Ti, введенные в расплав Al, участвуют в образовании интерметаллидов (в основном  $Al_3Ti$ ) как упрочняющей фазы. Кроме того Ti был использован в экспериментах в качестве носителя для введения нанометровых модификаторов: наночастиц синтетического алмаза и карбида кремния, нанопорошков  $Al_2O_3$ , W, W-C, TiCN, полученных плазмохимическим синтезом, и наноразмерных продуктов модифицирования природных углеродосодержащих пород (шунгитов).

### 3. ОСОБЕННОСТИ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ В ПРИСУТСТВИИ НАНОРАЗМЕРНЫХ ФАЗ

Формирование микроструктуры в литых КМ в значительной степени определяется первичными процессами зарождения в расплаве твердых фаз, которые в общих чертах описываются классической теорией нуклеации.

На практике кристаллизация почти всегда реализуется гетерогенно, поскольку в реальном расплаве присутствует неконтролируемое количество твердых частиц примесей. В определенных случаях такие центры образования новой фазы вводят преднамеренно.

В классической теории гетерогенной нуклеации процесс зарождения частиц новой фазы происходит на поверхности частиц примесей, которые уменьшают величину энергетического барьера. Когда кристаллит образуется на частице модификатора, то часть межфазной границы кристаллит-жидкость заменяется границей кристаллит-нуклеант, что уменьшает его свободную энергию, и создается возможность для его роста.

Зародыши твердой фазы формируются в виде полусферических частиц на поверхности центров образования новой фазы (нуклеантов). Физическую основу гетерогенного образования зародышей можно представить так. В однородной среде условие превращения кластера в зародыш сводится к тому, чтобы его радиус достиг критической величины, соответствующей данной степени переохлаждения. Переохлаждение для свободного роста  $\Delta T$  и диаметр частицы нуклеанта  $d$  связаны соотношением:

$$\Delta T = \frac{4\sigma}{\Delta S_v d}, \quad (1)$$

где  $\sigma$  - удельная межфазная энергия поверхности раздела твердое-жидкое;  $\Delta S_v$  - энтропия плавления единицы объема сплава.

Таким образом, добавление модификаторов должно способствовать измельчению алюминиевого композиционного сплава. Два фактора могут обеспечивать успешное измельчение фрагментов литой структуры: введение частиц модификатора (нуклеанта), которые могут выступать в качестве потенциальных центров для зарождения  $\alpha$ -Al зерен, или введение легирующих элементов, обеспечивающих получение частиц модификатора на месте (в реакциях in-situ). Этот вывод применим к различным системам. В диссертационной работе исследованы сплавы на основе алюминия с титаном в качестве легирующего элемента и наноразмерными нуклеантами: частицами синтетического алмаза (C) крупностью 50 и 150 нм; частицами карбида кремния (SiC) размером 17 и 40 нм; порошками оксида алюминия ( $Al_2O_3$ ) и вольфрама (W) размером 50 нм; порошками карбонитрида титана (TiCN) и вольфрам-углеродной композиции (W-C) размером 30 нм; порошками наноструктурированной шунгитовой породы, содержащей углерод в форме гиперфуллереновых структур (полых сферических или эллипсоидных частиц, образованных плавно изогнутыми пакетами углеродных слоев), наноразмерные волокна и частицы SiC и наноразмерные частицы  $FeSi_x$ .

Результаты численного моделирования и данные экспериментов большого числа исследователей говорят о том, что применение частиц нуклеанта малых размеров даёт сплав с более мелким зерном. В связи с этим представляется важной задача проверки эффективности применения наноразмерных нуклеантов.

Следует отметить, что обсуждая возможности использования наноразмерных нуклеантов как модификаторов структуры, необходимо иметь в виду возможную размерную зависимость удельной межфазной энергии твёрдое-жидкое. Эта проблема изучалась многими авторами (Чижик С.И., Гладких Н.Т., Шоршоров М.Х., Алымов М.И.). На языке, применяемом для описания макроскопических явлений, размерная зависимость межфазной энергии означает, что с уменьшением размеров частиц нуклеанта изменяется угол смачивания, т.е. изменяются условия смачивания частиц расплавом. Так, если межфазная энергия с размерами частиц снижается, то частицы веществ, которые в макромасштабе не смачиваются (например, углеродные материалы), при переходе к наноразмерам, возможно, смачиваются. Это требует экспериментальной проверки. Впрочем, как отмечают все авторы, эти явления должны проявляться только при размерах частиц менее 10 нм.

Частицы становятся активными центрами зарождения новой фазы при переохлаждении, определяемом формулой (1). Например, если в Al сплаве применяется нуклеант с  $d = 1$  мкм, то расчёт по этой формуле даёт значение переохлаждения, при котором кристаллиты с диаметром 1 мкм становятся критическими зародышами фазы  $\alpha$ -Al, равное  $\Delta T = 0,5K$ . Уже такое малое переохлаждение ведёт к инициированию интенсивной гетерогенной нуклеации. Если же, применяется нуклеант с размерами частиц  $d = 50$  нм, получим для требуемого переохлаждения величину  $\Delta T = 10K$ . Это значительное переохлаждение и, прежде чем начнётся гетерогенная нуклеация, с большой вероятностью уже будет развиваться гомогенная нуклеация.

Таким образом, при уменьшении размеров частиц применяемого нуклеанта действуют как благоприятные факторы (увеличивается общее число центров зарождения, а размеры зародышей равны размерам частиц нуклеанта), так и неблагоприятные (увеличение требуемого для начала гетерогенной нуклеации переохлаждения). Эти противоположно действующие тенденции приводят к наличию минимума на кривой зависимости размера зёрен сплава от размеров частиц нуклеанта. Разумеется, этот минимум для каждого вида нуклеантов (с учетом размерной зависимости межфазной энергии) будет соответствовать разным значениям размеров их частиц. Дополнительные осложнения для анализа этих процессов связаны с тем, что определённый уровень переохлаждения на фронте кристаллизации задаётся скоростью охлаждения в данных условиях литья. Можно надеяться, что приведенные теоретические положения применимы не только к простым алюминиевым сплавам, но и к гетерогенным материалам. Однако, целесообразность применения нуклеантов в таких сложных системах и определение их эффективности с учетом природы, формы и размеров, требуют проверки и экспериментального подтверждения.

#### 4. ИСХОДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ КМ

С целью изготовления КМ применяли стандартные и модельные алюминиевые сплавы, армирующие наполнители в виде частиц и нитевидных кристаллов (НК), частицы карбидов и оксидов микронного размера, наноразмерные модификаторы и реакционно-активные добавки.

В качестве матричных сплавов для изготовления КМ применяли чистый алюминий А99 (ГОСТ 11069-2001), и алюминиевые сплавы систем Al-Cu-Mg и Al-Si. С целью предварительной обработки алюминиевых сплавов, используемых при изготовлении КМ, проведено рафинирование матричных сплавов от газов, окислов и других неметаллических включений (патент №2318029).

В качестве реакционно-активных добавок применяли частицы титана и никеля различного фракционного состава (ТУ 48-05-30-71).

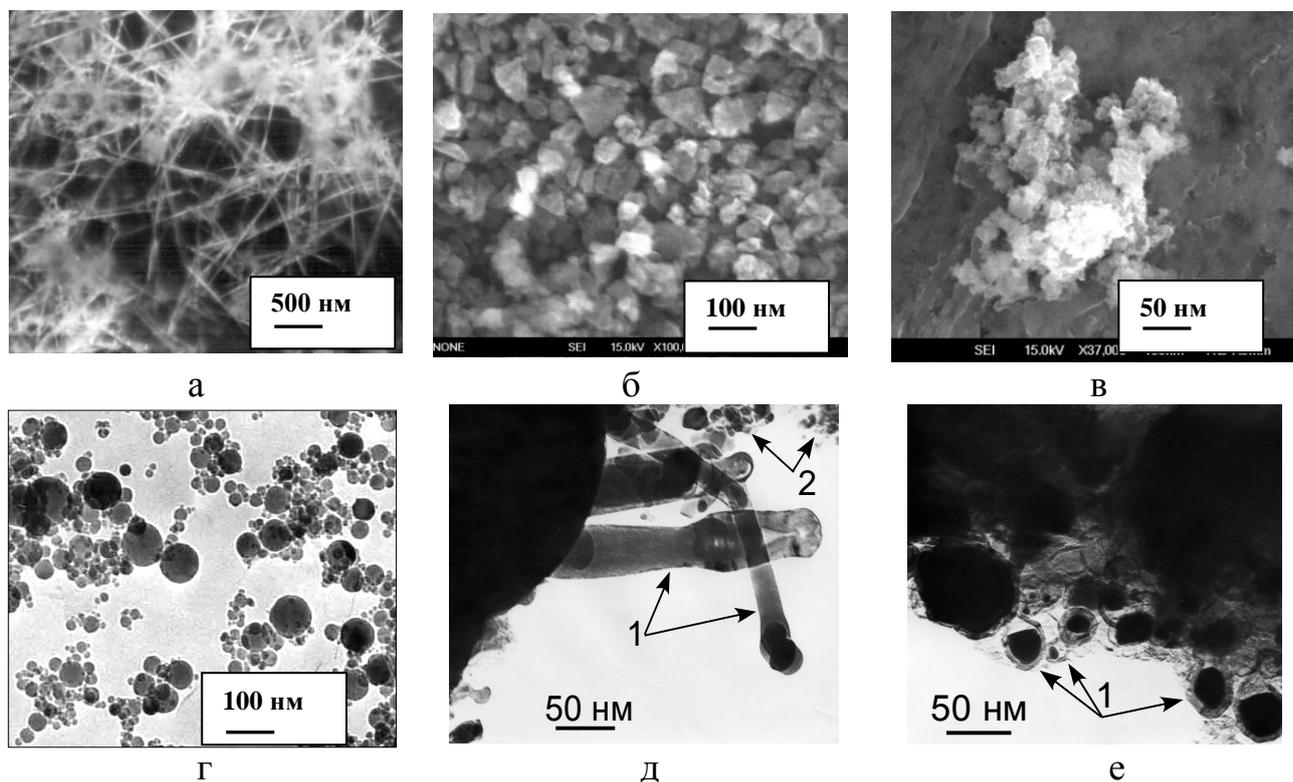
В качестве армирующих наполнителей микронного размера использовали: частицы карбида кремния зеленого –  $\alpha$ -SiC (14, 28, 40 мкм) марки 64С (ГОСТ 26327-84), изготовленные в электрических печах из кварца и нефтяного кокса на предприятии п.я. В-2671; частицы карбида титана – TiC ( $\leq 40$ , 40-100 мкм), полученные химическим гидридно-кальциевым способом на предприятии ООО «Метсинтез» по ТУ 14-22-57-92. Применяли также порошки TiC размером  $\leq 10$  мкм с реакционно-активными покрытиями из карбонильных металлов железа, никеля и молибдена (70TiC-23Fe-6Ni-1Mo, масс.%).

Другим армирующим наполнителем микронного размера являлись нитевидные кристаллы карбида кремния НК SiC (диаметр  $d = 140$  нм, длина  $l \geq 50 \times d$ ), изготовленные на п/я М-5168 методом осаждения из газовой фазы по ТУ-6-02-7-191-87.

В качестве модификаторов использовали наноразмерные порошки (рис. 1 а,б,в,г): монокристаллического синтетического алмаза размером 50 нм и 150 нм, полученные в Институте общей физики им. А.М. Прохорова РАН, нанопорошки карбида кремния размером 17 нм и 40 нм производства ГНИИХТЭОС, оксида алюминия и вольфрама размером 50 нм, карбонитрида титана и вольфрамо-углеродной композиции размером 30 нм, полученные в термической плазме электродугового разряда в плазмохимическом реакторе струйного типа. Наноразмерные порошки оксида алюминия, карбонитрида титана, вольфрама и вольфрамо-углеродной композиции были получены и охарактеризованы сотрудниками Лаборатории плазменных процессов в металлургии и обработки металлов ИМЕТ РАН к.т.н. А.В. Самохиным и к.т.н. Н.В. Алексеевым.

Помимо названных нанопорошков в качестве модификаторов были опробованы природные наполнители из шунгитовых пород после дробления и измельчения, а также после специальных модифицирующих обработок (рис. 1 д, е). Для изготовления экспериментальных партий наноструктурированных наполнителей были выбраны шунгитовые породы различных месторождений, различающихся по содержанию углерода с фуллереноподобной структурой. Модифицирующая обработка шунгитовых пород и анализ полученных образцов проведены в Институте геологии, Карельского НЦ РАН в

лаборатории шунгитов (д.г.-м.н. Ковалевский В.В.). Например, использовали породу, добываемую ООО НПК "Карбон-шунгит" и соответствующую ТУ 88-003-90 (массовая доля углерода не менее 20%; массовая доля двуокиси кремния не более 70%; массовая доля общей серы не более 1.5%; рН водной суспензии - 4.5-7.0; массовая доля влаги не более 2%).



**Рис. 1.** НК SiC, полученные осаждением из газовой фазы;  $\times 2000$  (а); наноразмерные порошки синтетического алмаза – 50 нм (б); SiC – 17 нм (в);  $Al_2O_3$  – 50 нм (г); модифицированная шунгитовая порода: SiC волокна – 1 и SiC гранулы – 2 (д); гиперфуллереновые структуры - 1, частично заполненные силицидами Fe или Fe (е)

Для анализа состава, структуры и свойств исследуемых КМ, матричных сплавов, реакционно активных и модифицирующих добавок использованы методы рентгеноструктурного (РСА), микрорентгено-спектрального (МРСА), дифференциально-термического (ДТА) анализа, растровая и сканирующая зондовая электронная микроскопия, оптическая микроскопия с программой для анализа изображений Qwin. Прочность образцов на растяжение и сжатие определяли на разрывной машине «Инстрон 1115». Для определения упругих модулей получаемых КМ опробован ультразвуковой метод, разработанный в Международном учебно-научном лазерном центре МГУ им. М.В.Ломоносова (д.ф.-м.н. Карабутов А.А, к.ф.-м.н. Подымова Н.Б.), основанный на термооптическом механизме лазерного возбуждения ультразвука. Для сравнения с результатами лазерного оптико-акустического метода были проведены измерения модуля Юнга исследуемых образцов методом наноиндентирования при помощи сканирующего зондового микроскопа «Наноскан».

Образцы из матричных сплавов и КМ испытывали в условиях сухого трения скольжения на установках CETR UMT Multi – Specimen Test System по схеме: неподвижный палец из КМ (диаметр 6 мм) по вращающемуся диску из

стали 45(HRC>45) и МТУ-01 (ТУ 4271-001-29034600-2004) по схеме осевого нагружения: вращающаяся втулка (контртело) из стали 45 против неподвижной шайбы (КМ), коэффициент перекрытия 1. Размеры стальной втулки: внутренний диаметр 11.8 мм, наружный диаметр 15.8 мм. Размер шайбы из КМ: диаметр 26 мм, толщина 10 мм. Осевую нагрузку изменяли в пределах от 18 до 60 Н (0.2-0.7 МПа). Скорость вращения втулки составляла 540 и 870 об/мин., что соответствует средним окружным скоростям скольжения 0.39 и 0.63 м/с. Испытания проведены на воздухе при температуре  $20 \pm 1^{\circ} \text{C}$  и влажности  $60 \pm 4\%$ .

Выбор таких значений параметров трибонагружения основывается на результатах предыдущих испытаний на машине трения УМТ-1 (ГОСТ 23.210-80) для оценки фрикционной теплостойкости матричных сплавов и КМ. Так, удельная осевая нагрузка 0.2 МПа при скорости скольжения 0.39 м/с является критической по условию перехода в задиры образцов из матричного сплава АД1. При такой же скорости скольжения дисперсно армированные алюмоматричные КМ выдерживают без задиры удельную нагрузку 0.7 МПа, а лучшие из таких КМ работоспособны и при более высоких скоростях скольжения и нагрузках. Контртела были изготовлены из стали 45, 40Х и 15ШХ (HRC≥45). Тепловую обстановку в зоне трения контролировали путем установки хромель-алюмелевой термопары диаметром 250 мкм на контртело на расстоянии 1,5 мм от поверхности контакта.

Поведение образцов при сухом трении скольжении оценивали по коэффициенту трения ( $f$ ), коэффициенту стабильности процесса трения ( $\alpha_{ct}$ ), показателю разброса значений коэффициента трения ( $q$ ) и величине объемной интенсивности изнашивания ( $I_v$ ).

Момент трения фиксировали с помощью датчика ТФН-100-072, отвечающего принятой схеме нагружения. Коэффициент трения определяли по

формуле  $f = \frac{M}{R_{cp} \times F}$ , где  $M$  – момент трения;  $R_{cp}$  – средний радиус

втулки;  $F$  – нагрузка. Для характеристики устойчивости процесса трения применяли показатели разброса  $q$  и устойчивости  $\alpha$  значений коэффициента

трения  $q = \frac{f_{\max} - f_{\min}}{f_{cp}}$ ,  $\alpha_{ct} = \frac{f_{cp}}{f_{\max}}$ , где  $f_{\max}$  и  $f_{\min}$  – максимальный и

минимальный коэффициенты трения. Износ образцов определяли взвешиванием по потере массы  $\Delta m$  после каждого этапа испытаний  $\Delta m = m_1 - m_2$ , где  $m_1$ ,  $m_2$  – масса образца до и после испытания. Интенсивность

изнашивания определяли по формуле:  $I_v = \frac{\Delta m}{\gamma \cdot L}$ , где  $\gamma$  – плотность

исследуемого материала,  $L$  – путь трения. По формуле Archard рассчитывали безразмерный коэффициент износа:  $K = I_v H / P$ , где  $H$  – твердость материала, кг/мм<sup>2</sup>,  $P$  – приложенная нагрузка, кг. Критерием перехода образцов в задиры считали увеличение веса контртела, после чего испытания прекращали.

## 5. ИЗГОТОВЛЕНИЕ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ

Технологический процесс изготовления литых КМ с металлической матрицей, армированных дискретными наполнителями должен обеспечивать: равномерное или заданное распределение наполнителя в объеме материала матрицы; связь армирующего наполнителя с матрицей; возможность контроля процессов межфазного взаимодействия и возможность применения в технике литья новых наноразмерных модификаторов структуры.

**Механическое замешивание.** Одним из методов, позволяющим решить данные задачи, является механическое замешивание дискретного наполнителя в матричный расплав. Преимуществом данного метода является возможность варьировать в широких пределах температурно-временные параметры совмещения и состав компонентов. Метод удобен для проведения технологических операций совмещения компонентов в лабораторных условиях. С другой стороны, не представляет большой трудности адаптировать процесс замешивания к условиям промышленного производства, поскольку отпадает необходимость в оборудовании, требующем значительных производственных площадей. Большой практический интерес может представлять так же возможность получения литых композиционных заготовок для последующих процессов центробежного литья или обработки давлением на соответствующем заводском оборудовании (рис. 2 а).

Осуществлены следующие варианты изготовления КМ механическим замешиванием:

- замешивание в алюминиевый расплав микронных порошков дискретных наполнителей SiC, TiC различного фракционного состава;
- замешивание смесей армирующих порошков микронного размера и наноразмерных модификаторов, вводимых на порошке-носителе Ti;
- замешивание в расплав лигатур или реакционно-активных элементов, добавляемых в матричный расплав для формирования in-situ армирующих фаз (патент №2323991).

Также опробовано изготовление КМ пропиткой алюминиевым расплавом порошковых преформ (брикетов), с последующим перемешиванием композиционного расплава.

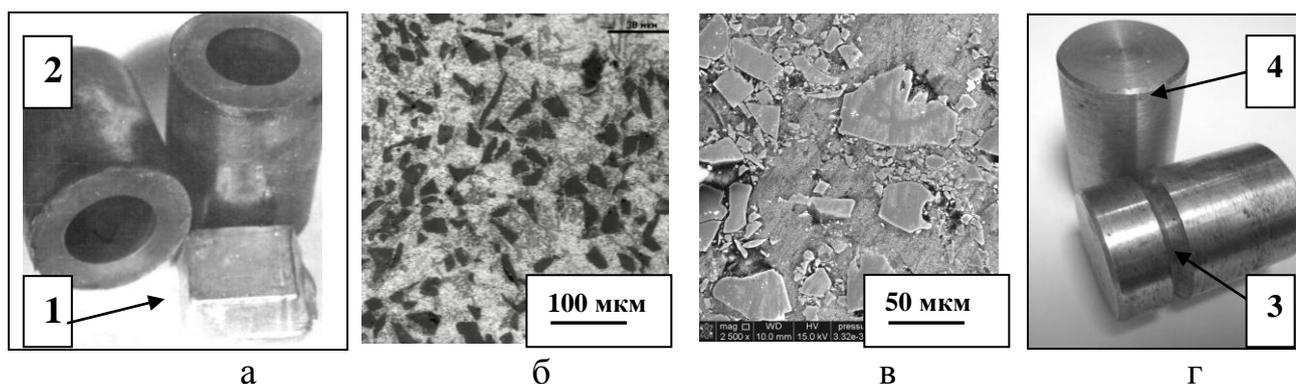


Рис. 2. Литые заготовки КМ (1) и после жидкой штамповки (2) (а), структура КМ состава  $Al_{25}-15\text{вес.}\%SiC_{(14\text{мкм})}$  (б),  $Al_1-10\text{вес.}\%TiC_{(40\text{мкм})}$  (в) и заготовки составов:  $Al_2+ 20 \text{ вес.}\% SiC_{(28 \text{ мкм})}$  (3) и  $Al_{10}+20 \text{ вес.}\% SiC_{(28 \text{ мкм})}$  (4) после механической обработки (г)

Пример структуры и внешний вид заготовок КМ, полученных механическим замешиванием в расплав представлены на рис. 2б, в, г. Параметры замешивания порошков, частиц и нитевидных кристаллов в расплав сплава АД1 приведены в табл. 1.

Таблица 1

Параметры механического замешивания армирующего наполнителя (5 об.%) в расплав АД1

Варианты подготовки наполнителя и матричного сплава АД1	Параметры замешивания					
	Температура расплава, К	$\omega$ , об/мин	Длительность операций, мин			Порядок операций
			$t_1$	$t_2$	$t_3$	
Частицы SiC <sub>(28 мкм)</sub>	1073±10	280-300	10	15	5	$t_1 + (t_2+t_3) \times n$
Подогрев частиц SiC <sub>(28 мкм)</sub> до 1023 К	1023±10	250-270	5	10	-	$t_1 + t_2$
Частицы SiC <sub>(28 мкм)</sub> , легирование расплава 4 вес.% Mg или 2,5 вес.% Bi	973±10	220-240	3	5	-	$t_1 + t_2$
НК SiC	1123±10	370-390	15	20	5	$t_1 + (t_2+t_3) \times n$
НК SiC с покрытием Cr	973±10	320-340	8	5	-	$t_1 + t_2$
НК SiC с покрытием Fe	973±10	320-340	8	5	-	$t_1 + t_2$
НК SiC, легирование расплава 4 вес.% Mg или 2,5 вес.% Bi	1023±10	320-340	9	10	-	$t_1 + t_2$
Частицы TiC <sub>(40 мкм)</sub>	1023±10	280-300	5	10	-	$t_1 + t_2$
Порошок Ti <sub>(100 мкм)</sub>	1123±10	300-320	5	5	20	$t_1 + t_2+t_3$
Порошок Ti <sub>(100 мкм)</sub> с наноразмерными добавками	1123±10	300-320	5	5	20	$t_1 + t_2+t_3$

$t_1, t_2, t_3$ , - продолжительность введения наполнителя в расплав, перемешивания и выстаивания композиционного расплава соответственно.  $\times n$  – повторение операций

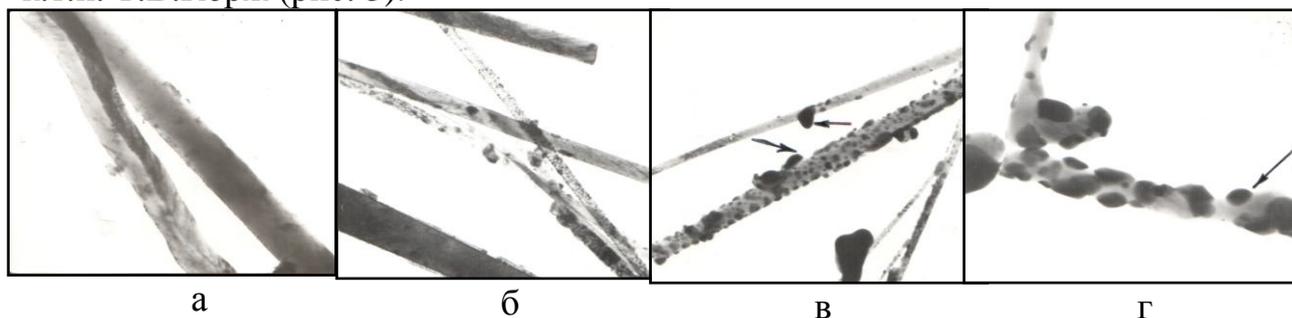
**Центробежное диспергирование.** Для изготовления порошковых лигатур в виде композиционных порошков, частиц или гранул разработан способ центробежного диспергирования расходуемого композиционного электрода (а. с. №1692742). Электрод собирают компактированием смеси из матричного металлического порошка (алюминиевые или титановые сплавы) и дискретного наполнителя (НК или частицы SiC). Диспергирование осуществлено на установке для электроннолучевой сварки ЭЛУ-5 на кафедре материаловедения и технологии конструкционных материалов МГУЛ. Изготовлено устройство для распыления. Определены технические параметры электроннолучевого центробежного распыления, выбраны схемы фокусировки электронного луча при распылении, условия кристаллизации композиционных лигатур.

Получаемый данным методом композиционный порошок характеризуется хорошей адгезионной связью между армирующим наполнителем и материалом матрицы. Это достигается благодаря совмещению армирующего наполнителя с материалом матрицы, когда последняя находится в жидком (перегретом) состоянии и смачивает наполнитель. В то же время условия распыления обеспечивают минимальную деградацию армирующего

компонента, так как распыление происходит в вакууме, время контакта наполнителя с расплавом составляет доли секунды, а жидкая прослойка расплава защищает наполнитель от прямого воздействия электронного луча.

С целью получения композиционных порошков на основе алюминиевых и титановых матриц, армированных плохо смачиваемыми компонентами, применена методика, позволяющая подобрать технологические покрытия на наполнителях (НК SiC).

На основе данных по взаимодействию, смачиванию и температурам плавления, а также учитывая коэффициенты термического расширения и удельный вес, опробовали в качестве технологических покрытия из Fe и Cr на НК SiC. Покрытия на поверхность НК наносили методом термического разложения карбониллов соответствующих металлов. Преимуществом данного метода является равномерность покрытия, возможность проведения процесса при низких температурах, возможность регулирования толщины покрытий за счет выбора режимов нанесения. Процесс карбонильной металлизации осуществляли в аппарате типа «вращающийся барабан» в токе несущего газа (аргона). Температуру в испарителе, температуру нагрева подложки (НК и частицы SiC), длительность процесса подбирали так, чтобы получить непрерывные покрытия из металла толщиной 0,05 мкм. Эксперименты по металлизации были проведены в ГНИИХТЭОС. Чтобы покрытия на НК SiC выполняли роль технологических, или улучшающих смачивание, они должны сохранять морфологическую стабильность при технологических операциях получения КМ. Анализ морфологической устойчивости покрытий Fe и Cr, нанесенных на поверхность НК SiC, при различных режимах термической обработки с применением электронной микроскопии выполнен при участии к.т.н. Т.В.Корж (рис. 3).



**Рис. 3. НК SiC с покрытием из Cr после 2-х часового отжига при температурах 1023 (а), 1223 (б), 1373 (в), 1573<sup>0</sup> К (г); ×180000**

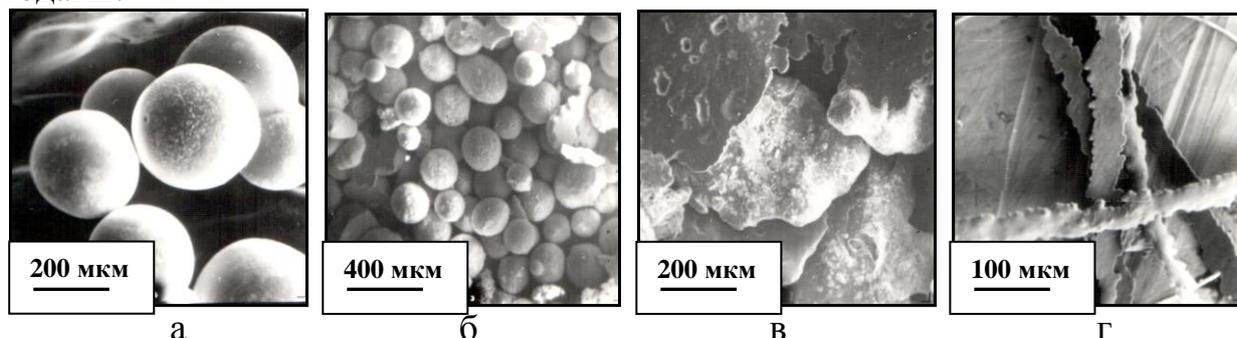
На основе данных по сворачиванию покрытий, размерам, количеству сфер и процентному отношению объема металла в сферах к исходному объему покрытия оценивали энергию активации адгезии металлов к НК SiC по формуле:  $\ln \frac{1}{t} = \ln k - \frac{Q}{RT}$ , где  $k$  - постоянная для данного процесса,  $R$  - газовая постоянная,  $T$  - абсолютная температура,  $t$  - длительность отжига, при которой процентное отношение объема металла в сферах к исходному покрытию максимально. Ее значения равны: 175 кДж/моль и 198 кДж/моль для Cr и Fe, соответственно, что говорит о лучшей смачивающей способности хрома к карбиду кремния.

Другим способом улучшения адгезии в композиционных порошках является выбор состава матрицы. Адгезия увеличивается при сегрегации на границах раздела легирующих добавок, лучше смачивающих упрочнитель. Поэтому легирование следует осуществлять элементами, поверхностное натяжение которых меньше, чем у основы. В качестве таких легирующих элементов для матрицы на основе алюминия могут быть Mg, Sn, Sb, Bi, которые являются межфазно активными. Результаты экспериментов, проведенные в по иммерсионному смачиванию волокон SiC расплавами алюминия, дали следующие значения энергии активации: 358, 342 и 322 кДж/моль для алюминия и сплавов Al (4 вес.% Mg), Al (2,5 вес.% Bi), соответственно. Полученные значения оказались близкими к энергии связи в соединении SiC, что еще раз подтверждает гипотезу о том, что процесс смачивания SiC алюминием и его расплавами контролируется декомпозицией связи Si-C в карбиде кремния.

Таким образом, сравнивая представленные значения энергии активации адгезии перечисленных металлов и сплавов к SiC, можно сделать вывод: если в системе Al сплавы - SiC при температурах ликвидуса матриц взаимодействия практически нет, а в системе Ti – SiC имеет место активное взаимодействие, то покрытия на НК SiC из Fe и Cr могут служить улучшающими смачиваемость (т.е. технологическими) в первом случае и выполнять барьерные функции во втором случае.

Проведено распыление композиционных электродов различного состава и получены порошки требуемых размеров и формы (рис. 4). Изучен фазовый состав и распределение армирующего наполнителя в продуктах распыления.

Таким образом, процесс позволяет реализовать преимущества как литейной, так и порошковой технологий: (1) достижение качественной связи между компонентами за счет смачивания матричным металлом армирующего наполнителя; (2) возможность получения КМ компактированием порошков, подбор которых обеспечивает функциональное распределение армирующего наполнителя. Кроме того, к достоинствам данного метода относится возможность получения композиционных порошков с матрицами из химически активных или даже тугоплавких металлов, что не достигается другими методами.



**Рис. 4. Композиционные порошки, получаемые при распылении на поверхность кристаллизатора диаметром 700 мм с покрытием из парафина: а – Ti-5об.% НК SiC,  $\omega = 6000$  об/мин; б – Al-5об.% SiC,  $\omega = 15000$  об/мин. При распылении на поверхность кристаллизатора без покрытия: в – Al-10об.% SiC, диаметр кристаллизатора 500 мм,  $\omega = 12000$  об/мин; г - порошок Al-5об.% SiC при сверхбыстром затвердевании; диаметр кристаллизатора 300 мм,  $\omega = 15000$  об/мин**

**Изготовление высокоармированных КМ.** Интерес исследователей и конструкторов к КМ на основе матриц из алюминиевых сплавов с высоким содержанием дискретных керамических частиц, обусловлен их уникальными физическими и механическими свойствами в сочетании с низкой плотностью. Изделия из таких КМ могут найти применение в конструкциях, работающих в экстремальных условиях при повышенных температурах и нагрузках, одновременно удовлетворяющих требованиям по низким весовым характеристикам. Высокоармированные КМ могут быть также использованы в качестве подложек для микросхем и корпусов электронных устройств. Учитывая низкую стоимость исходных компонентов, применение таких КМ эффективно и с экономической точки зрения.

Для решения задачи получения КМ, армированных дискретными керамическими частицами в количестве от 30 до 80 об.%, разработан новый способ жидкофазного совмещения наполнителя и матричного алюминиевого расплава (патент № 2356968). В данном способе алюминиевый расплав, нагретый до температуры 850-900°C, смешивают с керамическими частицами, разогретыми до той же температуры. Заданная концентрация компонентов КМ обеспечивается объемным соотношением керамических частиц и инфильтруемого расплава на стадии приготовления композиционной смеси. Композиционную смесь подвергают горячему двухстороннему прессованию в нагретых до температуры приготовления композиционной смеси прессформах при давлении 2,2 ГПа. На рис. 5 представлен внешний вид образцов высокоармированного КМ и результаты электронной микроскопии изломов и шлифов.

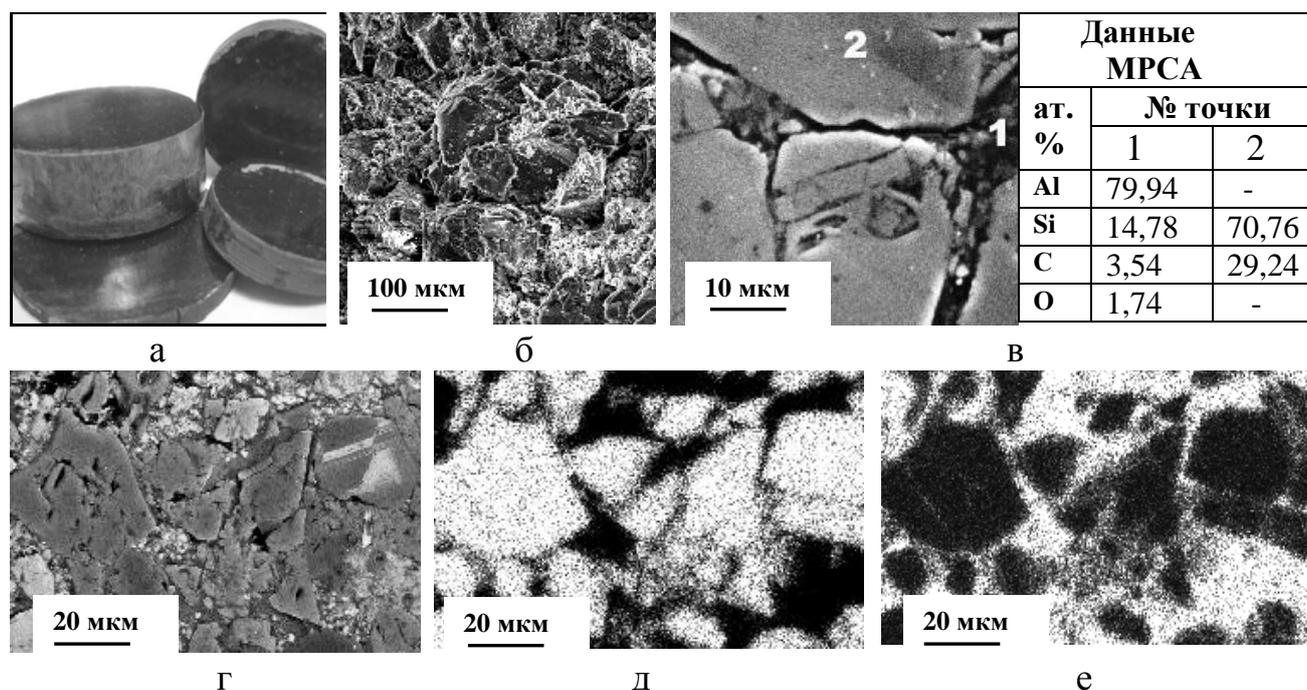


Рис. 5. Общий вид образцов высокоармированного КМ (Al-70 об.% SiC) (а), фрактография излома (б), поверхность шлифа КМ и данные МРСА (в), съемка поверхности шлифа КМ (г) в характеристическом излучении Si (д) и Al (е)

КМ состоит из частиц SiC и тонких прослоек алюминия между ними. На поверхности частиц в изломе присутствуют островки матрицы – свидетельство её проникновения в капилляры (рис. 5 б). Частицы SiC плотно упакованы вследствие перемещения и проскальзывания относительно друг друга при прессовании в присутствии жидкой фазы. Жидкий алюминий благодаря капиллярному эффекту и внешнему давлению заполняет пустоты между частицами SiC (рис. 5 в). По этой же причине происходит дробление частиц SiC и появление обломков из них в межчастичных пространствах.

Полученные данным способом образцы КМ имеют плотность  $3,09 \text{ г/см}^3$ , что соответствует расчетному значению плотности КМ при данном соотношении компонентов. Твердость полученного КМ составляет  $67 \pm 5 \text{ HRA}$ , прочность на изгиб -  $500 \pm 10 \text{ МПа}$ , на сжатие –  $800 \pm 10 \text{ МПа}$ . Процесс сухого трения скольжения образцов высокоармированных КМ характеризуется большей устойчивостью (минимальным разбросом значений момента трения).

## **6. ИЗНОСОСТОЙКОСТЬ И ТРИБОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ДИСПЕРНО НАПОЛНЕННЫХ КМ**

Износ деталей машин в парах трения скольжения является важной проблемой современного машиностроения. В основном механизмы и машины выходят из строя из-за изнашивания деталей. Затраты на ремонт и техническое обслуживание конструктивно сложных механизмов могут в несколько раз превышать их стоимость. В этой связи особую актуальность приобретают работы по созданию новых антифрикционных материалов, в том числе композиционных (КМ), в которых искусственно объединены высокопластичные металлические матрицы, например сплавы алюминия, и тугоплавкие высокопрочные, высокомодульные наполнители. При таком сочетании фаз достигаются значительное повышение несущей способности материалов в трибосопряжениях, высокая износостойкость, задиростойкость и стойкость против абразивного изнашивания. Хорошие литейные свойства, возможность пластической и механической обработки, малый вес и низкая стоимость обеспечивают перспективность и экономическую целесообразность применения таких материалов в машиностроении, особенно в подвижных сопряжениях механизмов и машин.

Согласно современным представлениям износостойкость гетерофазных материалов является интегральной характеристикой, зависящей от физико-химических свойств компонентов КМ и их соотношения. КМ с большей объемной долей наполнителя имеют более высокую износостойкость: прочные (твердые) частицы с высоким сопротивлением схватыванию при прочих равных условиях (равные объемная доля, фракционный состав, одинаковая прочность связи по межфазным границам) заметнее повышают сопротивление износу. При сопоставлении эффективности влияния на износ упрочняющих фаз различной природы прочность межфазной связи особенно важна, так как определяет соотношение механизмов изнашивания: механического (абразивного, усталостного) или молекулярно-механического (адгезионного). В случае слабой связи частиц с матрицей возрастает роль наиболее распространенного вида изнашивания - абразивного.

**КМ Al сплавы - армирующий наполнитель SiC.** Изучали поведение в условиях сухого трения скольжения литых образцов КМ с матрицами из алюминиевых сплавов АМг1, АК5М7, АК12 и АК12М2МгН (АЛ25), существенно отличающихся по уровню прочности. КМ были армированы частицами SiC со средним размером 28 мкм и объемным содержанием 5 об. %.

Результаты испытаний на машине трения УМТ-1 показали (табл. 2), что введение керамических частиц резко повышает износостойкость КМ.

Таблица 2

Интенсивность изнашивания  $I_v$  и коэффициент изнашивания  $K$  образцов антифрикционных сплавов Бр06Ц6С6, АО20-1, матричных сплавов и КМ на их основе при сухом трении скольжения против контртела из стали 40Х

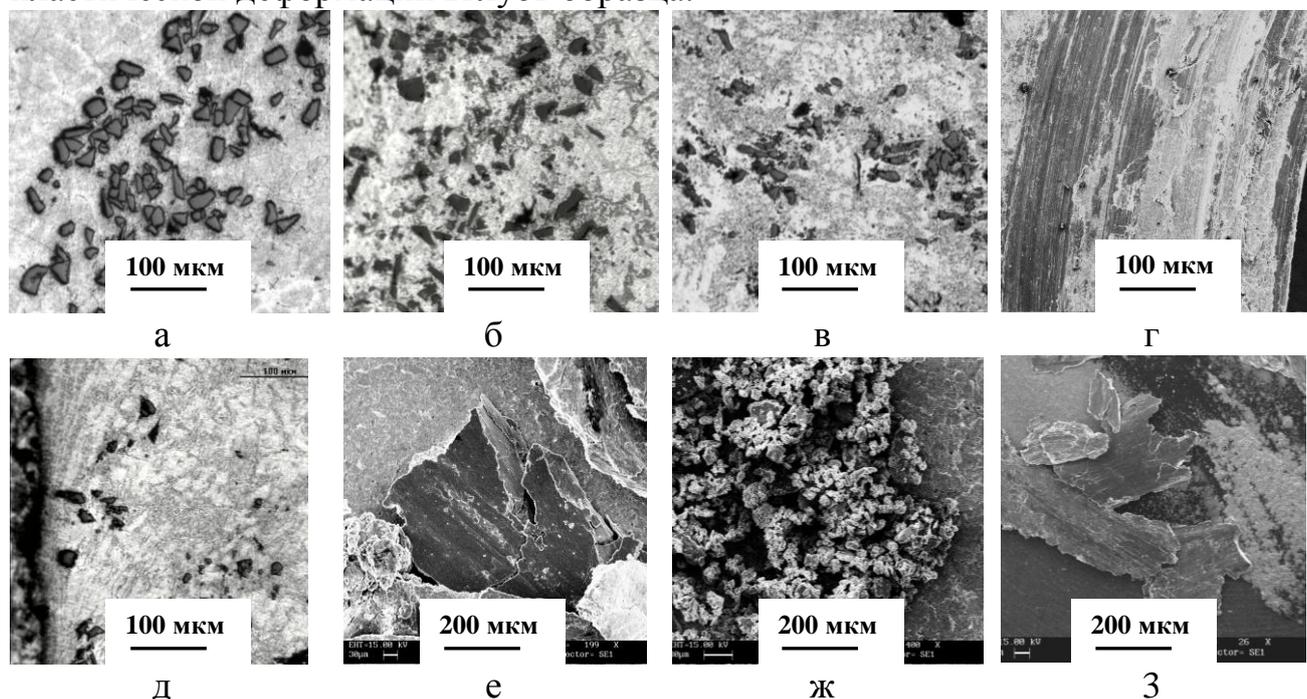
№	Состав	Нагрузка, Н	$K, \times 10^{-4}$ при $n$ (об/мин)				$I_v, \text{мм}^3/\text{м}^*$
			300	600	1000	1500	
1	АО20-1	70	3,35	-	-	-	0,047
2	Бр06Ц6С3	70	21,5	15,8	-	-	0,104
3	АМг1	70	2,43	-	-	-	0,063
4	АМг1-5%SiC <sub>28</sub>	70	1,42	1,28	-	-	0,0097
5	АК5М7	70	1,39	-	-	-	0,054
6	АК5М7-5%SiC <sub>28</sub>	70	1,21	1,16	-	-	0,0053
7	АК12	70	1,34	1,62	-	-	0,0187
8	АК12-5%SiC <sub>28</sub>	70	0,71	0,83	0,63	0,73	0,0089
9	АК12М2МгН	70	1,27	1,1	0,93	-	0,0492
10	АК12М2МгН-5%SiC <sub>28</sub>	70	1,0	1,04	0,95	-	0,0052
		108	-	-	0,54	-	
		144	-	-	0,52	0,29	

\*  $I_v$  определено после испытания при нагрузке 70Н и  $n=300$  об/мин в течение 15 мин.

Наиболее важный результат испытаний – снижение интенсивности изнашивания КМ по сравнению с бронзой Бр05Ц5С5 более чем на порядок (0,005÷0,009 против 0,104 мм<sup>3</sup>/м). Коэффициент изнашивания КМ также существенно ниже, чем у матричных сплавов и бронзы.

На рис. 6 представлены структура, поверхность трения и продукты изнашивания. При визуальном и микроскопическом исследовании образцов после испытания на трение установлено, что уже при малых скоростях относительного перемещения трущихся тел (0,38 м/с) и малых нагрузках (70 Н) на поверхности трения втулок в направлении скольжения формируются борозды пластического деформирования, наиболее заметные на неармированных образцах (глубина борозд более 10 мкм с шагом между гребнями до 0,5 мм) и менее глубокие на образцах КМ, где керамические частицы выполняют роль несущих элементов. На стадии установившегося изнашивания в полосах пластического деформирования образцов КМ появляются признаки структурной самоорганизации в виде ячеек размером 5-10 мкм, оконтуренных керамическими частицами размером ~1 мкм. Последнее может быть результатом декогезии и разрушения частиц с последующим шаржированием их в матрицу. Формирование на поверхности трения такого рода диссипативных, или фрактальных, структур в ряде наших работ было

определено как промежуточное состояние. С увеличением параметров и длительности испытания ширина полос, где формируются диссипативные структуры, и размеры их фрагментов уменьшаются. От поверхности трения вглубь образцов распространяется зона пластических сдвигов. Ширина этих зон достигает 50-150 мкм - в зависимости от состава КМ. Чем прочнее матрица, тем меньше ширина зоны сдвигов. Армирующая фаза также ограничивает развитие пластической деформации вглубь образца.

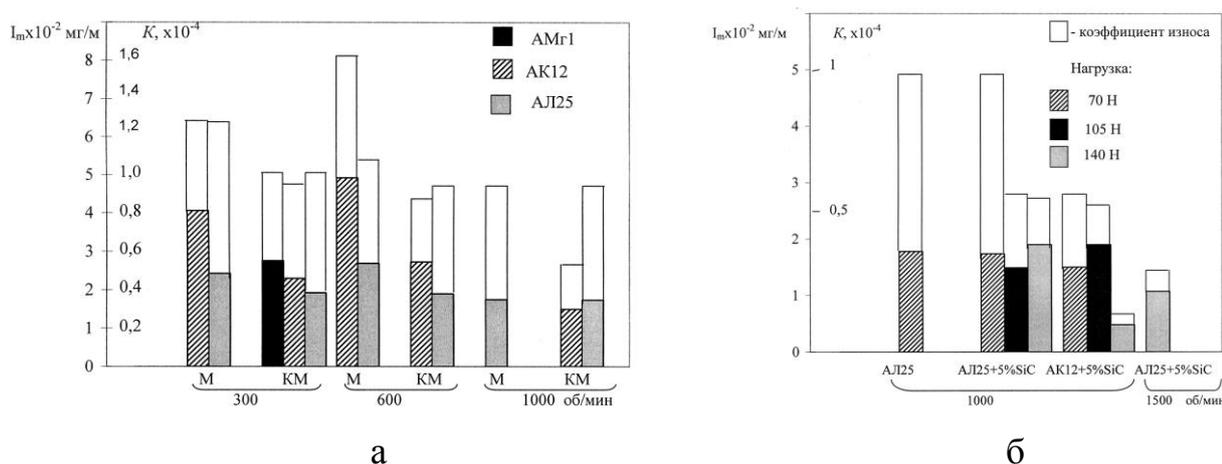


**Рис. 6.** Микроструктура образцов КМ АМг1-5%SiC (а), АК12-5%SiC (б), АЛ25-5%SiC (в); рельеф на поверхности трения втулки из КМ АЛ25-5%SiC с очагами схватывания (г) и микроструктура приповерхностных слоев после трибоиспытания ( $P=140\text{Н}$ ,  $n=600\text{об/мин}$ ,  $t=15\text{ мин}$ ) (д); форма дебриса при испытании образцов: АМг - чешуйки (е); АК12, АЛ25 и КМ на первых этапах трибонагружения - порошки (ж), на последующих этапах - их смесь (з)

Результаты определения интенсивности  $I_m$  и коэффициентов изнашивания  $K$  образцов из материала матриц и КМ при разных режимах трибонагружения приведены на рис. 7 а,б. Данные об износостойкости сплавов АМг1 и АК5М7 не представлены, так как в опробованном диапазоне нагрузок и скоростей скольжения втулки из этих сплавов переходят в задир. То же относится и к матрице АК12 при параметрах трибонагружения  $P \geq 70\text{ Н}$  и  $n \geq 1000\text{ об/мин}$ .

Видно, что армирование Al матриц частицами SiC существенно снижает интенсивность и коэффициент изнашивания при малых осевых нагрузках (70 Н) и малых скоростях скольжения (300 и 600 об/мин). С увеличением прочности матричных сплавов интенсивность изнашивания образцов КМ снижается, коэффициент  $K$  практически остается неизменным ( $\sim 1,0 \cdot 10^{-4}$ ). Увеличение скоростей скольжения образцов из сплава АЛ25 и КМ на базе сплавов АК12 и АЛ25 при постоянных величинах осевой нагрузки (70 и 140 Н) приводит к снижению  $I_m$ ; коэффициент  $K$  также снижается. Минимальные значения  $I_m=1,07 \cdot 10^{-2}\text{ мг/м}$  и  $K=0,29 \cdot 10^{-4}$  достигнуты при испытании втулок из КМ АЛ25-5% SiC при нагрузке 140 Н и скорости скольжения 1,88 м/с (1500

об/мин). На втулках из КМ АК12-5% SiC минимальные значения  $I_m=0,48 \cdot 10^{-2}$  мг/м и  $K=0,088 \cdot 10^{-4}$  получены при нагрузке 140 Н и скорости скольжения 1,26 м/с (1000 об/мин). Проведенные исследования трибологического поведения и износостойкости в условиях сухого трения скольжения литых КМ показали, что введение в Al-матрицы керамических частиц снижает коэффициент трения до значений, характерных для антифрикционных сплавов, но существенно (на порядок и более) повышает износостойкость и задиростойкость. Выполняя на контактной поверхности роль поддерживающих элементов, керамические частицы существенно расширяют диапазон допустимых параметров трибонагружения КМ (удельных нагрузок, скоростей скольжения и длительностей нагружения). При равном объемном содержании частиц наиболее высокие трибологические свойства - низкий коэффициент трения, задиростойкость - характерны для КМ с более прочной матрицей.



**Рис. 7. Интенсивность изнашивания  $I_m$  и коэффициент изнашивания  $K$  образцов из материала матриц (М) и КМ при осевой нагрузке 70 Н и скорости скольжения 300, 600 и 1000 об/мин (а); при изменении величины осевой нагрузки и скорости скольжения 1000 и 1500 об/мин (б)**

Анализ данных по твердости и износу КМ, полученных механическим замешиванием частиц в расплав, приводит к выводу о возможности использования их в конструкциях, содержащих узлы трения. Например, применение КМ данного типа в узлах летательных аппаратов позволяет решить важную проблему уменьшения массы. КМ на основе сплава АК5М7 (4,5-6,5% Si, 6-8% Cu, <0,3% Mn, 0,2-0,5% Mg, <0,6% Zn,  $\leq 0,5\%$  Ni,  $\leq 1,3\%$  Fe, Al-остальное, ГОСТ 1583-93), армированного частицами SiC диаметром 28 мкм с объемной долей 5% применяли для изготовления шаров диаметром 25,4 мм (рис. 8 а), предназначенных для замены аналогичных по размеру стальных шаров в новой конструкции для транспортировки грузов самолета на предприятии «АВИАСТАР» (рис. 8 б). Шары изготавливали из опытной партии КМ на 21-м Государственном подшипниковом заводе.

КМ изготовлен механическим замешиванием армирующего наполнителя в расплав. Технологический процесс замешивания включал: операцию подогрева частиц SiC непосредственно перед введением в расплав; легирование матричных расплавов поверхностно активным Mg (4 вес.%).

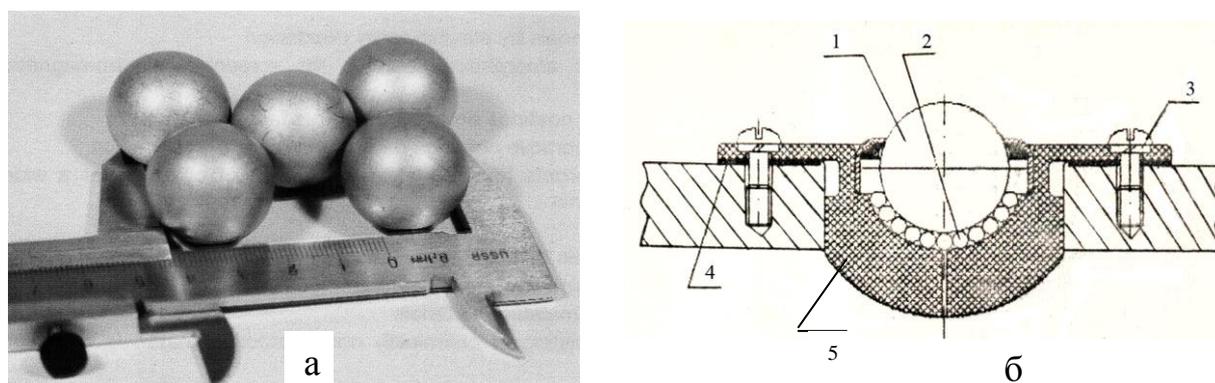


Рис. 8. Шары из КМ для элементов напольной механизации транспортировки грузов в летательных аппаратах (а), конструкция шариковой опоры (б): 1 - шар из КМ диаметром 25,4 мм, 2 - опорные стальные шарики диаметром 3,175 мм, 100 штук, 3 - крепежные винты, 4 - прокладки, 5 - корпус

**КМ Al сплавы - армирующий наполнитель TiC.** В качестве упрочняющих дискретных фаз при изготовлении алюмоматричных КМ чаще всего применяют частицы карбида кремния (SiC). Однако исходя из теоретических предпосылок, применение частиц карбида титана (TiC) для этих целей является более предпочтительным, поскольку карбид титана обладает лучшими прочностными свойствами и лучшей термодинамической совместимостью с расплавами на основе алюминия при жидкофазных способах изготовления КМ. Однако исследования, касающиеся КМ системы Al-TiC, недостаточны для характеристики их работоспособности в составе трибосопряжений.

Исходя из изложенного выше, считали целесообразным проведение сравнительного исследования триботехнических свойств КМ систем Al-TiC и Al-SiC. Сравнение значений интенсивности и коэффициента изнашивания литых КМ, проведенные на машине трения МТУ-01, в зависимости от типа наполнителя (SiC или TiC) представлено на рис. 9.

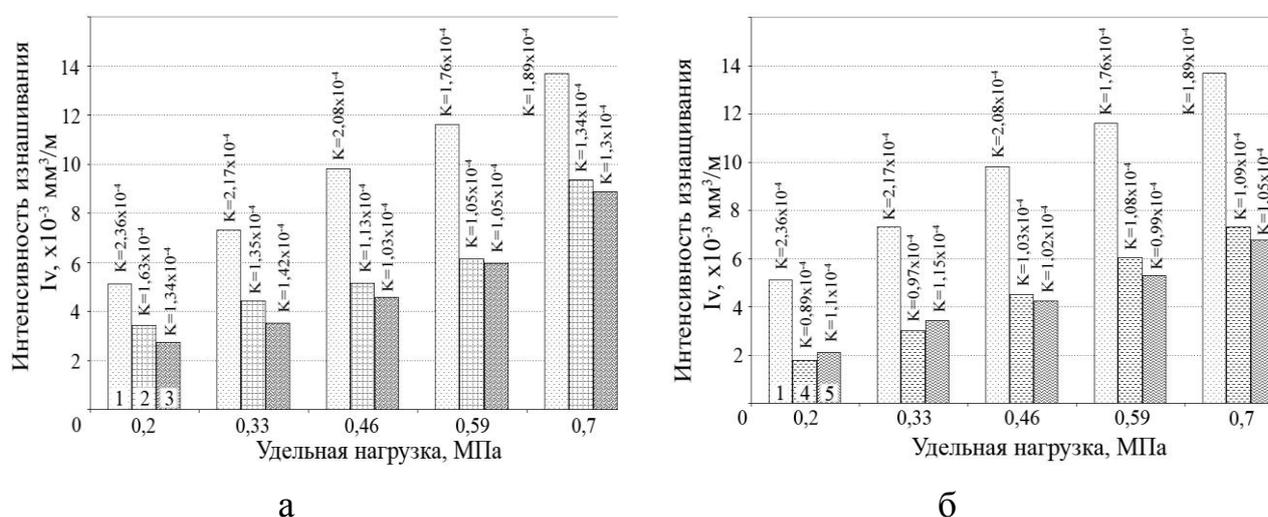


Рис. 9. Влияние доли и типа армирующей фазы на интенсивность и коэффициент изнашивания дисперсно-наполненных КМ в зависимости от осевой нагрузки. Состав образцов: 1 - АК12М2МгН, 2 - АК12М2МгН-5%SiC<sub>(14)</sub>, 3 - АК12М2МгН-5%TiC<sub>(≤40)</sub>, 4 - АК12М2МгН-10%SiC<sub>(40)</sub>, 5 - АК12М2МгН-10%TiC<sub>(≤40)</sub>

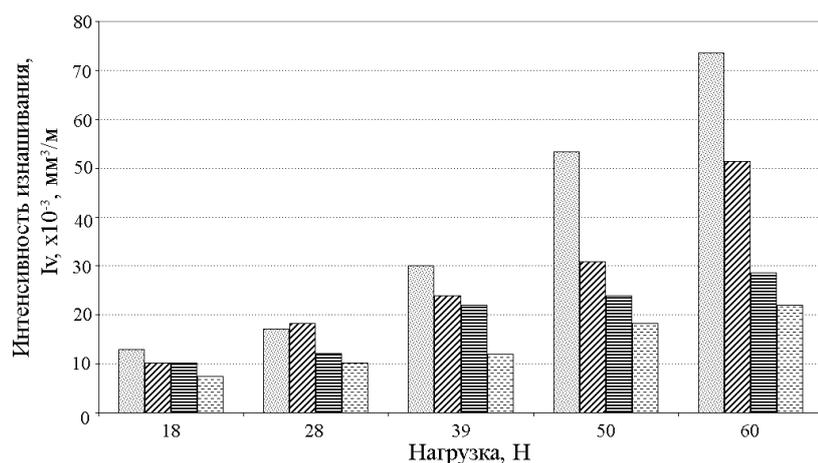
Дисперсно-наполненные КМ на основе сплавов алюминия, содержащие в качестве наполнителя частицы TiC, обладают лучшими триботехническими свойствами (меньшими значениями коэффициента трения, интенсивности и коэффициента изнашивания, и большими значениями коэффициента стабильности) по сравнению с КМ, упрочненными частицами SiC.

**Пример реализации КМ системы Al-TiC.** Целью являлось опробование этих материалов в условиях реальной эксплуатации на испытательном стенде «СТИЗ-1М» в Лаборатории триботехнологии ЭИЦ ООО «ПК Борец» (Центр Разработки Нефтедобывающего Оборудования). Стенд предназначен для определения износа радиальных пар электрических центробежных насосов в зависимости от нагрузки и состава среды по методике «ЦРКФ.47.008.00.00.000ПМ1» при удельном радиальном давлении 0,1 МПа и скорости скольжения 5 м/с.

Результаты стендовых испытаний в условиях, приближенных к реальным, подтвердили тенденции в поведении КМ систем Al-SiC и Al-TiC, обнаруженные при проведении лабораторных испытаний в условиях сухого трения скольжения. Детали, изготовленные из разработанных КМ, обладают достаточной несущей способностью для использования этих материалов в реальных трибосопряжения например, в качестве радиальных подшипников в электрических центробежных насосах для добычи нефти.

**Полиармирование.** Изучены структура и трибологическое поведение КМ, содержащих керамические частицы SiC, TiC и интерметаллидные фазы.

При формировании в матричном сплаве методом in-situ интерметаллидных фаз  $Al_3Ti$  или введении ex-situ армирующих частиц TiC интенсивность изнашивания значительно снижается. Полиармированные КМ обладают наименьшими значениями интенсивности изнашивания во всем диапазоне нагрузок (рис. 10). Дополнительное введение более прочных частиц TiC приводит к уменьшению нагрузки на интерметаллиды  $Al_3Ti$ , тем самым препятствуя их разрушению под действием высоких внешних нагрузок. Кроме того, присутствие в полиармированных КМ большего количества армирующих фаз, чем в других образцах КМ, обеспечивает не только снижение нагрузки на каждую армирующую частицу в отдельности, но и уменьшение доли матрицы в поверхности трения, тем самым расширяя диапазон трибонагружения.



**Рис. 10. Интенсивность изнашивания в зависимости от приложенной нагрузки.**

**Состав образцов:**

-  - Al,
-  - Al+2%Ti,
-  - Al+2%TiC,
-  - Al+3%Ti+2%TiC

Образцы из полиармированных КМ во всем диапазоне нагружения характеризуются коэффициентами стабильности процесса трения близкими к единице, что свидетельствует о режиме стабильного трения. Вероятно, это связано с формированием в условиях стабильного трения скользящего переходного слоя, или «третьего тела», защищающего образец от изнашивания.

Переходный слой представляет собой механическую наноструктурированную смесь из материала контртела и испытываемого образца, а также их окислов, которая и обеспечивает низкие значения коэффициентов трения и интенсивности изнашивания. Коэффициент трения во всем диапазоне трибонагружения полиармированных образцов на 25-30% ниже коэффициентов трения КМ с армированием только частицами TiC или интерметаллидным упрочнением.

## 7. СИНТЕЗ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ ПРИ УЧАСТИИ НАНОРАЗМЕРНЫХ МОДИФИКАТОРОВ

Синтез гетерофазных композиционных материалов с использованием наноразмерных наполнителей в качестве компонентов полиармирования или модификаторов, изменяющих структуру и механические свойства матриц, характер межфазных реакций и качество связей по поверхностям раздела матрица/наполнитель, является одним из перспективных направлений развития нанотехнологий объемных металлических материалов.

Задачу изготовления объемных металлических наноструктурированных материалов представляется возможным решить на основе направленной организации гетерофазных композиций, в том числе при их изготовлении жидкофазными методами. Предполагается измельчение литой структуры матричных сплавов за счет введения в расплавы наномодификаторов и ее стабилизация наноразмерными (интерметаллидными, нитридными, карбидными или др.) наполнителями. Размеры новых фаз можно регулировать путем выбора порядка введения и режимов совмещения компонентов, участвующих в реакциях *in-situ*, их размера и объемного содержания.

На основе известных экспериментальных данных по эффективности нуклеантов, можно предложить формулу связи размера зёрен  $d_g$  сплава, размера частиц нуклеанта  $d_{nucl}$  и его концентрации  $X$  (масс. доли):

$$d_g = \left( \frac{\rho_{nucl}^{0,8} d_{nucl}^{2,4}}{\rho_{Al}^{0,8} \cdot X^{0,8}} \right)^{1/3} \quad (2)$$

Здесь  $\rho_{nucl}$  - плотность вещества нуклеанта,  $\rho_{Al}$  - плотность сплава (на основе Al).

Формула (2) теперь может быть использована для планирования экспериментов. Выражая из неё концентрацию нуклеанта (наноразмерных частиц), получим:

$$X = \frac{\rho_{nucl} d_{nucl}^3}{\rho_{Al} d_g^{3,75}} \quad (3)$$

Расчеты показывают, что при одинаковых значениях концентраций вводимых модификаторов, применение наноразмерных частиц, должно обеспечить получение сплава с более мелким зерном (рис. 11).

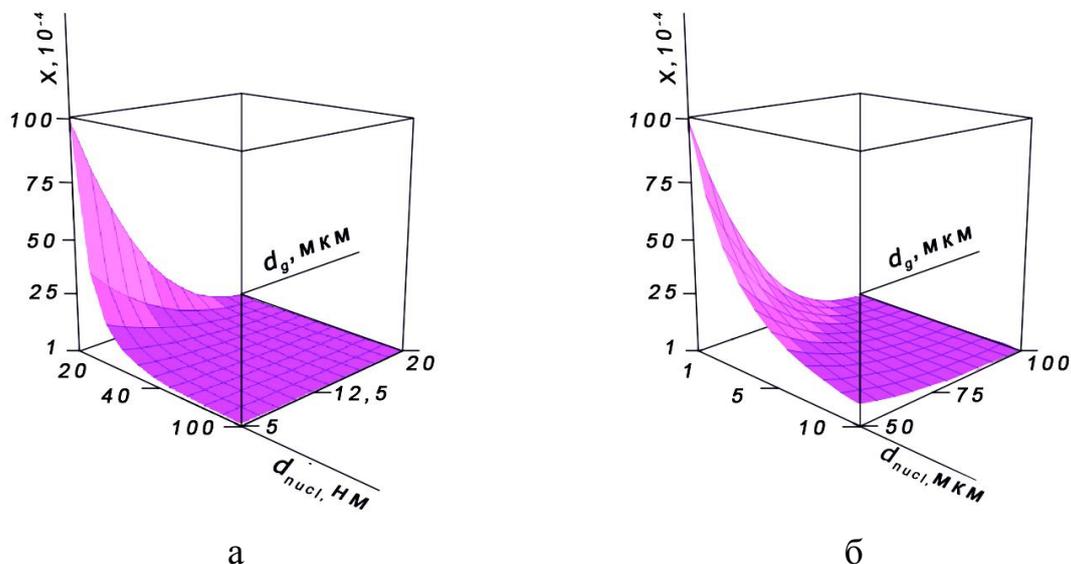
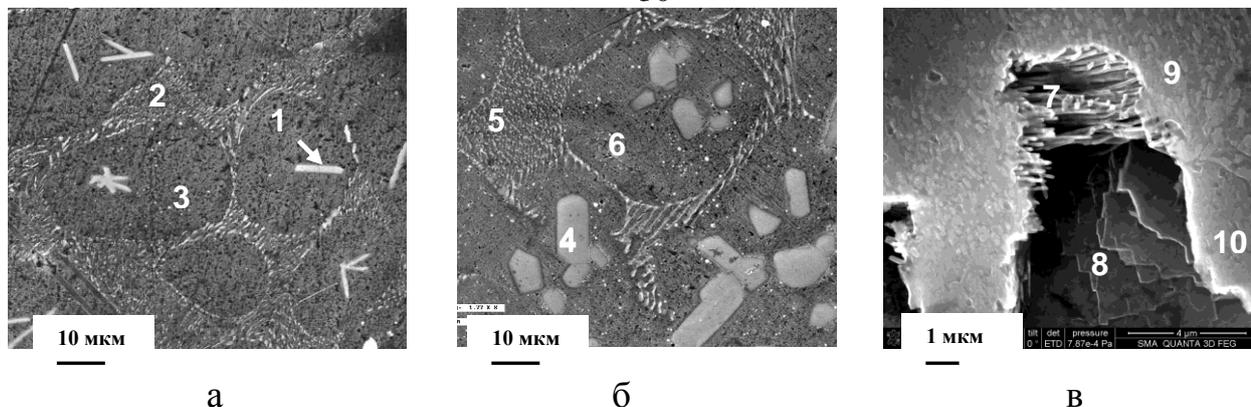


Рис. 11. Графическое отображение связи размеров зерен сплава с размерами частиц модификатора и их концентрацией, а – микронные модификаторы, б – наноразмерные модификаторы

Важным является выбор модельного сплава, по изменению структуры которого можно оценить модифицирующий эффект от введения наноразмерных порошков. Исследования проведены на модельных сплавах на базе АД1 с реакционно активными добавками. На рис. 12 представлена структура сплава АД1-Ti-Ni, полученного реакционным литьем при добавлении порошков: 3вес.%Ni и 3вес.%Ti размером 20 и 100 мкм, соответственно.

Кристаллизация КМ начинается с образования интерметаллидов. Согласно МРСА первые интерметаллиды имеют состав  $Al_3Ti$ . При разливке расплава сразу после замешивания порошков Ti интерметаллиды  $Al_3Ti$  имеют игольчатое строение (рис. 12 а), что считают признаком незавершенности экзотермической реакции. Увеличение выдержки расплава КМ перед разливкой до 20 мин. приводит к приобретению интерметаллидами блочной формы (рис. 12 б). Средняя площадь интерметаллидных включений увеличивается от  $100 \text{ мкм}^2$  (20 мин. выдержки) до  $150 \text{ мкм}^2$  (60 мин. выдержки), причем наблюдается значительный разброс абсолютных значений размеров блочных включений. Интерметаллиды  $Al_3Ti$  одновременно являются и нуклеантами, т.е. центрами зарождения зерен  $\alpha-Al$ . По границам зерен накапливается эвтектика.

Эвтектические прослойки состоят из однонаправленных стержней интерметаллидов  $Al_3(Ni,Ti)$  в  $\alpha-Al$ , что хорошо видно при образовании усадочных раковин (рис. 12 в).



№ точки	Al, ат.%	Ti, ат.%	Ni, ат.%	№ точки	Al, ат.%	Ti, ат.%	Ni, ат.%
1	72,38	27,52	-	6	99,85	0,09	0,06
2	96,53	0,11	3,36	7	95,01	0,07	4,92
3	100,00	-	-	8	100,00	-	-
4	74,33	25,40	0,27	9	90,14	0,06	9,80
5	97,00	0,06	2,94	10	100,00	-	-

Рис. 12. Структура образцов КМ состава АД1+3%Ti +3%Ni (а,б), вид эвтектической колонии в усадочной раковине (в). Результаты МРСА: выдержка перед разливкой 0 мин (а, в), 20 мин (б)

Относительная площадь, занятая на поверхности шлифов включениями интерметаллидной фазы  $Al_3Ti$  и эвтектикой, увеличивается с увеличением времени выдержки от 4% (0 мин.) до 11% (60 мин.) и от 28% (0 мин.) до 47% (60 мин.), соответственно, диаметр стержней  $Al_3(Ti, Ni)$  в эвтектике растет от 182.6 до 229 нм (табл. 3, серия 1).

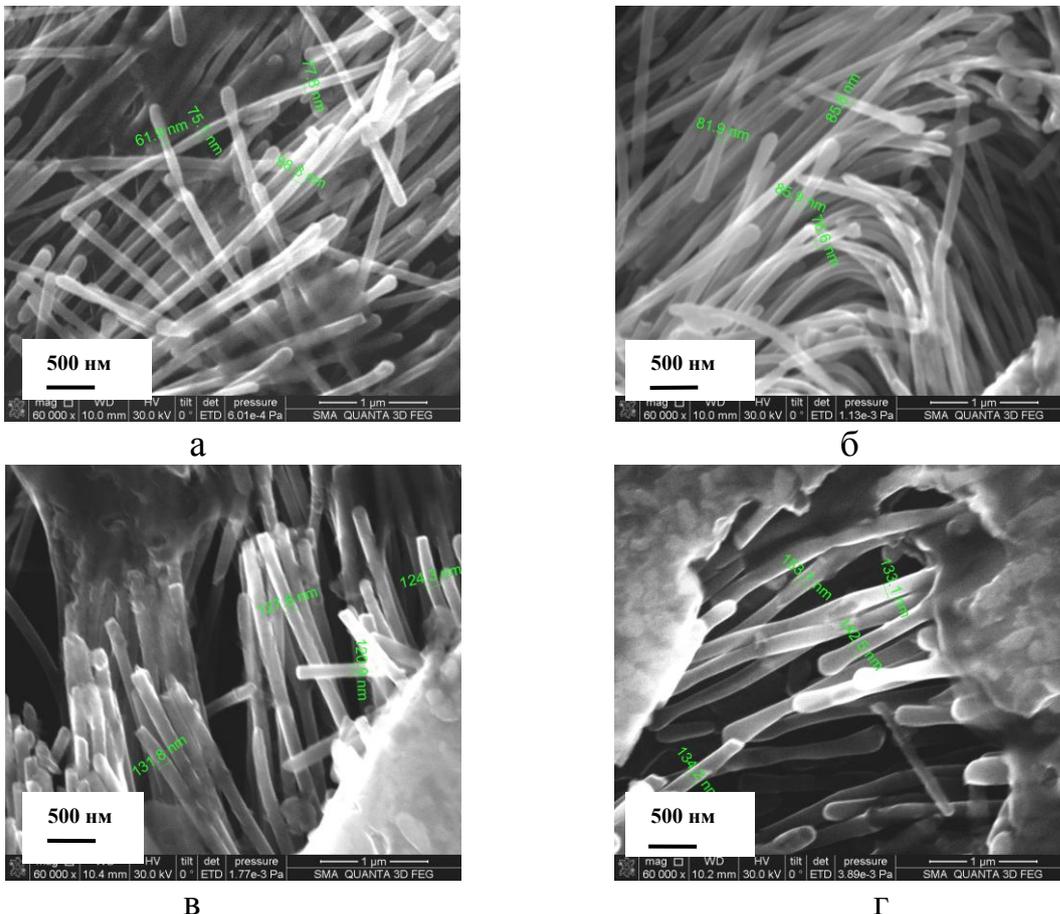
Таблица 3

Параметры структуры КМ в зависимости от длительности выдержки (t) расплава перед разливкой

С е р и я	№ обр.	Модифицирующие нанопорошки, вес.%				t, мин	Параметры структуры КМ				
		W 50нм	TiCN 30нм	W-C 30нм	$Al_2O_3$ 50нм		Относительная площадь, %		Средняя площадь (размер), $\mu m^2$		Диаметр стержней эвтектики $Al_3(Ni, Ti)$ , нм
							интерметаллидов	эвтектики	интерметаллидов	Al-зерен	
1	1.1	-	-	-	-	0	4	28	60	1190	186,2
	1.2	-	-	-	-	20	8	33	100	1430	195,6
	1.3	-	-	-	-	40	9	44	120	1650	225,8
	1.4	-	-	-	-	60	11	47	150	1700	229,0
2	2.1	0,25	-	-	-	0	3	23	35	1070	78,4
	20					6	25	70	1300	82,6	
	40					9	30	73	1500	126,2	
	60					11	32	75	1560	140,9	
3	3.2	-	0,25	-	-	20	6	27	89	1110	80,4
	40					8	35	110	1230	120,4	
	60					10	37	115	1300	138,8	
4	4.2	-	-	0,25	-	20	7	24	80	1000	81,6
	40					8	25	95	1100	110,5	
	60					9	26	100	1350	144,2	
5	5.2	-	-	-	0,25	20	5	30	90	1200	102,3

Матрица КМ серий 1,2,3,4,5 имеет состав АД1+3вес.%Ti+3вес.%Ni

**КМ систем: модельный сплав Al-Ti-Ni - наноразмерные порошки  $Al_2O_3$  / W / TiCN / W-C.** В таблице 3 приведены параметры структуры литых КМ, в матрицу которых были введены добавки нанопорошков, полученных плазмохимическим синтезом. Результаты измерений элементов структуры КМ без нанодобавок и с нанодобавками в зависимости от времени выдержки расплава перед разливкой, выполненные с использованием программы Qwin, показывают, что относительная площадь, занятая на поверхности шлифа интерметаллидом  $Al_3Ti$ , при введении в КМ наноразмерных порошков увеличивается с 3% при отсутствии выдержки до 11% при выдержке 60 мин., но средняя площадь изолированных блочных включений по сравнению с КМ АД1+3%Ti+3%Ni уменьшается на 30-50% (табл. 3). Введенные нанопорошки являются дополнительными центрами кристаллизации и способствуют более интенсивному зарождению и формированию большего количества интерметаллидных фаз  $Al_3Ti$ . Кроме того, введение нанопорошков оказывает влияние на размерную стабильность включений интерметаллидных фаз. Относительная площадь на поверхности шлифа, занятая эвтектиками, в КМ с нанодобавками оказывается меньше, чем в КМ состава АД1+3%Ti+3%Ni и практически не изменяется с увеличением времени выдержки расплава перед разливкой. Размер стержней эвтектики при введении наноразмерных добавок оказывается значительно меньше, чем у КМ состава АД1+3%Ti+3%Ni (рис. 13).



Время выдержки, мин	0	20	40	60
Диаметр стержней интерметаллидов, нм	78,4	82,6	126,2	140,9

**Рис. 13.** Вид эвтектических стержней в КМ состава Д1+3%Ti+3%Ni+0,25%W. Выдержка расплава перед разливкой, мин: а - 0, б - 20, в - 40, г - 60

Наблюдаются отклонения осей роста стержней от основного направления, что характерно для формирования эвтектических колоний в присутствии инородных включений на фронте кристаллизации.

С увеличением длительности выдержки расплава перед разливкой размеры эвтектических стержней увеличиваются (рис. 13), однако, даже при выдержке 60 мин их размер в 1,6 раза меньше, чем у КМ состава АД1+3%Ti+3%Ni (140 нм и 230 нм, соответственно).

Введение нанопорошков способствует также уменьшению значений средней площади зерен Al. При увеличении длительности выдержки средние значения площади зерен Al растут, но даже при максимальной выдержке расплава перед разливкой (60 мин.) средние значения площади зерна Al в КМ с добавками наноразмерных порошков на 20% меньше, чем у КМ состава АД1+3%Ti+3%Ni. Наибольшее влияние на торможение роста зерен  $\alpha$ -Al оказывают наноразмерные порошки TiCN и W-C.

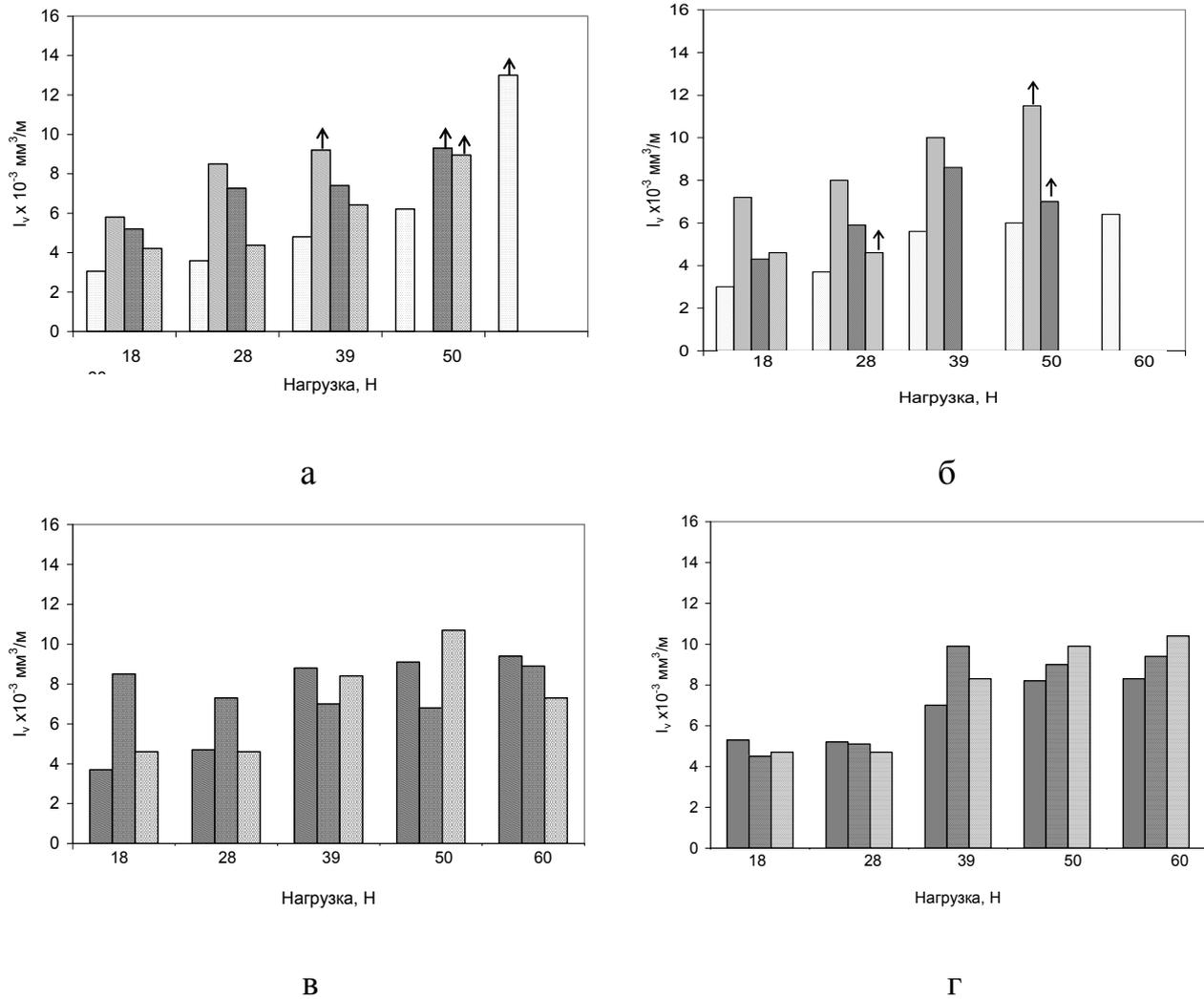
Наблюдается увеличение (примерно на 20%) значений твердости НВ образцов КМ с добавками наноразмерных порошков по сравнению с КМ АД1+3%Ti+3%Ni вследствие увеличения дисперсности структурных составляющих. По возрастающей модифицирующей эффективности влияния на структуру матрицы наноразмерные порошки-нуклеанты располагаются в ряд: Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> -W - (W-C) - TiCN.

На рис. 14 представлена интенсивность изнашивания образцов КМ в зависимости от нагрузки и времени выдержки. Для материалов с добавками наноразмерных порошков TiCN и W-C наблюдается уменьшение значений интенсивности изнашивания и расширение диапазона трибонагружения.

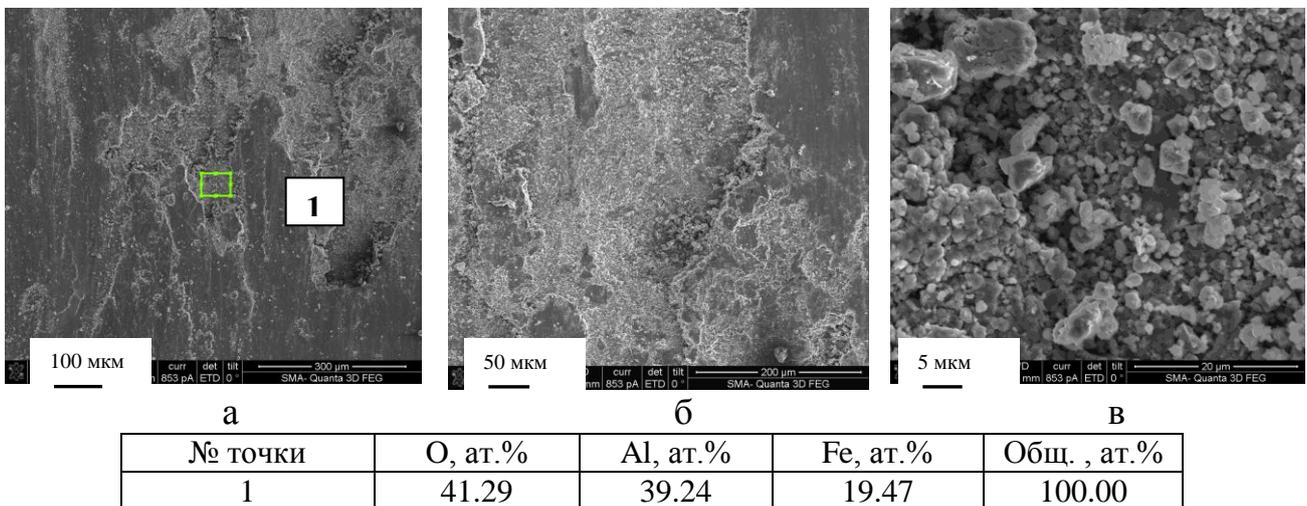
Следует отметить, что уровень износостойкости КМ с нанодобавками во всем диапазоне трибонагружения весьма устойчив и примерно равен таковому КМ состава АД1+3%Ti+3%Ni с иглообразными выделениями интерметаллидов, когда можно говорить о незавершенности реакции in-situ. Вероятно, это связано с тем, что в КМ с нанодобавками увеличивается общее количество интерметаллидных включений и улучшается равномерность их распределения в матрице, доля матрицы в поверхности трения уменьшается.

Поверхность трения образцов КМ с нанодобавками заметно отличается от таковой образца АД1+3%Ti+3%Ni (рис. 15).

При равных условиях трибоиспытания борозды пластического деформирования менее выражены, возрастает площадь на поверхности трения, занятая шаржированной механической смесью, отдельные фрагменты этой смеси имеют наноразмерный уровень при возросшем фракционном разбросе (рис. 15 в). EDS-анализ показывает увеличение содержания железа в механической смеси (19.47 ат. % против 10.06 и 1.77 ат.% образцов № 1.1 и 1.4, соответственно).



**Рис. 14. Интенсивность изнашивания образцов КМ составов: АД1+3%Ni+3%Ti (а), АД1+3%Ni+3%Ti+0.25%W (б), АД1+3%Ni+3%Ti+0.25%TiCN (в), АД1+3%Ni+3%Ti+0.25%W-C(r) в зависимости от осевой нагрузки. Время выдержки расплава перед разливкой:  $\square$  - 0 мин,  $\text{▨}$  - 20 мин,  $\text{▩}$  - 40 мин,  $\text{▧}$  - 60 мин. Знак  $\uparrow$  - переход в задиp**

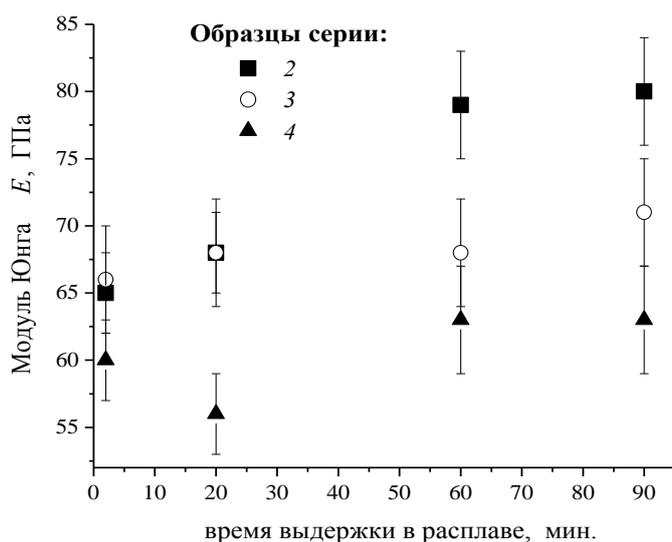


**Рис. 15. Микрофотографии поверхностей трения образца № 2.1 и данные EDS-микрoанализа с участка, содержащего механическую смесь**

### КМ системы Al-Ti-наноразмерные частицы алмаза или SiC.

Исследована структура и трибологическое поведение дисперсно наполненных КМ на базе алюминиевых сплавов (табл. 4), изготовленных методом реакционного литья с замешиванием в расплав смесей, состоящих из частиц титана микронного размера и наночастиц SiC и алмаза (НА). Согласно данным рентгеновского анализа, основными фазами в КМ являются интерметаллиды и карбиды. При выдержках расплава 90 мин. количество интерметаллидов  $Al_3Ti$  возрастает до 13-15,3 об.%,  $Al_{23}Ti_9$  – до 2,08-2,68 об.%,  $AlTi$  - до 2,3 об.%. При введении в КМ наночастиц SiC в структуре появляются силициды  $TiSi_2$  (<1%), в КМ с добавкой наноалмазов – карбиды  $TiC$  (<1%).

Объемную долю и размер частиц интерметаллидных фаз, определяли путем анализа изображений с использованием программы Qwin. Во всех случаях объемная доля фаз растет с увеличением длительности выдержки расплава до разливки. В КМ с добавками наноалмазов отмечено меньшее содержание интерметаллидов, что может быть обусловлено уменьшением концентрации Ti в расплаве из-за образования наноразмерных карбидов титана. Размер фаз довольно устойчив, особенно при добавлении в КМ нанопорошков алмаза (50 нм). Твердость HB при увеличении длительности выдержки расплава до разливки возрастает ~ в 1,5 раза в образцах Al-Ti и Al-Ti-SiC<sub>(17нм)</sub> и практически не изменяется в образцах с нанодобавками алмазов и SiC<sub>(40 нм)</sub>. Последние имеют наиболее высокие значения твердости (30-34,3 HB). Данные измерений модуля Юнга опико-акустическим методом представлены на рис.16.



**Рис. 16. Модуль Юнга образцов КМ (состав см. в табл.4) в зависимости от выдержки материала в расплавленном состоянии. Время выдержки образцов каждой серии: №№.1, 2, 3, 4 – 0, 20, 60, 90 мин, соответственно**

Таблица 4  
Состав образцов КМ

N серии	Al матрица + модификаторы		
	Ti 5вес.%	НА 50 нм 0,25вес.%	НА 150 нм 0,25вес.%
2.1	+	-	-
2.2	+	-	-
2.3	+	-	-
2.4	+	-	-
3.1	+	+	-
3.2	+	+	-
3.3	+	+	-
3.4	+	+	-
4.1	+	-	+
4.2	+	-	+
4.3	+	-	+
4.4	+	-	+

Видно, что у образцов серии 3. (модифицирование порошками алмаза размером 50 нм) значения модуля Юнга выше, чем у образцов серии (4.), что подтверждает эффективность применения нуклеантов с достаточно малыми размерами частиц, т.е. наноразмерных модификаторов. Важным представляется

и тот факт, что у образцов серии (2.) при выдержках выстаивания расплава до разливки 60 и 90 мин, значения модулей Юнга максимальны. Это говорит о качестве межфазных границ, формирующихся при интерметаллидном упрочнении КМ. Однако, большой разброс значений модулей при всех режимах получения этих КМ, указывает о размерной нестабильности интерметаллидов.

Результаты испытаний на трение показывают, что армирование алюминиевой матрицы интерметаллидными фазами в присутствии наномодификаторов в процессах *in-situ* повышает износостойкость и расширяет диапазон трибонагружения алюмоматричных КМ.

**КМ системы Al-Ti-(TiC/Fe,Ni,Mo)-наноразмерные частицы алмаза.** Рассмотрено влияние режимов литья алюмоматричных КМ, содержащих армирующие частицы карбида титана, реакционно активные добавки железа, никеля и молибдена в виде покрытий на частицах TiC и тугоплавкие модификаторы (наноалмазы), на состав и размеры интерметаллидных фаз, формируемых в реакциях *in-situ*. В качестве матричного использовали сплав АМг1 (Al- 1% вес.Mg), в качестве наполнителя - порошок карбида титана размером 1-2 мкм с технологическими покрытиями из карбонильных металлов (состав порошка в вес. %: TiC - 70, Fe - 23, Ni - 6, Mo - 1) и нанопорошки алмаза  $\leq 50$  нм и  $\leq 150$  нм. Технологические покрытия Fe, Ni, Mo на порошке карбида титана предназначены 1) для улучшения смачивания наполнителя алюминиевым расплавом; 2) для участия в экзотермических реакциях *in-situ*.

Согласно рентгеновскому анализу в результате реакций *in-situ* в матрице КМ формируются фазы-упрочнители:  $Al_3Ni_2$  ( $Al_3Ni$ ),  $AlTi$  ( $Al_3Ti$ ),  $Ti_2Ni$ ,  $Al_5Fe_2$ . С увеличением длительности выдержки расплава перед разливкой количество интерметаллидных фаз  $Al_3Mg_2$ ,  $AlTi$ ,  $Ti_2Ni$  заметно возрастает. Уменьшение размеров наноалмазов от  $\leq 150$  до  $\leq 50$  нм изменяет фазовый состав КМ: появляются новые фазы  $Al_{13}Fe_4$ ,  $Al_5Mo$ ,  $Al_{24}Ti_8$ . Изменение объемного содержания интерметаллидов (суммарное - в составе эвтектик и в виде изолированных кристаллов) и их размеров в зависимости от длительности выдержки расплава перед разливкой выражено следующим образом: при введении в расплав наноразмерных порошков алмазов  $\leq 50$  нм количество интерметаллидных фаз растет, рост кристаллов интерметаллидов при выдержке расплава тормозится. Влияние наноалмазов  $\leq 150$  нм менее выражено. Несмотря на это обстоятельство, твердость образцов КМ с наноалмазами более высокая, чем КМ без них. Результатом модифицирования является рост твердости и структурная стабильность КМ.

Антифрикционные свойства таких КМ обеспечиваются относительно высокой твердостью интерметаллидных фаз, отсутствием окислов на межфазной поверхности, прочной связью между включениями интерметаллидов и матрицей, высоким уровнем прочности, жесткости и высокотемпературной прочности КМ, определяющих нагрузочную способность КМ и сопротивление схватыванию. Добавки тугоплавких наноразмерных фаз (алмаза, карбида кремния), не участвуют непосредственно в процессе трения скольжения в качестве несущих элементов из-за малых размеров, однако заметно влияют на трибологические характеристики КМ благодаря эффекту модифицирования структуры КМ. Модифицирование проявляется в изменении

размеров и объемной доли интерметаллидных фаз и увеличении критических нагрузок, при которых наблюдается переход от режима слабого изнашивания к интенсивному изнашиванию и задиру.

**Полиармирование с участием наноразмерных фаз.** Свойства КМ можно регулировать как за счет выбора матричных сплавов с различным уровнем прочности и пластичности, так и полиармирования (введения в матрицу наполнителей различной природы, объемного содержания и размера, в том числе наноразмерных).

Полиармирование позволяет получить новые свойства КМ. Например, при введении в матрицу наряду с частицами SiC сухой смазки (частиц графита) удастся повысить стойкость против задира в условиях трения с ограниченной смазкой. Многоуровневое упрочнение КМ частицами керамики, интерметаллидов, сформированных в реакции *in-situ*, позволяет выйти на новый уровень прочности и жаропрочности.

Разработан способ синтеза полиармированного литого композиционного материала на основе алюминиевого сплава с высоким уровнем жаропрочности и износостойкости (патент №2323991).

Для решения поставленной задачи КМ упрочняют включениями интерметаллидных фаз состава  $Al_3X$ , где X - легирующие добавки Ti, Zr, V, Fe, Ni, с размером фаз 1-10 мкм в количестве 5-20 об.% и дискретными керамическими наноразмерными частицами (<50 нм) в количестве 0,1-2,0%, а также такими же частицами микронного размера в количестве 1-5 об.% от массы расплава. Получение КМ включает механическое перемешивание в атриторе легирующих элементов и керамических частиц, брикетирование смеси под давлением 100-130 МПа при нагреве до  $110 \pm 10^0$  С и введение в расплав при температуре  $850 \pm 10^0$  С с выдержкой в течение 20-30 мин для образования интерметаллидных фаз, перемешивание и разлив. КМ рекомендуется для изготовления деталей, к которым предъявляются повышенные требования по жаропрочности и износостойкости.

Упрочнение КМ, получаемых по данной технологии, обеспечивается:

- за счет образования при кристаллизации расплава включений интерметаллидных фаз состава  $Al_3X$ , где X- легирующие элементы Ti, Zr, V, Fe, Ni, размер включений фаз <10 мкм, количество 5-20 об.%;
- за счет введения в матрицу наноразмерных высокопрочных керамических частиц (TiC, ZrC,  $B_4C$ , SiC,  $Al_2O_3$ ,  $ZrO_2$ , BN, TiN) размером  $\leq 50$  нм в количестве 0,1 - 2,0% от массы расплава, оказывающих модифицирующее влияние на структуру матрицы и интерметаллидных фаз;
- за счет введения в матрицу дискретных керамических частиц микронного размера в количестве 1-5% от массы расплава.

Наноразмерные керамические частицы действуют при кристаллизации расплава как модификаторы, увеличивая количество и уменьшая размеры интерметаллидных фаз. Интерметаллидные фазы в матрице повышают жаропрочность, а керамические частицы микронного размера увеличивают износостойкость КМ. В табл. 5 представлены составы и свойства исследованных КМ.

Таблица 5

Составы, твердость и трибологические характеристики образцов при испытании при нагрузке  $P=70$  Н и скорости скольжения  $n = 600$  об/мин

№ п/п	Состав исследуемых образцов (вес.%)	Время до перехода в задир t, мин	Показатели изнашивания		Твердость КМ	
			$I_m, 10^{-2}$ мг/м,	$K, \times 10^{-4}$	НВ <sup>20</sup> , МПа	НВ <sup>300</sup> , МПа
1	AK12	11	4,92	1,62	620±10	150±10
2	AK12+3% Ti (>100 мкм)	18	4,47	1,57	660±10	170±10
3	AK12+3% Ti+0,2% SiC(<50нм)	34	2,61	0,96	690±10	190±10
4	AK12+3% Ti+0,2% SiC(<20нм)	33	2,67	0,98	690±10	190±10
5	AK12+3% Ti+0,2% SiC(<50нм) +5% SiC(14мкм)	72	0,72	0,28	750±10	220±10
6	AK12+3% Ti+0,2% SiC(<20нм) +5% SiC(14мкм)	74	0,70	0,28	760±10	220±10

В скобках отмечены размеры порошков титана и SiC  
НВ<sup>20</sup> и НВ<sup>300</sup> - твердость при температурах +20 и +300°С

Образцы из сплава АК12, а также КМ на его основе испытывали в условиях сухого трения на установке УМТ-1 (ГОСТ 23.210-80). Видно, что задиростойкость КМ, армированных интерметаллидными фазами вместе с наноразмерными керамическими частицами, увеличивается в сравнении с матричным сплавом в 3 раза, интерметаллидными фазами вместе с наноразмерными и микронными керамическими частицами – в 7 раз.

Результаты испытаний показывают, что интенсивность и коэффициент изнашивания КМ, армированных наноразмерными частицами SiC, почти вдвое меньше, чем у матричного сплава и КМ с интерметаллидными частицами. КМ, содержащие в составе кроме интерметаллидных фаз частицы нано- и микронного размера, превосходят по этим параметрам матричный сплав в восемь раз. У КМ, включающие кроме интерметаллидных фаз керамические частицы нано- и микронного размера, возрастает твердость при комнатной и повышенной температурах.

Таким образом, комбинация в алюминиевой матрице равномерно распределенных упрочняющих частиц разных природы и масштаба, у которых отличаются модули упругости, коэффициенты термического расширения, уровни связи с матрицей, обеспечивает повышение жаропрочности, задиро- и износостойкости.

**Применение КМ системы Al-Ti-TiC-наноразмерные частицы TiCN.**  
Проведена апробация КМ с интерметаллидным упрочнением и полиармированием в присутствии наноразмерных модификаторов в узлах трения электрических центробежных насосов предприятия изготовителя ПК Борец (Центр разработки нефтедобывающего оборудования). В качестве матричного сплава был выбран промышленный сплав АК12М2МгН, обладающий высокими механическими свойствами ( $\sigma_B$ - 186 МПа,  $\delta$  - 0,5 %, твердость- 90 НВ, ГОСТ 1583-93). В качестве наноразмерного модификатора

применяли нанопорошки TiCN, показавшие по ранее представленным исследованиям, наибольший модифицирующий эффект.

Результаты испытаний пар трения представлен в табл. 6. Втулки подшипника для пар трения изготавливались из соответствующих заготовок КМ (рис. 17), а защитная втулка из твердого сплава ВК8.

Таблица 6

## Результаты испытаний втулок радиальных пар трения



Рис. 17. Втулка подшипника из КМ (состав см. в табл. 6)

Тип втулки/ Материал	Максимальный износ втулок, мм	Суммарный износ **, мкм/км
Втулка подшипника / КМ*	0,03	0,24
Защитная втулка/ Твердый сплав ВК8	0	0
Шероховатость Ra, мкм		
Втулка подшипника (край/середина/край)	1,00 / 1,38 / 3,04	

\* КМ АК12М2МgН +5вес%TiC<sub>(40-00мкм)</sub> +3%весTi<sub>(100мкм)</sub> +0,25вес%TiCN<sub>(30нм)</sub>

\*\* Определен по сумме результатов трех этапов испытаний:  
1 – имитат пластовой жидкости +сжатый воздух 360 мин;  
2 – 100% Н<sub>2</sub>О 120 мин; 3 - Н<sub>2</sub>О+сжатый воздух 60 мин

Результаты испытаний по определению интенсивности износа радиальных пар трения из КМ и результаты замера величины шероховатости на рабочей поверхности в зоне трения втулки подшипника после всех этапов испытаний на стенде СТИЗ-1 предприятия изготовителя показали, что все радиальные пары трения испытания на износостойкость по методике «МИВ-1» при удельном радиальном давлении 100 Н/см<sup>2</sup> выдержали.

**Синтез КМ с углеродсодержащими природными модификаторами из шунгитовых пород.** Наноструктурирование можно осуществить за счет влияния на литую структуру наноразмерных тугоплавких добавок в виде частиц графита, нанотрубок или фуллеренов. При этом, как показано методами трансмиссионной электронной микроскопии, наноразмерные тугоплавкие добавки, например, фуллерены и нанотрубки, могут сохраниться в литой структуре.

Источником фуллеренов могут быть шунгитовые породы, являющиеся природными композиционными материалами, свойства которых обусловлены, с одной стороны, структурой и свойствами углерода, а с другой - сложным минеральным составом, изменяющимся от кремнистого, алюмосиликатного и карбонатного до смешанного. Шунгит состоит в основной массе из глобул, содержащих пакеты плавно изогнутых углеродных слоев, охватывающих нанопоры, и по ряду признаков может быть охарактеризован как фуллереноподобный углерод. Применение шунгитовых пород, являющихся доступным и дешевым сырьем для получения углерода в наномодифицированном состоянии, представляет значительный научный и практический интерес для изготовления конструкционных материалов нового поколения.

В работе изучено модифицирующее влияние шунгитовых пород на структуру и свойства литых алюмоматричных КМ. Для изготовления экспериментальных партий наноструктурированных наполнителей были выбраны шунгитовые породы трех различных месторождений, отличающихся повышенным содержанием углерода с фуллереноподобной структурой. Процесс обработки определялся осуществлением твердофазных реакций, в том числе каталитически инициированных, между микро- и нано-размерными пороодообразующими минералами (кварц, слюда) и некристаллическим углеродом (шунгитом). Состав кристаллических компонентов устанавливали с помощью рентгенофазового анализа с учетом дериватографических данных по содержанию углерода. В целом, состав основных компонентов обработанных шунгитовых пород в партиях изменялся в следующих пределах (в масс. %): I - углерода – не менее 50-60, SiC – 10-25, силицидов железа – 10-15, SiO<sub>2</sub> – 5-15; II – углерода не менее - 40-50, SiC - 20-30, SiO<sub>2</sub> – до 30; III – углерода не менее - 30-40, SiC - 30-40, силицидов железа – до 5, SiO<sub>2</sub> – 5-25. Также присутствовали частицы кристобаллита (до 10%) и неидентифицированные фазы (до 5%).

Предложен способ введения шунгитов в алюминиевые расплавы методом механического замешивания с использованием носителей – алюминиевых гранул и реакционно активных титановых порошков, участвующих в экзотермических реакциях in-situ (составы образцов представлены в табл. 7).

Таблица 7

Состав и свойства КМ (Al матрица\* – шунгитовые наполнители)

№ обр.	Модификаторы		Оценка процесса замешивания	Свойства		
	Ti, порошок, 5 вес.%, мкм	Шунгитовая порода, № партии		$\gamma$ , гр/см <sup>3</sup>	НВ ср., МПа	
1	-	-	-	2,66	571	
2	100мкм	-	-	2,68	566	
3	-	600мкм	-	2,66	545	
4	-	-	Исх.**, 2 вес.%	Не замешался	-	
5	-	-	I, 2 вес.%	Отлично	2,62	534
6	-	-	II, 2 вес.%	Хорошо	2,64	514
7	-	-	III, 2 вес.%	Отлично	2,66	547
8	100мкм	-	Исх., 1 вес.%	Удовл.	2,31	371
9	-	600мкм	Исх., 1 вес.%	Удовл.	2,33	420
10	100мкм	-	I, 2 вес.%	Хорошо	2,66	523
11	100мкм	-	II, 2 вес.%	Отлично	2,65	537

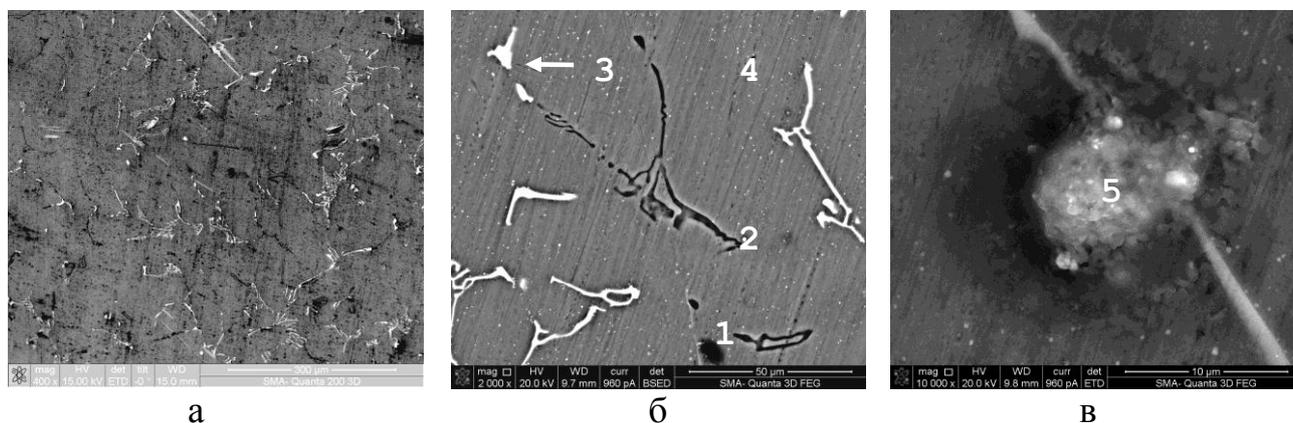
\* Al матрица состава: 60 вес.% сплава AlTi2Mg + 40 вес.% Al гранул; AlTi2Mg- модельный антифрикционный сплав (Al - основа, Ti - 2 вес.%, Mg – 1 вес.%, Mn, Si, Cu, Cr, Fe , каждого < 0,3 вес.%)

\*\* Исх.- шунгитовая порода после дробления и измельчения, <40 мкм.

Исследована структура КМ с добавками модифицированных шунгитов и показано их стабилизирующее влияние на процесс сухого трения скольжения. При введении в расплав модифицированных пород на гранулах алюминия как носители они распределяются в матрице равномерно, без видимых скоплений, преимущественно в зонах обогащения, что свидетельствует об оттеснении

шунгитовых наполнителей кристаллами затвердевающей матрицы в междендритные (межячеистые) пространства.

Микроструктура образца, содержащего модифицированную шунгитовую породу партии III, приведена на рис. 18. Введение шунгитового наполнителя на Al гранулах не влияет на схему кристаллизации образца КМ (рис. 18 а).

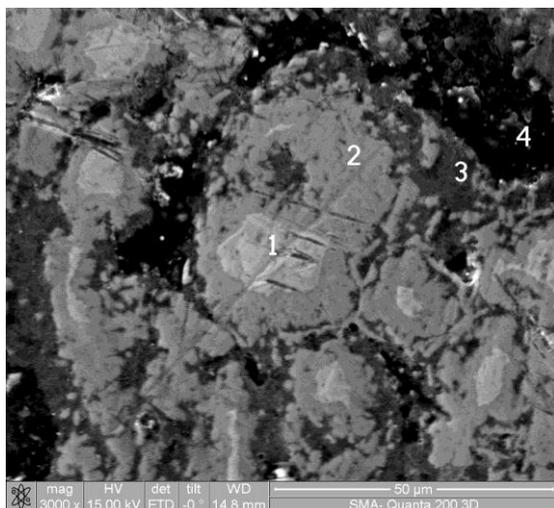


Точки	Содержание элементов, ат. %								
	Al	C	O	Mg	Si	Mn	Fe	Ca	Cr
1	26,34	66,21	5,99	0,80	0,36	-	-	0,30	-
2	20,64	5,95	17,62	35,91	19,88	-	-	-	-
3	68,15	12,84	-	-	5,88	0,58	11,44	-	1,11
4	97,51	-	-	2,49	-	-	-	-	-
5	14,66	67,86	14,56	0,34	-	-	-	2,58	-

Рис. 18. Структура образца КМ №7 (состав см. в табл. № 7) и результаты МРСА

Структуру такого вида можно охарактеризовать как макрооднородную. При съемке в отраженных электронах (рис. 18 б) видно, что межячеистые прослойки отличаются по составу, что подтверждается данными спектрограмм. Так, светлые прослойки (точка 3) являются эвтектикой Al-Al<sub>3</sub>Fe, в то время как темные прослойки (точка 2) содержат интерметаллид Mg<sub>2</sub>Si. По сравнению с матрицей (точка 4) эвтектические прослойки обогащены углеродом, при этом в прослойках, содержащих железо, процентное содержание углерода выше. На микрофотографии рис. 18 в, выполненных съемкой в режиме вторичных электронов, видно богатое углеродом включение (точка 5), состоящее из множества сросшихся субмикро- и нанокomпонентов. Такие включения присутствуют, в основном, в эвтектических прослойках состава Al-Al<sub>3</sub>Fe или изолировано (точка 1).

На рис. 19 представлена микроструктура образца КМ, содержащего модифицированную шунгитовую породу партии I, введенную на Ti – носителе. Видно, что в присутствии шунгитового наполнителя порошок титана не полностью прореагировал с Al матрицей, т.е. реакция in-situ тормозится. МРСА показывает, что вокруг порошка-носителя Ti (точка 1) образуются оболочки из интерметаллидной фазы Al<sub>3</sub>Ti (точка 2), окруженные Al матрицей (точка 3). Частицы модифицированного шунгитового наполнителя группируются в межзеренных пространствах (точка 4).



№ точки	Содержание элементов, ат.%					
	Al	Ti	C	O	Na	Mg
1	1,01	98,99	-	-	-	-
2	71,82	24,08	-	-	-	0,65
3	84,53	0,51	-	10,25	-	3,11
4	5,65	0,22	46,31	35,12	0,65	2,22
№ точки	Si	S	Cl	K	Ca	Cr
1	-	-	-	-	-	-
2	-	-	-	-	-	0,16
3	-	-	-	-	-	1,60
4	0,62	1,50	0,24	0,33	2,04	5,12

Рис. 19. Микрофотография образца КМ №10 состава АТ2Мг + Аl гранулы + 5 вес.% Тi + 2 вес.% модифицированного шунгитовой породой I и результаты МРСА

Анализ зависимостей интенсивности изнашивания и значений коэффициента трения (рис. 20) от нагрузки показал стабилизирующее влияние

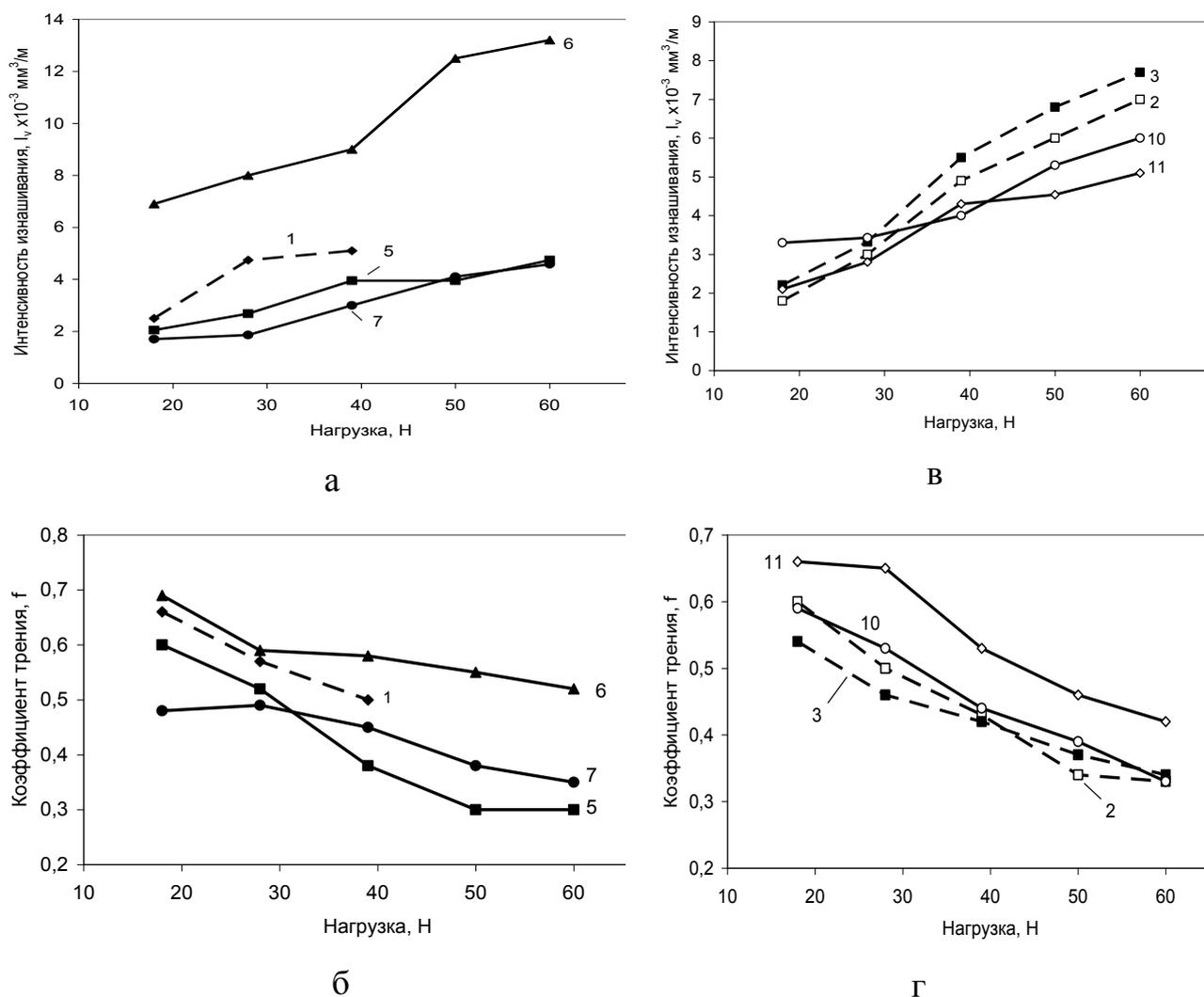


Рис. 20. Интенсивность изнашивания  $I_v$  и коэффициент трения  $f$  в зависимости от нагрузки матрицы и образцов КМ: при введении шунгитового наполнителя на Аl-гранулах (а, б); при введении шунгитового наполнителя на Аl-гранулах с добавками Тi порошка (в,г). Номера образцов соответствуют табл.7

модифицированных шунгитовых наполнителей на процесс трения, причем оно проявляется в большей степени для наполнителя партии I, который характеризуется повышенным содержанием углерода: коэффициент трения по сравнению с матричным сплавом АТ2Мг (60 вес.%) +А1 (40 вес.%) во всем диапазоне нагрузок в среднем уменьшен на 10-20%, интенсивность изнашивания уменьшена на 35-40%, диапазон трибонагружения расширен до 60 Н. При этом разброс значений коэффициентов трения минимален, что позволяет говорить о стабилизирующем воздействии добавок модифицированных шунгитовых пород на процесс трения. Вероятно, шунгитовые наполнители также выполняют роль и сухой смазки, что особенно заметно при возрастании нагрузки.

Таким образом, использование наномодифицированных шунгитовых пород в качестве наполнителей в алюмоматричных КМ представляет практический интерес. Результаты экспериментов подтверждают, высказанные ранее теоретические предпосылки, что межфазная энергия подложка (структурные составляющие шунгита) – расплав, уменьшается с размерами частиц и в системе улучшается смачиваемость. Очевидно (показано на примере модифицированной партии шунгитов № 1), что для увеличения эффективности применения шунгитовых наполнителей необходимо их модифицирование с целью увеличения количества наноразмерных углеродосодержащих составляющих в порошке.

## ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. Разработаны и реализованы принципиально новые методы синтеза КМ. Разработаны технологические основы процессов получения литых композиционных дисперсно-наполненных материалов с матрицами из легких сплавов и полуфабрикатов из них, в том числе высокоармированных.

2. Разработаны новые дисперсно наполненные композиционные материалы на базе сплавов алюминия с повышенными прочностью и износостойкостью за счет методов изготовления КМ, обеспечивающих: армирование матричных сплавов плохо смачиваемыми наполнителями посредством применения новых композиционных лигатур; наноструктурирование матрицы при введении в расплавы *ex-situ* наноразмерных тугоплавких наполнителей на носителях; упрочнение фазами, синтезируемыми в процессах *in-situ*.

3. Выявлены особенности кристаллизации расплавов, содержащих реакционно активные добавки. Показано, что в качестве упрочняющей фазы в КМ с матрицами на основе алюминия наряду со специально вводимыми *ex-situ* частицами твёрдых, тугоплавких материалов (карбидов, оксидов) могут быть использованы интерметаллидные фазы, образующиеся в результате межфазных реакций.

4. На основе теоретического анализа и экспериментальных данных обоснованы размеры и концентрации наноразмерных добавок в КМ.

Разработаны технологические варианты изготовления литых дисперсно наполненных КМ на базе легких сплавов, способы введения в матричные сплавы наноразмерных модификаторов структуры, режимы совмещения компонентов КМ. Получены и исследованы КМ на основе алюминия с титаном и никелем в качестве легирующих элементов, образующих *in-situ* армирующие фазы, и наноразмерными нуклеантами: частицами синтетического алмаза (С) крупностью 50 и 150 нм; частицами карбида кремния (SiC) размером 17 и 40 нм; порошками оксида алюминия ( $Al_2O_3$ ) и вольфрама (W) размером 50 нм; порошками карбонитрида титана (TiCN) и вольфрам-углеродной композиции (W-C) размером 30 нм; порошками наноструктурированной шунгитовой породы, содержащей углерод в форме гиперфуллереновых структур, наноразмерными волокнами и частицами SiC и наноразмерными частицами  $FeSi_x$ . Определено влияние модифицирующих наноразмерных добавок на процессы кристаллизации и трансформационного упрочнения КМ. Показано, что по модифицирующему влиянию на структуру КМ (размер зерен  $\alpha-Al$ , размер и количество интерметаллидных фаз, дисперсность эвтектики) наноразмерные тугоплавкие добавки располагаются в порядке возрастания в следующий ряд: синтетические алмазы, SiC,  $Al_2O_3$ , W, W-C, TiCN, что согласуется с возрастающей в них долей металлической связи.

5. Показано, что использование наномодифицированных шунгитовых пород в качестве наполнителей в алюмоматричных КМ представляет практический интерес: уменьшаются коэффициенты трения и интенсивность изнашивания. Для увеличения эффективности применения шунгитовых наполнителей необходимо их модифицирование с целью увеличения количества наноразмерных углеродосодержащих составляющих.

6. С целью разработки композиционных лигатур на базе трудно смачиваемых наполнителей (НК SiC) исследована термическая стабильность металлических покрытий, нанесенных методом термического разложения карбониллов Fe и Cr. Определена энергия активации адгезии металлов к керамическим подложкам, ее значения равны: 175 кДж/моль и 198 кДж/моль для Cr и Fe покрытий на НК SiC соответственно. С этой же целью проведены эксперименты по иммерсионному смачиванию волокон SiC расплавами алюминия при легировании поверхностноактивными элементами. Получены следующие значения энергии активации: 358, 342 и 322 кДж/моль для алюминия и сплавов Al - 4 вес.% Mg, Al - 2,5 вес.% Bi, соответственно.

7. Разработаны композиции новых составов на базе промышленных сплавов АК12, АК12М2МгН, армированных дискретными частицами SiC, TiC и интерметаллидными фазами в присутствии наноразмерных добавок. Проведена апробация КМ с полиармированием в узлах трения электрических центробежных насосов предприятия изготовителя ПК Борец (Центр разработки нефтедобывающего оборудования).

8. Получены более высокие триботехнические показатели КМ по сравнению с традиционными антифрикционными сплавами типа АОМ 20-1, БрО5Ц5С5: увеличена задиростойкость, снижена интенсивность изнашивания, повышены нагрузочная способность и стабильность процесса трения,

расширен диапазон трибонагружения. Технология получения новых КМ легко адаптируется к условиям серийного литейного производства, материалы допускают обработку давлением и механическую обработку.

### **Основное содержание диссертации отражено в работах:**

#### **Рецензируемые научные журналы, рекомендованные ВАК РФ:**

1. Калашников, И.Е. Получение порошков, армированных дискретными частицами и нитевидными кристаллами карбида кремния / И.Е. Калашников, В.Н. Мещеряков, Т.А. Чернышова, Т.В. Корж // Физика и химия обработки материалов. – 1992. - №3. - С. 126-130.

2. Чернышова, Т.А. Трибологические характеристики алюмоматричных композиционных материалов, упрочненных наноразмерными наполнителями / Т.А. Чернышова, Л.И. Кобелева, Л.К. Болотова, И.Е. Калашников // Трение и износ. - 2005. - т.26. - №4. - С. 446-450.

3. Чернышова, Т.А. Получение алюмоматричных композиционных материалов с наноразмерными модификаторами методами жидкофазного совмещения / Т.А. Чернышова, И.Е. Калашников, Л.К. Болотова, Л.И. Кобелева // Физика и химия обработки материалов. - 2006 - №1. - С. 85-90.

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

5. Чернышова, Т.А. Композиционные материалы с матрицей из алюминиевых сплавов, упрочненных частицами, для пар трения скольжения / Т.А. Чернышова, Ю.А. Курганова, Л.И. Кобелева, Л.К. Болотова, И.Е. Калашников, И.В. Катин, А.В. Панфилов, А.А. Панфилов // Конструкции из композиционных материалов. Межотраслевой научно-технический журнал. - 2007. – вып.3. - С. 38-48.

6. Чернышова, Т.А. О модифицировании литых композиционных материалов тугоплавкими наноразмерными частицами. / Т.А. Чернышова, Л.И. Кобелева, И.Е. Калашников, Л.К. Болотова // Металлы. - 2009. - №1. - С. 79-87.

7. Михеев, Р.С. Разработка композиционных материалов системы Al-Ti-TiC. / Р.С. Михеев, Т.А. Чернышова, И.Е. Калашников, Л.И. Кобелева // Физика и химия обработки материалов. - 2009. - №3. - С. 85-90.

8. Чернышова, Т.А. Исследование модифицирующего влияния добавок нанопорошков, полученных плазмохимическим синтезом, на структуру литых алюмоматричных КМ / Т.А. Чернышова, И.Е. Калашников, А.В. Самохин, Н.В. Алексеев, Л.К. Болотова, Л.И. Кобелева // Российские нанотехнологии. - 2009. - т.4. - №7-8. - С. 149-154.

9. Калашников, И.Е. Изготовление высокоармированного алюмоматричного композиционного материала / И.Е. Калашников, Л.К. Болотова, Л.И. Кобелева, И.В. Катин, Т.А. Чернышова // Физика и химия обработки материалов. - 2009. - №6. - С. 48-54.

10. Калашников, И.Е. Структура литых алюмоматричных композиционных материалов, армированных интерметаллидными фазами и наноразмерными тугоплавкими порошками / И.Е. Калашников, Л.К. Болотова, Т.А. Чернышова // Цветные металлы. - 2010. - №9. - С. 67-71.

11. Чернышова, Т.А. Трибологические свойства литых алюмоматричных композитов, модифицированных нанопорошками / Т.А. Чернышова, И.Е. Калашников, Л.К. Болотова // Металлургия машиностроения. - 2010. - №2. - С. 17-22.

12. Калашников, И.Е. Композиционные материалы с наполнителями из шунгитовых пород / И.Е. Калашников, В.В. Ковалевский, Т.А. Чернышова, Л.К. Болотова // Металлы. - 2010. - №6. - С. 85-95.

13. Чернышова, Т.А. Разработка и апробация композиционных материалов систем Al-SiC, Al-TiC в узлах трения нефтедобывающего оборудования / Т.А. Чернышова, Р.С. Михеев, И.Е. Калашников, И.В. Акимов, Е.И. Харламов // Физика и химия обработки материалов. - 2010. - №5, - С. 78-86.

14. Быков, П.А. Влияние дисперсных наполнителей на изнашивание алюмоматричных композиционных материалов / П.А. Быков, Л.И. Кобелева, И.Е. Калашников, Т.А. Чернышова // Материаловедение. - 2011. - №3. - С. 27-33.

15. Подымова, Н.Б. Измерение упругих модулей дисперсно наполненных композиционных материалов лазерным оптико-акустическим методом / Н.Б. Подымова, А.А. Карабутов, С.В. Павлин, И.Е. Калашников, Л.К. Болотова, Т.А. Чернышова, Л.И. Кобелева, В.Ф. Кулибаба // Физика и химия обработки материалов. - 2011. - №2. - С. 78-87.

16. Чернышова, Т.А. Трибологические характеристики литых алюмоматричных композиционных материалов, модифицированных наноразмерными тугоплавкими порошками / Т.А. Чернышова, И.Е. Калашников, Л.К. Болотова // Российские нанотехнологии. - 2011. - Т. 6. - № 1-2. - С. 135-142.

17. Чернышова, Т.А. Наноструктурирование алюмоматричных композиционных материалов, изготавливаемых реакционным литьём / Т.А. Чернышова, И.Е. Калашников, А.Т. Волочко, С.А. Астапчик // Ученые записки ЗабГГПУ. - 2011. - №3. - С. 174-177.

18. Калашников, И.Е. Исследование структуры и свойств алюмоматричных композиционных материалов, модифицированных наноразмерными частицами / И.Е. Калашников // Заготовительные производства в машиностроении. - 2011. - № 8. - С. 27-36.

#### **Патенты и авторские свидетельства:**

19. А.с. 1692742 (СССР). Способ получения композиционного порошка / В.Н. Мещеряков, Т.А. Чернышова, И.Е. Калашников, А.В. Николаев, М.В. Самойленко, М.В. Фисенков, - Заявлено 14. 07.1989. - Опубл. 23.11.91. - Бюл. № 43.

20. Патент №2318029 РФ. Способ рафинирования алюминиевых сплавов / А.В. Панфилов, Д.Н. Бранчуков, А.А. Панфилов, Ал.А. Панфилов, А.В. Петрунин, Т.А. Чернышова, И.Е. Калашников, Л.И. Кобелева, Л.К. Болотова, - Заявлено 28.06.2006. - Оpubл. 27.02.2008. - Бюл. № 6.

21. Патент №2323991 РФ. Литой композиционный материал на основе алюминиевого сплава и способ его получения / А.В. Панфилов, Д.Н. Бранчуков, А.А. Панфилов, Ал.А. Панфилов, А.В. Петрунин, Т.А. Чернышова, И.Е. Калашников, Л.И. Кобелева, Л.К. Болотова, - Заявлено 22.09.2006. - Оpubл. 10.05.2008. - Бюл. № 13.

22. Патент № 2356968 РФ. Способ получения литого высокоармированного алюмоматричного композиционного материала / И.Е. Калашников, Т.А. Чернышова, И.В. Катин, Л.И. Кобелева, Л.К. Болотова, - Заявлено 18.10.2007. - Оpubл. 27.05.2009. - Бюл. № 15.

### **Научные издания и журналы, не входящие в перечень ВАК РФ:**

23. Калашников, И.Е. Получение КМ механическим замешиванием дискретного наполнителя в расплав / И.Е. Калашников, Т.А. Чернышова, В.Н. Мещеряков, Т.В. Корж, С.М. Савватеева // Сборник «Технология», серия «Конструкции из композиционных материалов». – 1993. - вып. 2. - С. 17-22.

24. Болотова, Л.К. О методах исследования в композиции «металлическая матрица - частицы или НК SiC. / Л.К. Болотова, И.Е. Калашников, Т.В. Корж, Т.А. Чернышова // Адгезия расплавов и пайка материалов. – 1994. - №31. - С. 69-73.

25. Chernyshova, T.A. Fabrication, structure and properties of aluminium matrix composites reinforced by the SiC-particles / T.A. Chernyshova, L.I. Kobeleva, T.V. Korsz, I.E. Kalashnikov // Сб. трудов «High temperature capillarity», Institute of Inorganic Chemistry Slovak Academy of Sciences. - Bratislava. - 1995. - P. 286-293.

26. Chernyshova, T.A Effect of Refractory Nanoparticles on the Structural Modification of Metal – Matrix Composites / T.A Chernyshova, L.K. Bolotova, L.I. Kobeleva, I.E. Kalashnikov, P.A. Vykov // Russian Metallurgy (Metally). Ed. O.A.Bannykh, МАИК "Наука/Interperiodika". - 2007. - №3, - P. 236-341.

27. Артюков, И.А. Использование метода компьютерной рентгеновской микротомографии для исследования алюмоматричных композиционных материалов / И.А. Артюков, К.Е. Городничев, Е.Е. Ашкинази, В.Г. Ральченко, Т.А. Чернышова, Л.И. Кобелева, И.Е. Калашников // Сб. научных трудов. - Т.9. - М.: МИФИ. - 2008. - С. 55 -56.

28. Чернышова Т.А. Новые алюмоматричные композиционные материалы триботехнического назначения: принципы создания и перспективы / Т.А. Чернышова, Л.И. Кобелева, И.Е. Калашников, Л.К. Болотова // Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН – 70 лет. - Сб. научных трудов под ред. академика К.А. Солнцева. - М.: Интерконтакт Наука. - 2008. - С. 385-404.

29. Чернышова, Т.А. Алюмоматричные композиционные материалы с наноразмерными модификаторами: структура и трибологические свойства /

Т.А. Чернышова, В.Г. Ральченко, Е.Е. Ашкинази, Л.И. Кобелева, И.Е. Калашников, Л.К. Болотова, С.В. Уваров // Труды Всероссийских и международных н.-т. конф. (Реутов -Москва 2004 - 2008), изд. МГТУ им. Н.Э.Баумана. - 2008. - С. 327-329.

30. Chernyshova, T.A. Modification of cast aluminum-matrix composite materials by refractory nanoparticles / T.A. Chernyshova, L.I. Kobeleva, I.E. Kalashnikov, L.K. Bolotova // Russian Metallurgy (Metally). - 2009. - №1. - P. 71-77.

31. Chernyshova, T. A. A study of the modifying influence of nanoparticle additives produced by plasma-chemical synthesis on the structure of cast aluminum matrix composite materials / T. A. Chernyshova, I. E. Kalashnikov, A. V. Samokhin, N.V. Alekseev, L.K. Bolotova, and L.I. Kobeleva // Nanotechnologies in Russia. - 2009. - V.4. - № 7-8. - P. 518-524.

32. Chernyshova, T.A. Cast aluminum-matrix composite materials with refractory nanoparticles / T.A. Chernyshova, L.I. Kobeleva, I.E. Kalashnikov, L.K. Bolotova // Rare Metals. - Vol.28, - Spec.Issue. - 2009. - P. 179-183.

33. Чернышова, Т.А. Литые алюмоматричные КМ, модифицированные наноразмерными тугоплавкими порошками, и их трибологические свойства / Т.А. Чернышова, И.Е. Калашников, Л.К. Болотова // 3-е российское научно-техническое совещание "Взаимодействие науки и литейно-металлургического производства". - Самара, 12 февраля 2010. Эл. Сборник трудов. - С. 98-105.

34. Kalashnikov, I.E. Aluminum\_matrix composite materials with shungite rock fillers / I.E. Kalashnikov, V.V. Kovalevski, T.A. Chernyshova, L.K. Bolotova // Russian Metallurgy (Metally). - 2010. - №11. - P. 1063-1071.

35. Kalashnikov, I. E. Tribological characteristics of cast aluminum\_matrix composites modified by nanosized refractory powders / I. E. Kalashnikov, L.K. Bolotova, T.A. Chernyshova // Nanotechnologies in Russia. - 2011. - Vol.6. - № 1 -2. - P. 144-153.

36. Chernyshova, T.A. Development and testing of Al-SiC and Al-TiC composite materials for application in friction units of oil\_production equipment / T.A. Chernyshova, R.S. Mikheev, I.E. Kalashnikov, I.V. Akimov, E.I. Kharlamov // Inorganic Materials: Applied Research. - 2011. - Vol. 2. - № 3. - P. 282-289.

37. Калашников, И.Е. Синтез и свойства металломатричных композиционных материалов, содержащих шунгиты с фуллереноподобной структурой / И.Е. Калашников, В.В. Ковалевский, Т.А. Чернышова, Л.К. Болотова // Фуллерены и наноструктуры в конденсированных средах. Сборник научных статей (ISBN 978-985-476-917-2). - Минск. "Издательский центр БГУ". - 2011. - С. 295-308.

### **Материалы конференций и симпозиумов:**

38. Калашников, И.Е. Установка для получения композиционных порошков, армированных дискретным керамическим наполнителем / Калашников И.Е. // Тез. докладов XX-ой научн.-тех. конф. «Физика и механика композиционных материалов». - Гомель. - 1991. - С. 70.

39. Калашников, И.Е. Получение композиционного материала механическим замешиванием дискретного наполнителя в расплав / И.Е. Калашников, Т.А. Чернышова, В.Н. Мещеряков // Тез. докладов VII-ой научн.-техн. конф. «Проблемы создания конструкций из композиционных материалов и их внедрения в специальные отрасли промышленности». - Миасс. - 1992. - С. 57-58.

40. Калашников, И.Е. Исследование стабильности металлических покрытий на карбидокремниевом наполнителе / И.Е. Калашников, С.М. Саватеева, А.А. Уэльский // Тез. докладов XXI-ой научн.-техн. конф. «Физика и механика композиционных материалов». - Гомель. - 1993. - С. 50.

41. Kalashnikov, I.E. High-speed cooling production of microcrystalline composite powders / I.E. Kalashnikov, V.N. Mescheryakov, T.A. Chernyshova, T.V. Korsz // Abstracts of the Second Sino-Russia symposium «Actual problems of contemporary materials science». - China. - Xi An. - 1993. - P. 68.

42. Chernyshova, T.A. Fabrication, structure and properties of aluminium matrix composites reinforced by the SiC-particles / T.A. Chernyshova, L.I. Kobeleva, T.V. Korsz, I.E. Kalashnikov // Abstracts of the first International Conference «High temperature capillarity». - Bratislava - 1994 - P. 18-19.

43. Чернышова Т.А. Трибологические характеристики алюмоматричных КМ, упрочненных наноразмерными наполнителями / Т.А. Чернышова, Т.В. Лемешева, Л.И. Кобелева, Л.К. Болотова, И.Е. Калашников // Международная конференция «Нанотехнологии и их влияние на трение, износ и усталость в машинах», 14-15.12.2004. - Москва. - ИМАШ. - CD-ROM. – 2004. - С. 1-7.

44. Чернышова, Т.А. Разработка и исследование алюмоматричных композиционных материалов с использованием наноразмерных наполнителей / Т.А. Чернышова, Л.И. Кобелева, Л.К. Болотова, И.Е. Калашников // Межд.симпозиум «Образование через науку». - Россия. – Москва. - МГТУ им. Н.Э. Баумана. - 2005. - С. 278.

45. Ральченко, В.Г. Алюмоматричные композиционные материалы с наноразмерными модификаторами / В.Г. Ральченко, Е.Е. Ашкинази, Т.А. Чернышова, Л.И. Кобелева, Л.К. Болотова, И.Е. Калашников, С.В. Уваров // Сборник докладов научн.-техн. конф. «Аэрокосмические технологии», г.Реутов, ФГУН "НПО машиностроения". - МГТУ им.Н.Э.Баумана. - 2005. - С. 225-227.

46. Чернышова, Т.А. Алюмоматричные композиционные материалы для узлов трения промышленного оборудования и транспорта / Т.А. Чернышова, Л.И. Кобелева, Л.К. Болотова, И.Е. Калашников, И.В. Катин, П.А. Быков, А.В. Панфилов, А.А. Панфилов // Сб. трудов Межд. научн.-техн. конф. «Актуальные проблемы трибологии». - Самара, изд-во "Машиностроение". - Т.1. – 2007. - С. 479-491

47. Калашников, И.Е. Получение объемных наноструктурированных композиционных материалов триботехнического назначения / И.Е. Калашников, Т.А. Чернышова, Л.К. Болотова, Л.И. Кобелева // Сборник матер. республиканской научн.-техн. конф. «Получение нанокompозитов, их структура и свойства». - Ташкент. - 2007. - С. 74-75.

48. Калашников, И.Е. Модифицирование композиционных материалов добавками наноразмерных упрочнителей / И.Е. Калашников, Т.А. Чернышова, Л.К. Болотова, Л.И. Кобелева / Материалы 6-ой Всероссийской школы-конференции «Индустрия наносистем и материалы». - Воронеж. - Издательство "Научная книга". - 2007. - С. 107-108.

49. Чернышова, Т.А. Тугоплавкие наночастицы как модификаторы структуры композиционных материалов / Т.А. Чернышова, Л.К. Болотова, И.Е. Калашников, Л.И. Кобелева, П.А. Быков // Труды 5-й Московской Международной конференции «Теория и практика технологий производства изделий из композиционных материалов и новых металлических сплавов» (ТПКММ). - Москва. - М.: Знание. - 2008. - С. 692-698.

50. Чернышова, Т.А. Модификация структуры алюмоматричных композитов добавками тугоплавких наночастиц / Т.А. Чернышова, Л.К. Болотова, И.Е. Калашников, Л.И. Кобелева // Труды V Международной конф. «Материалы и покрытия в экстремальных условиях» (МЕЕ-2008). - Крым. - Жуковка. - 2008. - С. 36.

51. Калашников, И.Е. Кристаллизация алюмоматричных композиционных материалов с модифицирующими добавками наноразмерных частиц оксидной керамики / И.Е. Калашников, Т.А. Чернышова, Л.И. Кобелева, Л.К. Болотова // Тез. докладов V Международной конференции «Кристаллизация для нанотехнологий, техники и механики». - Иваново. - 2008. - С. 40.

52. Чернышова, Т.А. Влияние тугоплавких наночастиц на структуру литых композиционных материалов / Т.А. Чернышова, И.Е. Калашников, Л.И. Кобелева, Л.К. Болотова // VII Межд. науч.-техн. конф. «Современные металлические материалы и технологии», Труды СММТ. - 2009. - С. 205-215.

53. Михеев, Р.С. Дисперсно-упрочненные композиционные материалы системы Al-Ti-TiC / Михеев Р.С., Калашников И.Е., Кобелева Л.И., Чернышова Т.А. // 6-ая Международная конференция «Теория и практика технологии производства изделий из композиционных материалов и новых металлических сплавов» (ТПКММ). - 2009. - Москва. - С. 131-132.

54. Чернышова, Т.А. Наномодифицирование композиционных материалов, изготовленных в процессах in-situ / Т.А. Чернышова, И.Е. Калашников, Л.К. Болотова, Л.И. Кобелева // Сб. материалов в 3 книгах, Книга 1 V Межд. научн.-техн. конф. «Современные методы и технологии создания и обработки материалов». - Минск. - 2010. - С. 94-99.

55. Чернышова, Т.А. Композиционные материалы с наполнителями из природных и модифицированных шунгитов / Т.А. Чернышова, Л.К. Болотова, И.Е. Калашников, И.Е. Катин, Л.И. Кобелева // Тезисы докладов VI Межд. конф. «Материалы и покрытия в экстремальных условиях». - Украина. - Автономная республика Крым. - Большая Ялта. - 2010. - С. 223.

56. Калашников, И.Е. Влияние наноразмерных тугоплавких добавок на кристаллизацию алюмоматричных композиционных материалов, произведенных в процессе in-situ / И.Е. Калашников, Л.К. Болотова, Т.А. Чернышова // Тез. докладов VI Межд. научн. конф. «Кинетика и механизм

кристаллизации. Самоорганизация при фазообразовании». - Иваново. - 2010. - С. 182.

57. Чернышова, Т.А. Природные и модифицированные шунгиты как наполнители алюмоматричных композиционных материалов / Т.А. Чернышова, И.Е. Калашников, Л.К. Болотова, Л.И. Кобелева // Труды Международной науч.-техн. конф. «Нанотехнологии функциональных материалов (НФМ, 10)». – Санкт-Петербург, издательство Политехнического университета. - 2010. - С. 159-160.

58. Чернышова, Т.А. Исследование структуры и свойств алюмоматричных композиционных материалов, модифицированных наноразмерными тугоплавкими порошками / Т.А. Чернышова, И.Е. Калашников, Л.К. Болотова // X Юбилейная Международная научная конференция «Химия твердого тела: наноматериалы, нанотехнологии». - Ставрополь. - 2010. - С. 37.

59. Чернышова, Т.А. Опыт наноструктурирования дисперсно упрочненных металломатричных композиционных материалов / Т.А. Чернышова, И.Е. Калашников, Р.С. Михеев, Л.И. Кобелева, Л.К. Болотова, К.О. Байкалов // Тезисы II-ой Международной научн. конф. «Наноструктурные материалы – 2010: Беларусь – Россия – Украина». - Украина. - Киев. - 2010. - С. 292.

60. Калашников, И.Е. Исследование и применение алюмоматричных композиционных материалов в узлах трения нефтедобывающего оборудования / И.Е. Калашников, Р.С. Михеев, И.В. Акимов, Е.И. Харламов // Десятая Международная науч.-практ. конф. «Исследование, разработка и применение высоких технологий в промышленности». - Россия. - Санкт-Петербург. - 2010. - С. 267-268.

61. Калашников, И.Е. Применение лазерного оптико-акустического метода для определения упругих модулей металломатричных композиционных материалов, модифицированных тугоплавкими наночастицами / И.Е. Калашников, Л.К. Болотова, Т.А. Чернышова, Н.Б. Подымова, С.В. Павлин, А.А. Карабутов // Труды Международной научно-технической конференции "Современные металлические материалы и технологии (СММТ 2011)", изд-во Политехнического университета (ISBN 978-5-7422-3084-7). - Санкт-Петербург. - 2011. - С. 445-447.