

ФГБОУ ВО «ВЛАДИМИРСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ  
ИМЕНИ АЛЕКСАНДРА ГРИГОРЬЕВИЧА И НИКОЛАЯ ГРИГОРЬЕВИЧА  
СТОЛЕТОВЫХ»

*На правах рукописи*



ПРУСОВ ЕВГЕНИЙ СЕРГЕЕВИЧ

**РАЗВИТИЕ НАУЧНЫХ ОСНОВ СОЗДАНИЯ ЛИТЫХ  
КОМПЛЕКСНО-АРМИРОВАННЫХ АЛЮМОМАТРИЧНЫХ  
КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ ОТЛИВОК  
ОТВЕТСТВЕННОГО НАЗНАЧЕНИЯ**

Специальность 2.6.3 – Литейное производство

Диссертация  
на соискание ученой степени  
доктора технических наук

Научный консультант  
Заслуженный деятель науки и техники  
Российской Федерации,  
доктор технических наук, профессор  
КЕЧИН Владимир Андреевич

Нижний Новгород – 2023

## ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ .....		6
<b>ГЛАВА 1</b>	<b>Современные представления о литых композиционных материалах и технологических процессах их получения ...</b>	18
1.1.	Характеристика и области применения литых композиционных материалов .....	18
1.2.	Теории армирования металлов и сплавов. Влияние армирования на физико-механические и эксплуатационные свойства литых композиционных материалов .....	36
1.3	Металлургические технологии получения литых композиционных материалов .....	44
1.4.	Получение литых композиционных материалов гибридного состава .....	66
1.5.	Особенности формирования структуры литых заготовок из композиционных материалов .....	69
1.6.	Выводы и постановка задач исследования .....	76
<b>ГЛАВА 2</b>	<b>Методология проектирования литых композиционных материалов и научные принципы выбора компонентов армирующего комплекса .....</b>	81
2.1.	Система проектирования литых композиционных материалов .....	81
2.2.	Выбор основы матричного сплава и групп легирующих и примесных элементов .....	86
2.3.	Принципы выбора компонентов армирующего комплекса литых композиционных материалов .....	102
2.4.	Перспективные компоненты для получения литых комплексно-армированных композиционных материалов .....	133

	2.5. Выводы .....	134
<b>ГЛАВА 3</b>	<b>Физико-химические основы и технологические принципы получения литых комплексно-армированных композиционных материалов системы Al-Al<sub>3</sub>Ti-X (где X = SiC, B<sub>4</sub>C) с эндогенными фазами реакционного происхождения</b>	<b>136</b>
	3.1. Термодинамическое моделирование межфазного взаимодействия при получении литых комплексно-армированных композиционных материалов с эндогенными фазами реакционного происхождения .....	136
	3.2. Выбор технологических схем получения литых комплексно-армированных композиционных материалов с эндогенными фазами реакционного происхождения .....	154
	3.3. Особенности поведения комплексно-армированных композиционных материалов как литейных материалов .....	163
	3.4. Формирование структуры и свойств литых комплексно-армированных композиционных материалов с эндогенными фазами реакционного происхождения .....	172
	3.5. Выводы .....	183
<b>ГЛАВА 4</b>	<b>Физико-химические основы и технологические принципы получения литых комплексно-армированных композиционных материалов системы Al-Mg<sub>2</sub>Si-X (где X = SiC, B<sub>4</sub>C) с эндогенными фазами кристаллизационного происхождения</b>	<b>184</b>
	4.1. Термодинамическое моделирование межфазного взаимодействия при получении литых комплексно-армированных композиционных материалов с эндогенными фазами кристаллизационного происхож-	

	дения .....	184
4.2.	Выбор технологических схем получения литых комплексно-армированных композиционных материалов системы Al-Mg <sub>2</sub> Si-X (где X = SiC, B <sub>4</sub> C) .....	192
4.3.	Технологические принципы управления структурно-морфологическими параметрами эндогенных армирующих фаз кристаллизационного происхождения .....	194
4.4.	Структура и свойства литых композиционных материалов гибридного состава на основе системы Al-Mg <sub>2</sub> Si-Al <sub>3</sub> Ti .....	217
4.5.	Формирование структуры и свойств литых комплексно-армированных композиционных материалов системы Al-Mg <sub>2</sub> Si-X (где X = SiC, B <sub>4</sub> C) .....	221
4.6.	Выводы .....	228
<b>ГЛАВА 5</b>	<b>Исследование дефектов отливок и слитков из литых композиционных материалов .....</b>	<b>230</b>
5.1.	Классификация и характеристика дефектов .....	230
5.2.	Анализ причин образования дефектов .....	233
5.3.	Разработка методик контроля качества отливок и слитков из литых композиционных материалов .....	243
5.4.	Выводы .....	255
<b>ГЛАВА 6</b>	<b>Формирование структуры и свойств литых композиционных материалов в процессах рециклинга .....</b>	<b>256</b>
6.1	Общие принципы рециклинга литых композиционных материалов .....	256
6.2.	Влияние многократных переплавов на структуру и свойства литых композиционных материалов .....	266
6.3.	Технологические рекомендации по переработке отходов производства отливок из композиционных	

	материалов .....	290
6.4.	Выводы .....	293
<b>ГЛАВА 7</b>	<b>Промышленная апробация и внедрение литых комплексно-армированных композиционных материалов .....</b>	<b>295</b>
7.1.	Сведения о практическом использовании полученных научных результатов .....	295
7.2.	Технико-экономические показатели внедрения литых комплексно-армированных композиционных материалов в промышленности .....	302
7.3.	Экологические эффекты от внедрения полученных результатов .....	306
7.4.	Выводы .....	307
	<b>ЗАКЛЮЧЕНИЕ .....</b>	<b>309</b>
	<b>СЛОВАРЬ ТЕРМИНОВ .....</b>	<b>312</b>
	<b>СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ .....</b>	<b>315</b>
	<b>ПРИЛОЖЕНИЯ .....</b>	<b>358</b>
	Приложение 1. Акты о внедрении и испытаниях .....	359
	Приложение 2. Данные к оценке экономической эффективности внедрения .....	362

## ВВЕДЕНИЕ

### Актуальность работы

Возможности дальнейшего повышения физико-механических и эксплуатационных свойств традиционных сплавов к настоящему времени практически исчерпаны. Значительные резервы в повышении свойств сплавов открываются при реализации принципа армированной гетерофазной структуры, положенного в основу создания литых композиционных материалов с дисперсными армирующими наполнителями в виде высокомодульных тугоплавких частиц керамических и интерметаллидных соединений. Особое место среди литых композиционных материалов занимают алюмоматричные композиты, общемировые объемы промышленного выпуска которых составляют более 70% от всех производимых композитов на металлической основе. Эти перспективные материалы имеют значительный потенциал для использования при изготовлении ответственных отливок машиностроения, обладая высокими показателями удельной прочности, жесткости, износостойкости, теплопроводности, высокой демпфирующей способностью, малой плотностью, низким коэффициентом термического расширения и др. В ряде случаев применение алюмоматричных композиционных материалов предпочтительнее благодаря их уникальным эксплуатационным характеристикам, обеспечивающим повышение надежности и долговечности работы изделий в экстремальных условиях эксплуатации.

Используемые к настоящему времени методы синтеза литых композиционных материалов основаны преимущественно на экспериментальном подборе армирующих компонентов. Подобные подходы сопряжены со значительными затратами на исходные материалы, дорогостоящее оборудование, проведение большого числа экспериментов и т.д. Зачастую результаты поиска не окупают этих затрат, что замедляет темпы создания литых композиционных материалов и сдерживает объемы их промышленного использования. Решение обозначенной проблемы имеет большое научное и практическое значение и возможно за счет создания методологического аппарата для разработки новых составов литых композиционных материалов на основе системного критериального подхода в сочетании с методами физико-химического анализа и математического моделирования.

При этом особую роль играет поиск возможностей применения гибридного и комплексного армирования, способствующих значительному повышению эффективности армирующего воздействия в сравнении с моноармированием для достижения заданного уровня свойств отливок.

В связи с изложенным, решаемая в диссертационной работе **научная проблема** определяется отсутствием системного подхода к выбору компонентов комплексно-армированных алюмоматричных композитов как объектов и средств реализации литейных технологий, недостаточной теоретической проработанностью вопросов межфазного взаимодействия компонентов и формирования структуры и свойств литых заготовок, а также неизученностью проблем качества отливок из алюмоматричных композитов и их вторичного использования. Очевидно, что создание методологических принципов проектирования литых комплексно-армированных композиционных материалов, а также разработка технологических процессов их плавки и литья позволят преодолеть обозначенные ограничивающие факторы для широкого промышленного использования композиционных материалов в литейно-металлургической отрасли.

### **Степень разработанности темы исследования**

Работы по созданию литых композиционных материалов и технологий их производства проводятся во многих российских вузах (ВлГУ, НИТУ «МИСиС», МГТУ им. Н.Э. Баумана, СамГТУ, СПбГПУ, СФУ, РГАТУ им. П.А. Соловьева, ТГУ, ТОГУ и др.) и научных организациях (ИМЕТ им. А.А. Байкова РАН, Институт металлургии УрО РАН, Институт физики металлов УрО РАН и др.). Научные основы теории и технологии получения литых композиционных материалов заложены зарубежными учеными M.C. Flemings, P.K. Rohatgi, R. Mehrabian, A. Mortensen, L. Llorca, M.K. Surappa, W.C. Harrigan, D.J. Lloyd, L. Froyen, A.R. Kennedy, T.W. Clyne, R. Asthana, S. Das, B.C. Pai, J.K. Kim, R.F. Singer, K.U. Kainer, R.G. Reddy, M. Emamy, Q. Zhang, J.J. Sobczak, L. Drenchev, T.X. Fan и др. Существенный вклад в развитие теории и практики получения металломатричных композитов с экзогенными и эндогенными армирующими фазами литейно-металлургическими методами внесли отечественные ученые Аксенов А.А., Амосов А.П., Бабкин В.Г., Бажин В.Ю., Батышев А.И., Батышев К.А., Белов Н.А., Белоусов Н.Н., Борисов В.Г., Бродова И.Г., Ворожцов А.Б., Гаврилин И.В., Ганеев

А.А., Деев В.Б., Жуков И.А., Игнатьев И.Э., Изотов В.А., Калашников И.Е., Кечин В.А., Колмаков А.Г., Костиков В.И., Косников Г.А., Крушенко Г.Г., Курганова Ю.А., Напалков В.И., Никитин В.И., Никитин К.В., Панфилов А.А., Панфилов А.В., Пастухов Э.А., Ри Хосен, Ри Э.Х., Рыжиков А.А., Сабуров В.П., Семенов Б.И., Фридляндер И.Н., Чернышов Е.А., Чернышова Т.А., Шатульский А.А., Эскин Г.И., Эскин Д.Г. и мн. др. Несмотря на многочисленные исследования отечественных и зарубежных ученых в области литых композиционных материалов, до настоящего времени недостаточное внимание уделялось вопросам методологии выбора армирующих компонентов и создания комплексно-армированных алюмоматричных композитов, а также вопросам рециклинга и проблемам качества отливок ответственного назначения.

**Цель работы** заключается в создании нового класса литых комплексно-армированных алюмоматричных композиционных материалов с управляемой структурой и прогнозируемыми свойствами для отливок ответственного назначения на основе разработки физико-химических основ и технологических принципов их получения в условиях литейно-металлургических технологий экзогенного и эндогенного армирования.

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

1. Разработать методологические принципы выбора легирующих элементов и армирующих фаз при синтезе литых комплексно-армированных алюмоматричных композиционных материалов для отливок ответственного назначения.
2. Выявить физико-химические закономерности взаимодействия армирующих компонентов с матричными расплавами в условиях литейно-металлургических процессов получения комплексно-армированных алюмоматричных композиционных материалов.
3. Обосновать технологические принципы создания литых комплексно-армированных композиционных материалов с учетом физико-химической природы и характера взаимодействия матричных сплавов с компонентами легирующего и армирующего комплексов.

4. Выявить механизмы и причины формирования дефектов литой структуры алюмоматричных композиционных материалов.
5. Разработать научные основы и технологические принципы переработки и рециклинга литых композиционных материалов.
6. Разработать технологические рекомендации по изготовлению отливок ответственного назначения с использованием литых композиционных материалов на промышленных предприятиях, провести оценку экономической эффективности и экологической безопасности внедрения разрабатываемых материалов.

**Объектом исследования** в работе выбраны литые комплексно-армированные алюмоматричные композиционные материалы, получаемые в условиях литейно-металлургических технологий экзогенного и эндогенного армирования для изготовления отливок ответственного назначения.

**Предмет исследования** составляет методология синтеза литых комплексно-армированных алюмоматричных композиционных материалов в условиях литейно-металлургических технологий экзогенного и эндогенного армирования и закономерности формирования структуры и свойств отливок ответственного назначения, получаемых гравитационными методами литья.

**Научная новизна работы** заключается в следующем:

- Разработаны научные принципы многокритериального выбора компонентов легирующего и армирующего комплекса при синтезе литых алюмоматричных композиционных материалов.
- Расширены теоретические представления о синтезе литых комплексно-армированных алюмоматричных композиционных материалов различных систем ( $\text{Al-Al}_3\text{Ti-SiC}$ ,  $\text{Al-Al}_3\text{Ti-B}_4\text{C}$ ,  $\text{Al-Mg}_2\text{Si-Al}_3\text{Ti}$ ,  $\text{Al-Mg}_2\text{Si-SiC}$ ,  $\text{Al-Mg}_2\text{Si-B}_4\text{C}$ ) и установлены механизмы взаимодействия армирующих компонентов с матричными расплавами.
- Установлены количественные взаимосвязи составов легирующего и армирующего комплексов и условий ввода или формирования армирующих фаз в объеме матричных расплавов со структурой и свойствами литых композиционных материалов.

- Определены перспективные подходы к модифицирующей обработке расплавов комплексно-армированных композиционных материалов (термоскоростная и электромагнитная импульсная обработка расплавов) для управления структурно-морфологическими параметрами эндогенных армирующих фаз реакционного и кристаллизационного происхождения (св-во о гос. регистрации БД №2022623568).
- Впервые установлены закономерности взаимодействия экзогенных и эндогенных армирующих фаз с расплавом в процессах рециклинга литых моноармированных и комплексно-армированных алюмоматричных композиционных материалов различных систем (Al-SiC, Al-B<sub>4</sub>C, Al-Al<sub>3</sub>Ti, Al-Mg<sub>2</sub>Si, Al-Al<sub>3</sub>Ti-SiC, Al-Al<sub>3</sub>Ti-B<sub>4</sub>C, Al-Mg<sub>2</sub>Si-Al<sub>3</sub>Ti, Al-Mg<sub>2</sub>Si-SiC, Al-Mg<sub>2</sub>Si-B<sub>4</sub>C).
- Выявлены механизмы и причины формирования дефектов литой структуры моноармированных и комплексно-армированных композиционных материалов на основе алюминиевых сплавов.

#### **Теоретическая значимость работы:**

1. Разработаны методологические принципы выбора компонентов легирующего и армирующего комплексов (св-во о гос. регистрации ПО ЭВМ №2019612692; св-ва о гос. регистрации БД №№2019620783, 2019620841, 2019620807) для определения перспективных составов литых комплексно-армированных композиционных материалов на основе алюминиевых сплавов.
2. Систематизированы данные по технологическим процессам получения литых композиционных материалов и разработана классификация известных жидкофазных методов их получения по принципу реализации схемы армирования.
3. Выполнена термодинамическая оценка влияния легирующих элементов на процессы фазообразования при получении литых алюмоматричных композиционных материалов с экзогенным армированием в условиях металлургических технологий.
4. Выявлены закономерности влияния многократных переплавов на структурно-морфологические характеристики литых моноармированных и комплексно-армированных алюмоматричных композиционных материалов и

показано влияние компонентного состава композитов на поведение армирующих частиц при рециклинге методом переплава.

**Практическая значимость работы:**

1. Разработаны технологические процессы изготовления литых комплексно-армированных композиционных материалов на основе алюминиевых сплавов различных систем (Al-Al<sub>3</sub>Ti-SiC, Al-Al<sub>3</sub>Ti-B<sub>4</sub>C, Al-Mg<sub>2</sub>Si-Al<sub>3</sub>Ti, Al-Mg<sub>2</sub>Si-SiC, Al-Mg<sub>2</sub>Si-B<sub>4</sub>C) с повышенными механическими и эксплуатационными свойствами, обеспечивающие получение отливок заданного качества в условиях гравитационных методов литья (пат. РФ №№2492261, 198414).
2. Разработаны методики контроля качества литых композиционных материалов, основанные на автоматизированной количественной оценке равномерности распределения армирующих частиц (св-во о гос. рег-ции ПО ЭВМ №2021619286) и неразрушающей идентификации характерных видов дефектов литой структуры.
3. Разработаны технологические приемы жидкофазной переработки отходов производства литых моноармированных и комплексно-армированных алюмоматричных композиционных материалов различных систем (Al-SiC, Al-B<sub>4</sub>C, Al-Al<sub>3</sub>Ti, Al-Mg<sub>2</sub>Si, Al-Al<sub>3</sub>Ti-SiC, Al-Al<sub>3</sub>Ti-B<sub>4</sub>C, Al-Mg<sub>2</sub>Si-Al<sub>3</sub>Ti, Al-Mg<sub>2</sub>Si-SiC, Al-Mg<sub>2</sub>Si-B<sub>4</sub>C), обеспечивающие требуемые параметры литой структуры при использовании стандартного технологического оборудования литейных цехов.
4. По результатам оценки технико-экономических показателей внедрения разработанных решений показана возможность получения ожидаемого экономического эффекта от внедрения разработанных технологий в размере до 391,4 млн. рублей (на примере отливок различной номенклатуры для текстильного машиностроения, горнодобывающей техники и железнодорожного транспорта). Показано, что внедрение разработанных технологических процессов не приводит к ухудшению условий труда по сравнению с таковыми в типовых цехах фасонного алюминиевого литья в разовые и постоянные формы.

### **Методология и методы исследования**

Результаты работы получены с использованием следующих методов исследований: компьютерное термодинамическое моделирование (св-во о гос. рег-ции ПО ЭВМ №2016615367); расчет равновесных фазовых диаграмм многокомпонентных систем по методу CALPHAD (Thermo-Calc); оптическая микроскопия (Raztek MRX9-D) с автоматизированным компьютерным анализом металлографических изображений (ImageJ); растровая электронная микроскопия и фрактография поверхностей разрушения и изнашивания (Quanta 200 3D); рентгенофлуоресцентная спектроскопия (ARL Advant'X); рентгеновская дифрактометрия (Bruker D8 Advance); рентгеновская компьютерная микротомография (phoenix nanomex 180, VGStudioMax); дифференциально-термический анализ («Термоскан-2») и дифференциально-сканирующая калориметрия (Netzsch DSC 404 F1 Pegasus); вихретоковый метод измерения удельной электропроводности (ВЭ-27НЦ); определение механических характеристик при статическом растяжении и сжатии (WDW-100E, ASTM B557); измерения твердости по Роквеллу (ТН301, ASTM E18-17e1); трибологические испытания (CSM Tribometer, ASTM G99-959, DIN 50324); метод системного анализа с использованием предложенного критериального подхода к выбору компонентов композиционных материалов (св-во о гос. рег-ции ПО ЭВМ №2016612692); разработанная методика математической оценки степени равномерности распределения армирующих частиц в структуре композиционных материалов (св-во о гос. рег-ции ПО ЭВМ №2021619286); математическое планирование эксперимента и статистическая обработка данных (MathCAD, Origin Pro); технологические пробы для оценки жидкотекучести, усадки и горячеломкости литых композиционных материалов. Ряд использованных в работе методик и устройств разработан непосредственно автором либо под его руководством, в том числе обозначенные выше программно-аналитические решения, а также устройство для получения литых композиционных материалов (патент РФ №198414).

**Достоверность и обоснованность результатов** обеспечивается корректным использованием теории термодинамики и контактных явлений в металлических расплавах, теории оптимизации, теории металлургических процессов, применением высокоточного аналитического оборудования при проведении экспериментов, методов математического планирования эксперимента и статистической

обработки результатов с использованием специализированного программного обеспечения, сопоставлением теоретических результатов с экспериментальными данными, широкой апробацией на различных российских и международных конференциях и семинарах, а также реализацией результатов исследований в производственных условиях.

### **Личный вклад автора**

Представленные в работе результаты получены соискателем при выполнении научно-исследовательских работ (в роли ответственного исполнителя или руководителя научных проектов) в период 2012-2023 гг. Основные теоретические положения и научные результаты, являющиеся предметом защиты, получены автором самостоятельно. Обсуждение и анализ результатов проведены при участии соавторов публикаций по теме диссертационной работы. Во всех направлениях исследования автору принадлежат: формирование концепции работы; выбор объекта и предмета исследования; постановка задач экспериментальных и теоретических исследований; поиск и выбор методов решения поставленных задач; разработка теоретических положений; проведение лабораторных и промышленных экспериментов; обработка, интерпретация и обобщение полученных результатов.

### **На защиту выносятся следующие положения:**

1. Методологические принципы проектирования компонентных составов литых комплексно-армированных композиционных материалов с управляемой структурой и заданными свойствами.
2. Результаты оценки межфазного взаимодействия компонентов литых комплексно-армированных композиционных материалов в условиях металлургических технологий их получения.
3. Технологические процессы плавки и литья комплексно-армированных композиционных материалов и рекомендации по повышению их качества в производственных условиях.
4. Научные принципы управления структурно-морфологическими параметрами эндогенных армирующих фаз реакционного и кристаллизационного происхождения путем химических и физических воздействий (термоскоростная и электромагнитная импульсная обработка) на расплавы литых мо-

ноармированных и комплексно-армированных композиционных материалов.

5. Классификация дефектов литой структуры комплексно-армированных композиционных материалов, показатели качества отливок и методики их контроля.
6. Научное обоснование влияния многократных переплавов на структуру (долевое содержание, дисперсность, распределение армирующей фазы, состояние межфазных границ), механические и эксплуатационные свойства литых композиционных материалов на основе алюминиевых сплавов.

### **Связь с научными проектами и программами**

Работа выполнена в рамках государственного задания в сфере научной деятельности Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (тема FZUN-2020-0015, госзадание ВлГУ); проекта РНФ №21-79-10432 «Физико-химические основы и технологические принципы переработки техногенных отходов производства и потребления литых металломатричных микро- и нанокомпозитов» (2021-2024); проекта РНФ №20-19-00687 «Исследование закономерностей структурообразования и формирования свойств металломатричных композитов на основе системы Al-Mg-Si при наложении физических воздействий на расплавы» (2020-2022); проекта РФФИ №20-08-01169 «Проектирование составов и исследование механизмов деформации и разрушения литых металломатричных композитов конструкционного назначения» (2020-2022); проекта РФФИ №20-21-00038 «Исследование стойкости алюмоматричных композитных материалов под воздействием концентрированных потоков энергии» (2020-2022); проекта Фонда содействия развитию малых форм предприятий в научно-технической сфере №С1-39151 «Разработка промышленной технологии жидкофазного реакционного синтеза металломатричных нанокомпозитов для ответственных изделий машиностроения» (2017-2018); проекта РФФИ №16-43-330464 «Исследование закономерностей межфазного взаимодействия при получении наноструктурированных алюмоматричных композиционных материалов» (2016-2017); проекта в рамках базовой части государственного задания Минобрнауки России №924/14 «Исследование и развитие теории формирования свойств сплавов специального назначения» (2014-2016); проекта в рамках поисковых НИР ВлГУ №334/96 «Изыскания в

области разработки прогрессивных технологических процессов и новых материалов для нужд машиностроения» (2011-2015).

**Апробация работы.** Основные результаты работы были доложены и обсуждены на VII, VIII, IX, XI международной научно-практической конференции «Прогрессивные литейные технологии», г. Москва, 2013, 2015, 2017, 2022; 22th, 26th, 27th, 29th International Conference on Materials and Metallurgy (METAL'2013, 2017, 2018, 2020), г. Брно, Чехия; XXI, XXIII, XXIV International Scientific-Technical Conference "Foundry", г. Плевен, Болгария, 2014, 2016, 2017; X, XI международной научно-практической конференции «Литейное производство сегодня и завтра», г. Санкт-Петербург, 2014, 2016; XXII международной научно-технической конференции «Литейное производство и металлургия 2014. Беларусь», г. Минск, Беларусь, 2014; международной научно-практической конференции «Современное состояние и перспективы развития литейного производства», г. Москва, 2015; XII международном съезде литейщиков и V форуме литейщиков стран БРИКС, г. Нижний Новгород, 2015; II международном научном форуме «Новые материалы», г. Сочи, 2016; VIII международном конгрессе «Цветные металлы и минералы 2016», г. Красноярск, 2016; XIII Международном съезде литейщиков стран ШОС и БРИКС, г. Челябинск, 2017; Open Innovation and Entrepreneurship Workshop, Тяньцзинь, Китай, 2018; International Conference on Modern Trends in Manufacturing Technologies and Equipment, г. Севастополь, 2018, 2019; 73rd World Foundry Congress, г. Краков, Польша, 2018; International Russian Conference on Materials Science and Metallurgical Technology (RusMetalCon-2018), г. Челябинск, 2018; Международном форуме «Ключевые тренды в композитах: наука и технологии», г. Москва, 2018; Международной научно-технической конференции «Теория и практика литых композиционных материалов», г. Владимир, 2018; Международной научно-технической конференции «Инновационные технологии в литейном производстве», г. Москва, 2019; 60th International Scientific Conference "Solidification and Crystallization of Metals 2020", г. Гливице, Польша, 2020; World Young Scientist Summit (WYSS), г. Вэньчжоу, Китай, 2020; научно-практическом семинаре «Инновационные инженерные решения в металлургии и заготовительных производствах машиностроения», г. Нижний Новгород, 2021; Международной научно-технической конференции «Инновационные технологии,

оборудование и материалы заготовительных производств в машиностроении», г. Москва, 2022; Международной конференции «Новые тенденции рационального использования вторичных ресурсов и проблемы экологии», г. Москва, 2022; 18th International Conference on Tribology (SERBIATRIB'23), г. Крагуевац, Сербия, 2023 и ряде других мероприятий международного и всероссийского уровней.

Основные положения диссертационной работы были представлены и обсуждены на расширенных заседаниях профильных кафедр Нижегородского государственного технического университета им. Р.Е. Алексеева, Сибирского федерального университета, Тихоокеанского государственного университета, Комсомольского-на-Амуре государственного университета, Рыбинского государственного авиационного технического университета им. П.А. Соловьева в 2018-2023 гг.

Выполненные научные разработки экспонировались на международных выставках «New Nanomaterials and Nanoproduction for Mechanical Engineering» (г. Будапешт, Венгрия, 2014 г.), «Nano-, Bio, Information and Cognitive Technologies» (г. Ереван, Армения, 2015 г.), Московском международном салоне образования (г. Москва, 2016 г.), «Металлургия.Россия'2018» (г. Москва, 2018 г.), China Hi-Tech Fair (г. Шэньчжэнь, Китай, 2022 г.).

Для реализации результатов работы в промышленности создано малое инновационное предприятие ООО «НТЦ «Композит» в рамках программы СТАРТ Фонда содействия развитию малых форм предприятий в научно-технической сфере (договор №2398ГС1/39089 от 26.03.2018 г.), выпускающее опытные партии отливок из композиционных материалов по заказам предприятий и организаций.

**Публикации.** Основные результаты диссертационной работы представлены в 90 публикациях, в том числе монографии; 23 публикациях в изданиях из Перечня рецензируемых научных изданий, рекомендованных ВАК Минобрнауки РФ; 21 публикации в изданиях, индексируемых в Международных базах, перечень которых определен в соответствии с рекомендациями ВАК Минобрнауки РФ (Web of Science, Scopus); 2 патента на изобретения и полезные модели; 7 свидетельств на базы данных и программы для ЭВМ.

#### **Соответствие научной специальности**

Работа по своим целям, задачам, объекту и предмету исследования, методам исследования и научной новизне соответствует следующим пунктам паспорта

научной специальности 2.6.3 «Литейное производство»: п.1. Исследование физических, химических, физико-химических, теплофизических, технологических, механических и эксплуатационных свойств материалов, как объектов и средств реализации литейных технологий; п.3. Исследование процессов формирования структуры и свойств литых заготовок, литейных сплавов и материалов, формовочных и стержневых смесей; п.10. Ресурсосбережение, регенерация и вторичное использование сплавов, материалов и отходов литейного производства; п.14. Технологии литых композиционных материалов.

### **Структура и объем работы**

Диссертационная работа состоит из введения, семи глав и заключения; изложена на 365 страницах машинописного текста, включая приложения, и содержит 96 рисунков, 23 таблицы и список литературы из 440 наименований.

**Благодарности.** Автор считает своим долгом выразить благодарность и глубокую признательность научному консультанту д.т.н., проф. Кечину В.А. за всестороннюю помощь и поддержку на всех этапах работы над диссертацией, а также д.т.н., проф. Дееву В.Б. и д.т.н., проф. Ри Э.Х за многочисленные плодотворные дискуссии по рассмотренным в диссертации вопросам. Значительное влияние на формирование концепции диссертационной работы оказала многолетняя совместная работа с к.т.н., доц. Панфиловым А.В. и к.т.н., доц. Панфиловым А.А., сотрудничеству с которыми автор обязан своими научными взглядами и представлениями. За техническую помощь в проведении промышленных экспериментов автор глубоко признателен сотрудникам цеха цветного литья ООО «Литейный завод ЛИТМАШ» (г. Шуя). Особую благодарность автор выражает всему коллективу кафедры «Технологии функциональных и конструкционных материалов» Владимирского государственного университета им. А.Г. и Н.Г. Столетовых за творческую атмосферу и постоянную научную поддержку, без которых появление данной работы было бы невозможным.

## **ГЛАВА 1. Современные представления о литых композиционных материалах и технологических процессах их получения**

### **1.1. Характеристика и области применения литых композиционных материалов**

Литейная промышленность играет важнейшую роль в экономическом развитии страны, закрывая потребности современного машиностроения и других отраслей в литых заготовках конструкционного и функционального назначения [1]. Усложнение конструкции объектов техники, ужесточение условий эксплуатации узлов и механизмов обуславливают высокие требования к свойствам и характеристикам литых изделий. В ближайшей перспективе ожидается увеличение объемов производства отливок из цветных сплавов за счет импортозамещения промышленной продукции на предприятиях станкостроения, автомобилестроения, авиастроения, судостроения, железнодорожного транспорта, горнодобывающей отрасли, нефтегазового и атомного машиностроения и других отраслей [2]. В последние годы литые детали из легких сплавов заменяют во многих областях изделия из стали и чугуна, однако по ряду позиций эти тенденции сдерживаются вследствие недостаточного уровня механических и эксплуатационных свойств. В этой связи создание новых литых материалов является одним из перспективных направлений развития современного литейного производства.

Литые композиционные материалы рассматриваются в настоящее время как эффективная альтернатива традиционным сплавам на основе черных и цветных металлов для изготовления широкого спектра изделий функционального и конструкционного назначения [3]. Создание таких материалов основано на вводе в металлическую основу (матрицу) тугоплавких соединений второй фазы (карбидной, боридной, оксидной, нитридной и др.), что приводит к достижению качественно нового уровня физико-механических и эксплуатационных свойств [4]. Большинство проводимых работ ориентированы на создание дискретно-армированных (или упрочненных дисперсными частицами) литых композицион-

ных материалов вследствие относительной простоты их приготовления, универсальности и промышленной адаптируемости применяемых технологий, а также значительно меньшей стоимости производства изделий и изотропности свойств по сравнению с волокнистыми и слоистыми композитами [5].

Структура литых композиционных материалов, как правило, представлена матрицей из металла или сплава с распределенными в ней частицами армирующего компонента, которые могут быть как искусственно введенными на одной из технологических стадий получения материала (экзогенно-армированные композиты), так и синтезированными непосредственно в матричном расплаве в процессах плавки и литья (эндогенно-армированные композиты) [6]. Сочетание разнородных структурных составляющих в одном материале открывает широкие возможности для варьирования его свойств за счет рационального выбора компонентов композитов и их соотношений, а также распределения, дисперсности и морфологии армирующих фаз и др. [7,8]. Это позволяет создавать в зависимости от предъявляемых требований и условий эксплуатации конструкционные и функциональные материалы с управляемой структурой и заданными специальными свойствами (жаростойкие, износостойкие, электротехнические, высокодемпфирующие, радиационно-защитные и т.д.).

К настоящему времени из промышленно важных металлов и сплавов на их основе (Al, Mg, Cu, Fe, Ni, Ti, Zn и др.) наиболее широкое распространение при изготовлении композитов литейно-металлургическими методами получили матрицы на основе алюминия [9]. По экспертным оценкам, доля литых композиционных материалов на основе алюминиевой матрицы в общемировом объеме производства металломатричных композитов составляет около 70% [10,11]. Во многом это обусловлено сочетанием таких свойств, как высокая удельная прочность, малая плотность, хорошая коррозионная стойкость и доступность алюминиевых сплавов, а также относительно низкая стоимость как исходных шихтовых материалов, так и технологических процессов производства литых изделий.

Значительными преимуществами алюминиевых сплавов в качестве матричных материалов для получения литых металломатричных композитов являются

их высокие физические (теплопроводность, теплоемкость) и технологические (жидкотекучесть, усадка, обрабатываемость давлением и резанием) свойства, а также возможность варьирования механических и трибологических свойств за счет дополнительного легирования матричного сплава, совместимость с широким спектром различных армирующих компонентов и сравнительно малая дефицитность [12,13]. В частности, ввод в алюминиевые сплавы армирующих частиц с резко отличающимися от матрицы физико-механическими свойствами не только повышает износостойкость сплавов, но и вследствие возросшей гетерогенности может расширять области существования во фрикционном контакте так называемых вторичных структур, обеспечивающих нормальное протекание процесса трения в широком диапазоне параметров трибонагружения [14,15]. Кроме того, алюминиевые сплавы характеризуются широким разнообразием интерметаллидных фаз, образующихся при взаимодействии алюминия с другими элементами и выступающих в качестве эндогенных армирующих компонентов [16]. Реакции образования интерметаллических соединений в алюминиевых расплавах являются экзотермическими, что создает более благоприятные условия для смачивания и усвоения экзогенных армирующих частиц, обеспечивая возможность сочетания различных подходов к реализации способов армирования [17].

В настоящее время разработке литых композиционных материалов и способов их получения уделяется постоянно возрастающее внимание. Активные исследования в этой области проводятся научными коллективами и организациями практически всех стран с развитой и развивающейся индустрией, в том числе США, Китая, Индии, Ирана, Польши, Германии, Японии, Канады и др. [18]. По состоянию на 2023 год одна из восьми действующих рабочих групп в составе Всемирной литейной организации (World Foundry Organization, WFO) полностью посвящена литым металломатричным композиционным материалам, что подтверждает актуальность и значимость этих перспективных материалов для литейной отрасли в глобальном контексте.

Первые работы, направленные на получение литых композиционных материалов, начались в середине 60-х гг. XX в. и были выполнены проф. Р.К. Rohatgi в

г. Сафферне (США) [19]. Ранние эксперименты в этой области были ориентированы на создание литых композиционных материалов систем Al-графит, Al-SiC и Al-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> путем механического замешивания армирующих частиц в расплав алюминия [20]. Впоследствии этот способ получения литых композиционных материалов был успешно использован целым рядом зарубежных компаний, занятых в сфере производства алюминиевых сплавов и отливок из них. В частности, компания Alcan Aluminium Corporation (Канада) одной из первых начала освоение производства литых композиционных материалов в промышленных масштабах [21]. Фирмой Duralcan U.S.A., являющейся подразделением этой компании, в 1986 году был запатентован металлургический метод получения литых композиционных материалов механическим замешиванием частиц SiC в расплав в количестве до 20 об.%. Получаемый материал поставляется в виде слитков, предназначенных для изготовления деформируемых полуфабрикатов, и литейных чушек, используемых в дальнейшем в качестве шихты при получении фасонных отливок [22].

Крупные технологические программы в развитых странах в конце 1980-х годов, такие как National AeroSpace Plane (NASP) в США [23] и программа Министерства международной торговли и индустрии (MITI) в Японии [24], выступили в качестве фокусирующих точек для разработки волокнистых и дисперсно-упрочненных металломатричных композитов различными исследовательскими группами. Результатом реализации этих программ стало создание широкого спектра составов литых композиционных материалов и способов их получения, а также выявление многочисленных перспективных сфер их применения и, как следствие, интенсификация освоения литых композиционных материалов в коммерческом секторе.

Значительный вклад в развитие теории и практики получения литых композиционных материалов и литых заготовок из них внесли работы американских ученых М. Флемингса и Р. Мерабяна [25-27], заложившие основы современных представлений о кристаллизации литейных композиций при получении литых композиционных материалов систем Al-SiC, Al-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Al-графит. Работая с алюминиевой матрицей, авторы получили композиты, армированные частицами SiC,

$Al_2O_3$  и стеклянными шариками с размерами 10-200 мкм в количестве от 1 до 40 %. Именно в этих работах литые композиционные материалы для фасонного литья не только были описаны, но и впервые была достаточно осознана новизна этого направления, сформулированы основные термины и некоторые проблемы. Метод механического замешивания, использованный Флемингом и Мерабяном, технически прост и сравнительно легко позволяет получать литые композиционные материалы с равномерно распределенной твердой фазой с дисперсностью порядка 100 мкм, однако при получении сплавов с более дисперсной фазой (0,1-10 мкм) возникают определенные трудности [28].

По сведениям базы Scopus, лидирующие позиции в мире по суммарному количеству опубликованных работ в области литых металломатричных композитов за период 1969-2022 гг. в настоящее время принадлежат таким организациям, как University of Wisconsin-Milwaukee (США), University of Tehran (Ирак), Harbin Institute of Technology (Китай), Shanghai Jiao Tong University (Китай), Indian Institute of Technology Kharagpur (Индия), National Institute for Interdisciplinary Science and Technology (Индия). Сводная информация по публикационной активности организаций-лидеров по данной тематике приведена в таблице 1.

В работах научной школы Университета Висконсин-Милуоки (США) под руководством проф. Rohatgi P.K. основное внимание уделяется технологическим процессам получения экзогенно-армированных алюмоматричных композиционных материалов и изготовления отливок из них с использованием различных методов литья (включая литье в кокиль, литье с кристаллизацией под давлением и центробежное литье). С позиций литейно-металлургической практики, наиболее значимые работы посвящены изучению механизмов образования межфазных границ в литых металломатричных композитах [29], анализу роли экзогенных армирующих частиц в процессах затвердевания отливок и формировании микроструктуры матрицы [30], а также вопросам получения ресурсоэффективных композиционных материалов с использованием порошкообразных отходов промышленных производств [31].

Таблица 1 – Сравнительный анализ публикационной активности организаций-лидеров по тематике литых металломатричных композитов за период 1969-2022 гг. (по состоянию на ноябрь 2022 г.)

№	Организация	Число публикаций по теме	Общее число цитирований публикаций организации по теме	Ведущие представители научной школы организации
1	University of Wisconsin-Milwaukee (США)	54	2821	Rohatgi P. K., Asthana R., Kim J. K.
2	University of Tehran (Иран)	54	2155	Emamy M.
3	Harbin Institute of Technology (Китай)	47	875	Zhang Q.
4	Indian Institute of Technology Kharagpur (Индия)	42	1291	Das S., Mitra R.
5	Shanghai Jiao Tong University (Китай)	42	876	Zhang W., Wu R.
6	Anna University (Индия)	41	847	Surappa M. K., Mohan B.
7	National Institute for Interdisciplinary Science and Technology (Индия)	36	1480	Pai B. C., Rajan T. P. D.
8	Silesian University of Technology (Польша)	33	180	Olszówka-Myalska A.
9	Siddaganga Institute of Technology (Индия)	32	345	Auradi V.
10	Indian Institute of Technology Roorkee (Индия)	29	448	Gupta R.

Разработки в области создания литых композиционных материалов интенсивно ведутся в Китае. Объем выделяемых средств на исследования композитов ежегодно увеличивается, а китайский рынок композиционных материалов является одним из крупнейших в мире. Применительно к алюмоматричным композиционным материалам можно выделить работы Харбинского института технологий, посвященные изучению особенностей формирования физико-механических свойств композитов в литом и термообработанном состояниях [32-34]. Особое внимание в работах китайских исследователей уделяется получению литых композитов на основе алюминия, армированных эндогенными фазами. Наряду с учреждениями, указанными в таблице 1, такие работы проводятся в университете провинции Цзянсу (г. Чжэнцзян), Шанхайском университете Цзяотун, Северо-

восточном университете г. Шанхай, Университете науки и технологии г. Пекин и др. [36-38].

Широкую известность получили работы индийских ученых в области исследования литейных композитов. В частности, под руководством М. Surappa выполнены разработки, связанные с синтезом дисперсно-упрочненных алюмоматричных литых композиционных материалов систем Al-Cu-SiC, Al-Li-SiC, Al-Si-SiC и изучением их трибологического поведения [39-41]. В работах Pai В.С. с сотр. изучено влияние наложения давления при кристаллизации на изменение структуры и свойств литых композиционных материалов Al – 10% SiC [42], отработаны технологические параметры получения функционально-градиентных металломатричных композитов систем Al-SiC и Al-Al<sub>3</sub>Ni методом центробежного литья [43,44].

Основополагающими работами в нашей стране, послужившими своего рода фундаментом для перехода к разработке и освоению литейных композиционных материалов, следует считать выполненные в 1970-1980 гг. работы по суспензионному литью, возглавляемые А.А. Рыжиковым и В.А. Ефимовым [45,46]. Идеи и методы суспензионной разливки находят естественное развитие в исследованиях литых композиционных материалов, при этом особенно важным является накопленный опыт изучения взаимодействия жидкой и твердой фаз при вводе твердых частиц в металлические расплавы.

В настоящее время работы по созданию литых композиционных материалов и технологий их производства проводятся во многих российских вузах (ВлГУ, НИТУ «МИСиС», МГТУ им. Н.Э. Баумана, СамГТУ, СПбГПУ, СФУ, УрФУ, РГАТУ им. П.А. Соловьева, ТГУ, ТОГУ и др.) и научных организациях (ИМЕТ им. А.А. Байкова РАН, Институт металлургии УрО РАН, Институт физики металлов УрО РАН и др.).

Во Владимирском государственном университете с 1973 г. проводятся исследования по созданию композиционных материалов на основе литейных и деформируемых алюминиевых сплавов. За прошедший период были разработаны и внедрены различные технологии их получения, сконструировано уникальное обо-

рудование для их производства [47-50]. В ходе многолетних исследований синтезирован ряд составов литых композиционных материалов на основе алюминиевой матрицы с различным уровнем армирования и природой армирующих компонентов (системы Al-SiC, Al-TiC, Al-Ti-SiC, Al-Ti-SiC-B<sub>4</sub>C, Al-Ti-SiC-B, Al-Ti(Ni)-SiC<sub>(нано)</sub>(Al<sub>2</sub>O<sub>3(нано)</sub>), Al-TiO<sub>2</sub>-B(C)-Ti-SiC и др.), установлены физико-химические закономерности взаимодействия компонентов, разработаны и внедрены различные технологические процессы их приготовления при производстве литых заготовок триботехнического назначения. Работы по созданию новых литых композиционных материалов продолжаются в направлении повышения их свойств и технико-экономических показателей с использованием различных матриц и армирующих компонентов.

В НИТУ «МИСиС» (г. Москва) разработаны литые композиционные материалы на основе алюминиевых и медных сплавов, армированных частицами SiC, для изготовления жаропрочных, термически стабильных и износостойких деталей форсированных двигателей внутреннего сгорания [51]. Большое научное и прикладное значение имеют выполненные разработки в области литых композиционных материалов на основе эвтектических систем, результаты которых обобщены в монографии [52]. В этих работах обоснованы принципы создания сплавов типа «естественные композиты» с гетерогенной структурой, исследованы композиции на основе систем Al-Ni-Zr, Al-Ce-Ni, Al-Ce-Cu и др., детально изучено влияние легирующих элементов на фазовый состав синтезируемых литых композиционных материалов. В частности, совместно с учеными МГТУ им. Н.Э. Баумана было показано [53], что тройные эвтектики типа (Al)+Al<sub>4</sub>Ca+X (где X – тройное соединение) отличаются высокой дисперсностью и при кристаллизации формируют литую структуру композиционного типа. Установлены условия получения новых эвтектических композиций на основе систем Al-Ni-La [54], Al-Ca-Ni-La [55] и др. Показана возможность повышения свойств и характеристик отливок из металл-матричных композиционных материалов за счет применения методов литья под давлением и литья с кристаллизацией под давлением [56].

В Институте металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН (г. Москва) выполнен цикл научно-исследовательских и опытно-технологических работ по разработке составов композиционных материалов с алюминиевой матрицей и технологий получения из них изделий триботехнического назначения [57-59]. Отдельные разработки опробованы в реальных изделиях и конструкциях, в том числе полиармированные и слоистые композиты различных составов [60]. Разработан ряд новых металломатричных композитов с интерметаллидными армирующими фазами и модифицирующими добавками наноразмерных частиц керамики, синтетических алмазов и шунгитовых пород [61]. Внедрение результатов работ в промышленности позволило достичь существенного снижения массы узлов трения и затрат на материалы при обеспечении высокой эксплуатационной надежности деталей трибосопряжений [62].

В работах ученых Самарского государственного технического университета значительное внимание уделяется теоретическим и практическим аспектам применения процессов самораспространяющегося высокотемпературного синтеза в расплаве для получения литых алюмоматричных композитов [63-65]. В частности, процессы синтеза эндогенных армирующих фаз (в частности, TiC) используются для ввода в алюминиевые расплавы экзогенных наночастиц нитридов (AlN, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, BN) [66]. Показано влияние добавок хлористых и фтористых солей на структурообразование литых композиционных материалов Al-TiC в условиях СВС-процесса в расплаве [67].

Коллективом учёных Нижегородского государственного технического университета им. Р.Е. Алексеева развиваются теоретические основы и технологические принципы получения алюмоматричных композиционных материалов методом внутреннего окисления алюминиевого расплава с получением армирующих частиц  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в количестве 10-30 об.%. [68,69]. По результатам фрикционных испытаний в условиях сухого трения подтверждена возможность замены чугуна на разработанные алюмоматричные композиционные материалы в изделиях для тормозных систем [70].

Особое внимание уделяется поиску возможностей получения литых композиционных материалов с использованием предварительно изготовленных лигатур. Так, в Сибирском федеральном университете разработаны технологические процессы получения армирующих лигатур систем Al-Ti-C, Al-Zr-C, Al-B-C [71], используемые при получении композиционных сплавов для изделий электротехнического назначения на основе алюминия технической чистоты и деформируемых алюминиевых сплавов системы Al-Mg-Si [72]. В работах коллектива РГАТУ им. П.А. Соловьева разработаны технологические решения по вводу нанокремнезема в алюминий-кремниевые сплавы [73], изучено влияние природных фуллеренов из шунгитных пород и различных модификаций оксида кремния на структуру и свойства заэвтектических силуминов [74,75]. Для повышения степени усвоения нанокремнезема алюминиевыми расплавами разработаны прутковые лигатуры с запрессованным модификатором [76].

Ряд российских научных групп разрабатывают технологии получения литых композиционных материалов, основанные на использовании методов физических воздействий на расплавы. Так, в Институте металлургии УрО РАН с начала 90-х годов развиваются технологии получения композиционных сплавов с применением низкочастотной обработки алюминиевых расплавов, основанной на наложении на них колебаний звуковой частоты с помощью поршня-излучателя или вертикальных колебаний тигля [77]. В частности, сообщается о положительных результатах, достигнутых при замешивании в расплавы порошкообразных частиц тугоплавких металлов (системы Al-Nb, Al-W) [78]. Коллективами Института физики металлов УрО РАН и Института металлургии УрО РАН совместно отработаны методики ввода брикетированных нанопорошков TiC и TiB<sub>2</sub> в алюминиевые сплавы при воздействии низкочастотных акустических колебаний на расплавы [79]. В работах ученых Томского государственного университета развиваются технологии внешних воздействий на расплавы для ввода неметаллических наночастиц (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, AlN, TiB<sub>2</sub>) в алюминиевые и магниевые расплавы [80,81]. Показано, что применение ультразвуковой обработки при вводе наноразмерных частиц в мат-

ричные расплавы способствует их усвоению и повышению равномерности распределения [82].

Литые композиционные материалы на алюминиевой основе, армированные дисперсными частицами, стали доступны на мировом рынке в 1990-х годах. Возрастающий интерес к их промышленному применению обусловлен рядом прямых и косвенных технико-экономических и экологических преимуществ, в частности, повышением свойств изделий и срока их эксплуатации, экономией энергии, снижением затрат на техническое обслуживание механизмов, а также сокращением вредных выбросов в атмосферу [83]. При этом во многих случаях литые композиционные материалы можно рассматривать не только как эффективную альтернативу традиционным материалам, но и как средство, позволяющее радикально изменить конструктивное исполнение изделия или механизма в целом.

По данным прогнозов и аналитических обзоров (Research and Markets, 2022), объем мирового рынка металломатричных композитов оценивался в 455,34 млн. долларов в 2020 году. Ожидается, что рынок продолжит расти при среднегодовом темпе роста 7,38% и в 2025 году составит 649,33 млн. долларов. Дальнейшему интенсивному росту объемов рынка металлокомпозитов будут способствовать технологические инновации в сфере их производства и последующей обработки, связанное с этим падение стоимости продукции и, как следствие, расширение применения в высокотехнологичных отраслях промышленности [84]. Анализ показывает, что в мировой практике литые композиционные материалы постепенно становятся одним из наиболее востребованных материальных ресурсов для развития многих ключевых отраслей, таких как транспортное машиностроение, газо- и нефтедобывающая отрасль, электроника, судостроение, авиационная и космическая промышленность, атомная энергетика и др. [85].

Известны примеры успешного использования алюмоматричных композитов для изготовления изделий строительного назначения [86], терморегулирующих изделий (например, теплоотводящих оснований силовой электроники [87]), различных автомобильных деталей и компонентов (например, поршней, гильз цилиндров, безгильзовых блоков цилиндров, тормозных барабанов, деталей редук-

торов, приводных валов [88,89]), изделий аэрокосмической промышленности [90]. Отдельно следует отметить такие перспективные области применения литых композиционных материалов, как производство деталей железнодорожного транспорта [91], спортивного снаряжения [92], поршней воздушных компрессоров [93], комплектующих центробежных насосов для добычи нефти [94] и др.

Некоторые примеры использования литых композиционных материалов в различных областях приведены в таблице 2. Значительные успехи в промышленном освоении технологий производства литых композиционных материалов и изделий из них достигнуты зарубежными компаниями. Так, 3M Company выпускает изделия из алюмоматричных композиционных материалов для автомобильной индустрии методом инфильтрации под давлением (тормозные суппорта, толкатели клапанов и др.). Компания CPS Technologies ориентирована на производство алюмоматричных композиционных материалов с высокой теплопроводностью и низким коэффициентом термического расширения для применения в электротехнической промышленности (основания для IGBT-модулей, крышки и корпуса электронных устройств и др.). DWA Aluminum Composites (США) выпускает экструдированные полуфабрикаты алюмоматричных композиционных материалов для авиастроения, в первую очередь для нужд Военно-воздушных сил США. Metal Matrix Cast Composites LLC (США) специализируется на изготовлении теплоотводящих изделий из литых композиционных материалов на основе алюминия и меди (MetGraf, AlGrp). Materion Corporation производит литые композиционные материалы под торговыми марками AlBeMet и SupremEX для изделий аэрокосмической и автомобильной промышленности. Компания MC-21 (США) выпускает чушки и заготовки для деформационной обработки из литых композиционных материалов на основе алюминия с содержанием частиц SiC до 45 об.% (~50 масс.%).

Таблица 2 – Основные области применения и производители изделий из литых композиционных материалов

Область применения	Типовая номенклатура изделий из литых композиционных материалов	Примеры систем композитов	Примеры предприятий-производителей
антифрикционные материалы и изделия	втулки, вкладыши и подшипники скольжения технологического оборудования; детали узлов трения насосов и компрессоров; безгильзовые блоки цилиндров, гильзы цилиндров, поршни ДВС	Al-SiC Al-Gr Al-TiC Al-SiC-Gr	Materion Corporation (США); Mahle GmbH (Германия); Cosworth Ltd. (Великобритания)
фрикционные материалы и изделия	тормозные диски железнодорожного и автомобильного транспорта; фрикционные накладки, диски фрикционных муфт для спецтехники; фрикционные секторы и вкладыши для узлов трения кузнечно-прессового оборудования	Al-SiC Al-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Metal Matrix Innovations (США); MC-21, Inc. (США); ATS-MER, LLC. (США); Mitsubishi Aluminum Co. (Япония); AC Floby (Швеция)
легкие конструкционные материалы для автомобильной, авиационной и ракетно-космической техники	роторы, рукава, толкатели клапанов, шатуны, приводные валы, лопасти вентиляторов и компрессоров, элементы фюзеляжа и шасси, штанги вертолетных лопастей	Al-SiC Mg-C Ti-SiC	3M Company (США); Materion Corporation (США); Japan Fine Ceramics Co. (Япония)
конструкционные и теплоотводящие материалы для электротехнической промышленности	теплоотводящие основания микросхем и корпусов электронных устройств, подложки для мощных светодиодов; скользящие электромеханические контакты, дугогасительные контакты	Al-SiC Al-Gr Cu-Gr	CPS Technologies (США); Metal Matrix Cast Composites LLC (США); Thermal Transfer Composites LLC (США); Aerospace Metal Composites Ltd. (Великобритания)
высокодемпфирующие материалы	амортизационные кронштейны, корпуса насосов и редукторов	Al-SiC Al-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CPS Technologies (США); DWA Aluminum Composites (США)
радиационно-защитные материалы	оболочки контейнеров для отработанного ядерного топлива; листы для нейтронной защиты	Al-B <sub>4</sub> C Al-BN Al-B	3M Company (США); Rio Tinto Alcan Inc. (Канада)

Хорошие триботехнические свойства обуславливают эффективное применение литых композиционных материалов для изготовления деталей, работающих в условиях интенсивного износа [95]. Применение алюмоматричных композитов позволяет снизить массу изделий, повысить ресурс работы и мощности машин и агрегатов, создать принципиально новые узлы, детали и конструкции. Известны примеры успешного использования изделий из литых композиционных материалов в узлах трения различного технологического оборудования (металлорежущие станки, кузнечно-прессовое оборудование, компрессоры, насосы высокого давления и др.), автомобильной, дорожно-строительной технике и других областях взамен традиционных антифрикционных сплавов на медной, цинковой или алюминиевой основе [96]. Типовая номенклатура изделий из металломатричных композитов для этих применений может включать вкладыши, втулки, подшипники скольжения и т.д. [97].

Основные факторы, стимулирующие освоение литых композиционных материалов в автомобильной отрасли, связаны с уменьшением массы изделий, повышением их триботехнических характеристик, снижением коэффициента термического расширения [98]. Так, использование литых композиционных материалов для снижения интенсивности износа деталей цилиндропоршневой группы позволяет, помимо повышения износостойкости, добиться снижения массы двигателя и улучшения условий охлаждения за счет высокой теплопроводности литых композиционных материалов на алюминиевой основе [99]. По экспериментальным данным [100], применение литых композиционных материалов для изготовления поршневых заготовок позволяет обеспечить повышение износостойкости и жаропрочности при одновременном снижении коэффициента термического линейного расширения.

Примером успешного применения литых композиционных материалов в двигателестроении служит их освоение зарубежными автомобилестроительными компаниями при изготовлении шатунов, толкателей клапанов и других высоконагруженных деталей. Замена стальных шатунов на композиционные ( $Al + 20\% SiC$ ) позволяет снизить массу изделия на 50-60%. Изделия из алюмоматричных

композитов, армированных частицами SiC и Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, используются автопроизводителями Nissan и Chrysler [101].

Фирма Toyota одной из первых в 1983 г. начала проводить работы по освоению в промышленном масштабе поршней из литых композиционных материалов, армированных короткими керамическими волокнами [102]. Гильзы цилиндров из металломатричных композитов были освоены в массовом производстве с 1990 г. в двигателе автомобиля Honda Prelude [103]. Для изготовления таких гильз был использован метод инфильтрации алюминиевым расплавом гибридной преформы из волокон углерода и Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Отмечается [104], что гильзы цилиндров из литых композиционных материалов также использованы в автомобилях Honda S2000, Acura NSX и Porsche Boxster.

Имеется положительный опыт применения литых композиционных материалов в тормозных системах автомобилей и железнодорожного транспорта в зарубежных странах. Тормозные диски из алюмоматричных композиционных материалов используются на многих современных моделях автомобилей, включая Volkswagen Lupo 3L, Audi A2, Lotus Elise, General Motors EV1, Chrysler Prowler и Toyota RAV4 EV [105], а также на скоростных немецких поездах InterCity Express (ICE) [106]. Как правило, для этих целей используются высокоармированные композиты на базе сплавов систем Al-Mg и Al-Si с содержанием частиц SiC или Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> не менее 20 об.% [107]. Применение тормозных дисков из алюмоматричных композиционных материалов взамен чугунных позволяет достичь значительного снижения массы трибосопряжений. Кроме того, высокая теплопроводность алюминиевой матрицы позволяет значительно снизить максимальную температуру нагрева в зоне фрикционного контакта.

В Российской Федерации подобные работы пока находятся на опытно-экспериментальной стадии. Так, в работе [108] на примере материала АК12ММgH + 22 масс.% SiC показано, что литые композиционные материалы могут эффективно эксплуатироваться в фрикционных парах сухого трения, в частности, для изготовления тормозных дисков легковых автомобилей. Установлено, что алюмоматричный композит при работе в паре с колодкой из материала ТИИР403

по фрикционной теплостойкости во всех диапазонах используемых уровней нагружения дает результат, близкий к тормозным дискам из СЧ25.

Использование металломатричных композитов на основе легких сплавов в судостроении способствует повышению скорости движения малоразмерных судов при более высокой топливной эффективности, а также снижает затраты на техническое обслуживание по сравнению с другими материалами [109]. Отдельного внимания с позиций практической применимости при изготовлении судов заслуживает разработанный в работе [110] сверхлегкий композит на основе сплава AZ91D, армированного полыми сферами карбида кремния, имеющий плотность  $0,97 \text{ г/см}^3$ .

Известны примеры использования литых композиционных материалов с высокой объемной долей керамических частиц для изготовления изделий конструкционного назначения в электронике, в частности, теплоотводящих оснований микросхем и корпусов электронных устройств [111]. Ключевыми свойствами материалов при этом являются высокая теплопроводность и низкий коэффициент термического расширения. Так, компанией CPS Technologies (США) разработана продуктовая линейка материалов под общей торговой маркой AlSiC, содержащих от 40 до 60 об.% частиц SiC и имеющих теплопроводность 170-200 Вт/м·К при коэффициенте термического расширения  $8..12 \cdot 10^{-6} \text{ 1/К}$  (30-200°C) [112]. Материал AlGr<sub>p</sub> 4-750 (композит системы алюминий-графит, полученный методом инфильтрации под давлением) фирмы Metal Matrix Cast Composites Inc. при плотности  $2,3 \text{ г/см}^3$  имеет теплопроводность  $\sim 750 \text{ Вт/м·К}$  и коэффициент термического расширения  $\sim 4 \cdot 10^{-6} \text{ 1/К}$  в диапазоне температур от 20 до 150 °C [113].

В Российской Федерации проблеме получения теплоотводящих литых композиционных материалов для силовой электроники и преобразовательной техники в последние годы также уделяется возрастающее внимание. Так, в условиях ОАО «Электровыпрямитель» (г. Саранск) в 2010-2012 гг. при участии ФГУП «ВИАМ» и Мордовского государственного университета им. Н.П. Огарева было освоено промышленное производство изделий из высокоармированных литых композиционных материалов Al + 70 об.% SiC [114]. Для производства изделий использован

метод вакуумно-компрессионной пропитки пористых заготовок из порошков карбида кремния. Показано, что использование литых композиционных материалов для изготовления оснований силовых полупроводниковых модулей IGBT обеспечивает высокую эффективность теплоотвода в соответствии с предъявляемыми требованиями по теплофизическим характеристикам [115].

В атомной отрасли при изготовлении контейнеров для хранения и транспортировки отработанного ядерного топлива и других отходов применяются радиационно-поглощающие борсодержащие композиционные материалы на алюминиевой основе [116]. В частности, компанией Rio Tinto Alcan (Канада) выпускаются слитки и холоднокатаные ленты из алюмоматричного композиционного сплава Boralcan, содержащего от 5 до 30%  $B_4C$  [117]. Установлено [118], что ввод в алюминиевую матрицу борсодержащих материалов ( $B_4C$ , BN) приводит к увеличению коэффициента поглощения нейтронного излучения в 2-3 раза.

Краткий анализ зарубежного и отечественного опыта использования литых композиционных материалов позволяет заключить, что их применение не только целесообразно, но и необходимо в ряде случаев благодаря уникальным эксплуатационным характеристикам, повышенной надежности и долговечности их работы в экстремальных условиях эксплуатации. Технико-экономический эффект от применения литых композиционных материалов значительно превосходит расходы на закупку шихтовых материалов и производство литых изделий из них. Полученные к настоящему времени экспериментальные данные о свойствах и функциональных возможностях литых композиционных материалов позволяют считать интенсификацию их освоения и расширение областей использования актуальной научно-технической задачей.

Вместе с тем, несмотря на положительные мировые тенденции в области получения и внедрения литых композиционных материалов, темпы роста объемов их использования в России не адекватны технико-эксплуатационным возможностям этих перспективных материалов [119]. Недостаточная теоретическая проработанность и отсутствие конкретных практических рекомендаций не позволяют прогнозировать потенциально достижимые эксплуатационные характеристики,

гарантированно выбирать матричные сплавы и армирующие компоненты с позиций реализации максимально возможного уровня заданных свойств изделий из литых композиционных материалов при обеспечении их доступной стоимости.

Критическую значимость с позиций дальнейшего расширения применений литых композиционных материалов в промышленности играет экономическая эффективность методов, используемых для их производства [120]. Литейно-металлургические технологии в настоящее время являются наименее дорогостоящим методом получения литых композиционных материалов и в большинстве случаев используются при производстве слитков, которые в последующем идут на деформационную обработку путем экструзии, горячей прокатки иликовки, а также при производстве фасонных отливок [121]. В этой связи литейные технологии получения металломатричных композиционных материалов имеют значительные перспективы для промышленного освоения в массовом производстве с точки зрения производительности, универсальности, возможности изготовления крупногабаритных и массивных изделий, экономической эффективности.

Необходимо подчеркнуть, что основное требование, которое необходимо учитывать при реализации любых технологических процессов получения литых композиционных материалов, состоит в необходимости достижения плотного контакта и прочной адгезионной связи между матрицей и армирующей фазой для обеспечения эффективного перераспределения нагрузки на компоненты материала при эксплуатации изделий [122]. Поскольку в большинстве систем «металлический расплав – экзогенные армирующие частицы» наблюдается плохое смачивание, для жидкофазного совмещения компонентов композиционного сплава требуется механическое усилие, создаваемое путем перемешивания расплава, а также различные дополнительные технологические мероприятия. Это обуславливает необходимость дальнейшего совершенствования литейно-металлургических технологий получения металломатричных композитов.

## **1.2. Теории армирования металлов и сплавов. Влияние армирования на физико-механические и эксплуатационные свойства литых композиционных материалов**

Армирование металлических сплавов частицами не дает такого значительного прироста предела прочности на растяжение, как армирование волокнами или вискерами, но существенно повышает такие свойства и характеристики, как твердость, износостойкость, прочность на сжатие, размерная стабильность и демпфирующая способность [123]. Возможность достижения повышенного уровня механических свойств литых композиционных материалов определяется действием ряда потенциальных механизмов упрочнения, понимание которых имеет важное значение при выборе армирующих компонентов с учетом условий эксплуатации будущих изделий.

В общем случае уровень механических свойств литых композиционных материалов зависит от многих факторов, основными из которых являются свойства и состояние исходных компонентов, объемная доля армирующих частиц, их морфологические характеристики и фракционный состав, распределение частиц в матрице, прочность связи между матрицей и наполнителем, характер последующей обработки [124]. До настоящего времени отсутствует универсальная теория, объясняющая механизм упрочнения литых композиционных материалов при армировании частицами. Для теоретической оценки влияния дисперсных частиц на конструкционную прочность литых заготовок из литых композиционных материалов наибольшее распространение получили две группы моделей упрочнения композитов при армировании частицами: сплошные модели, предполагающие, что дисперсные частицы создают сопротивление движению дислокаций при нагружении, и комплексные модели взаимодействия частиц и дислокаций, объясняющие увеличение прочности повышением плотности дислокаций [125].

Сплошная модель поведения композиционного сплава при нагружении основана на известных закономерностях механики сплошных сред и предполагает, что прикладываемая нагрузка передается от пластичной матрицы к недеформиру-

емому наполнителю. Прочностные свойства резко возрастают из-за образования пространственной сетки из распределенных в материале частиц дисперсной армирующей фазы, затрудняющей его пластическую деформацию. Согласно модели «сдвигового анализа» (*shear lag model*), предел текучести композита, упрочненного неравноосными дисперсными частицами, может быть определен по следующей зависимости [126]:

$$\sigma_T = \sigma_{ym} \left[ 1 + \frac{(L+t)A}{4L} \right] + \sigma_{ym}(1-f) \quad (1)$$

где  $\sigma_{ym}$  – предел текучести неармированной матрицы, МПа,  $L$  – длина частиц, расположенных перпендикулярно приложенной нагрузке, м,  $t$  – длина частиц, расположенных параллельно приложенной нагрузке, м,  $A$  – соотношение геометрических размеров частиц,  $f$  – объемная доля частиц.

Для частного случая равноосных частиц выражение (1) запишется как

$$\sigma_T = \sigma_{ym} \left( 1 + \frac{1}{2} f \right) \quad (2)$$

Важно обратить внимание на то, что зависимость (2) линейная, и с увеличением объемной доли частиц  $f$  предел текучести возрастает незначительно; при этом не учитывается влияние размера армирующих частиц на предел текучести.

При разработке комплексной модели взаимодействия частиц и дислокаций большинство теоретических и экспериментальных работ было выполнено на алюмоматричных композитах, армированных керамическими частицами SiC. В этих композициях образование дислокаций в матрице в процессе кристаллизации и последующего охлаждения происходит вследствие несоответствия коэффициентов термического расширения наполнителя и матрицы. Как правило, керамический наполнитель имеет коэффициент термического расширения ниже, чем у металлической матрицы. Это означает, что при изменении температуры в материале возникают тепловые напряжения, приводящие к пластическим деформациям и соответствующему увеличению плотности дислокаций, что приводит к росту прочностных свойств [127]. Количество сформировавшихся дислокаций зависит

от численных значений коэффициентов термического расширения наполнителя и матрицы, размеров частиц, объемной доли частиц и прочности матрицы.

Исследователями предложены различные механизмы упрочнения металло-матричных композитов: эффект перераспределения нагрузки, упрочнение по Холлу-Петчу, упрочнение по Оровану, упрочнение вследствие несоответствия коэффициентов термического расширения и модуля упругости матрицы и наполнителя [128]. На наш взгляд, наиболее удачно механизмы упрочнения металлокомпозитов отражает комбинированный подход при выделении какого-либо преобладающего механизма в зависимости от типа композиционного материала [129].

Упрочнение по Оровану возникает из-за изгибающей силы, при которой дислокации обходят частицы в матрице. В общем виде эффект упрочнения по Оровану может быть описан следующим выражением [130]:

$$\Delta\sigma_{OR} = \frac{0.13bG}{d_p \left( \sqrt[3]{\frac{1}{2}} - 1 \right)} \ln \left( \frac{d_p}{2b} \right) \quad (3)$$

где  $b$  – вектор Бюргерса,  $G$  – модуль сдвига матрицы. Широко признано, что упрочнение по Оровану имеет незначительный эффект в композитах, армированных микроразмерными частицами, вследствие сравнительно больших размеров частиц и большого расстояния между ними, а также расположения частиц в межзеренных пространствах [131]. В то же время, упрочнение металло-матричных композитов с наноразмерными частицами (<100 нм) часто описывается и объясняется с позиций механизма Орована [132].

Согласно модели «сдвигового запаздывания», упрочнение композита зависит от несущей способности армирующей фазы: мягкая пластичная матрица переносит приложенную нагрузку на твердые армирующие компоненты, которые разделяют нагрузку между собой и упрочняют всю композицию [133]. Одновременно, добавление армирующих частиц приводит к изменениям микроструктуры матрицы, что повышает прочность за счет упрочнения по Оровану и увеличения плотности дислокаций. При охлаждении литой композитной заготовки разница в значениях коэффициента термического расширения матрицы и армирующей фазы

приводит к образованию дислокаций на межфазных границах, что дополнительно повышает прочность композитов. Эффективность упрочняющего действия частиц связана с их распределением, объемной долей и фракционным составом. Как правило, прочность увеличивается с увеличением долевого содержания армирующих частиц и уменьшением их средних размеров при условии, что частицы равномерно распределены в матрице и отсутствует их кластеризация [134]. При высоких объемных содержаниях армирующей фазы и малых размерах частиц особое значение имеет уменьшение среднего расстояния между соседними частицами, что по механизму упрочнения подобно эффекту Холла-Петча при модифицировании сплавов, описываемому известным соотношением для определения предела текучести  $\sigma_T$ :

$$\sigma_T = \sigma_0 + kd^{-1/2}, \quad (4)$$

где  $\sigma_0$  – напряжение трения при скольжении дислокаций в недеформированном монокристалле,  $k$  – коэффициент концентрации напряжений,  $d$  – средний размер зерна сплава. Известно, что армирующие частицы могут взаимодействовать с межзеренными границами, в определенных случаях ограничивая рост зерна. Согласно уравнению Зенера, увеличение объемной доли  $V_p$  и уменьшение диаметра частиц  $d_p$  приводит к более мелкозернистой структуре матрицы [135]:

$$d_m = \frac{4\alpha d_p}{3V_p}, \quad (5)$$

где  $\alpha$  – постоянная. Несоответствие коэффициентов термического расширения и модулей упругости матричного материала и армирующего компонента при охлаждении композита компенсируется образованием дислокаций, плотность которых можно оценить по следующим выражениям [136]:

$$\rho^{STE} = \frac{A\Delta\alpha\Delta TV_p}{bd_p(1 - V_p)}, \quad (6)$$

$$\rho^{EM} = \frac{6V_p}{\pi d_p^3} \varepsilon, \quad (7)$$

где  $A$  – геометрическая постоянная ( $A = 10...12$  в зависимости от геометрии частиц),  $\Delta\alpha$  – разница в коэффициентах термического расширения,  $\Delta T$  – разница

температур. Комбинированный эффект упрочнения вследствие разницы коэффициентов термического расширения и модулей упругости может быть оценен по уравнению Тэйлора [137]:

$$\Delta\sigma_{CTE+EM} = \sqrt{3}\beta Gb \left( \sqrt{\rho^{CTE}} + \sqrt{\rho^{EM}} \right), \quad (8)$$

где  $\beta$  – постоянная.

В таблице 3 приведены механические свойства некоторых литейных и деформируемых литых композиционных материалов, заявленные различными производителями.

Таблица 3 – Механические свойства некоторых промышленно выпускаемых литых композиционных материалов на основе литейных и деформируемых сплавов

Композиционный материал	Предел прочности, МПа	Предел текучести, МПа	$\delta$ , %	Модуль упругости (Юнга), ГПа	Производитель
на основе литейных сплавов					
A356/SiC/10p (T6)	308	287	0,6	82	RioTintoAlcan
A356/SiC/15p (T6)	336	329	0,3	91	
A356/SiC/20p (T6)	357	336	0,4	98	
A359/SiC/10p (T6)	338	303	1,2	86,2	
A359/SiC/20p (T6)	359	338	0,4	98,6	
A360/SiC/20p (T5)	365	338	0,3	108,2	
A359/SiC/20p	359	303	<1,0	99	O'Fallon Casting
A359/SiC/30p	216	210	<1,0	120	
на основе деформируемых сплавов					
6061/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /10p (T6)	338	296	7,5	81	RioTintoAlcan
6061/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /15p (T6)	359	317	5,4	87	
6061/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /20p (T6)	379	359	2,1	98	
6061/SiC/15p (T6)	364	342	3,2	91	
6061/SiC/20p (T6)	460	405	7,0	98	
6061/SiC/25p (T6)	515	430	4,0	115	
2014/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /10p (T6)	517	483	3,3	84	
2014/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /15p (T6)	503	476	2,3	92	
2014/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /20p (T6)	503	483	1,0	101	

Примечание. Запись 7075/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/10p соответствует алюмоматричному композиту на основе алюминиевого сплава марки 7075 с содержанием 10 об.% частиц оксида алюминия (по ANSI 35.5-1992) [138].

Одним из перспективных направлений использования литых композиционных материалов, армированных дисперсными частицами, является изготовление износостойких изделий. Износостойкость литых композиционных материалов значительно выше, чем традиционных сплавов триботехнического назначения, в том числе оловянистых бронз и антифрикционных силуминов [139]. Введение в пластичную металлическую матрицу высокопрочных высокомодульных неметаллических наполнителей разного типа, фракционного состава и объемного содержания позволяет управлять триботехническими свойствами композиционного сплава за счет регулирования доли металлического контакта в трибопаре, дискретности профиля жесткости трибоконтакта и состава переходного слоя [140]. В общем случае армирование алюминиевых сплавов дисперсными керамическими частицами способствует снижению коэффициента трения, повышению износостойкости и задиростойкости, расширяет диапазон допустимых скоростей скольжения и нагрузок [141]. Возможность успешного использования литых металло-матричных композитов в качестве триботехнических материалов обусловлена их соответствием принципу Шарпи, согласно которому для обеспечения высокой несущей способности и хороших антифрикционных свойств в мягкой металлической матрице должны быть изолированные включения твердых частиц [142].

Таким образом, в современных представлениях о трибологическом поведении литых композиционных материалов дисперсные частицы армирующей фазы выполняют роль несущих элементов, расположенных в пластичной металлической матрице [143]. В процессе трения возможно образование «экранирующих пленок» из матричного сплава, покрывающих армирующие частицы, что предотвращает возникновение непосредственного контакта между частицами и материалом контртела. Армирование частицами создает благоприятные условия для удержания смазочного материала, переводя работу подвижного трибосопряжения из режима граничного трения в жидкостный или полужидкостный.

С позиций обеспечения высокой износостойкости литых композиционных материалов критически значимыми являются такие характеристики армирующих частиц, как их физико-химическая природа, дисперсность и морфология [144]. В

работе [145] на примере композиционного сплава Al-Cu-SiC показано, что наибольшее влияние на скорость изнашивания оказывает массовая доля армирующих частиц, меньшее значение имеет нагрузка при трении и скорость скольжения. Установлено [146], что скорость изнашивания композита 7075 + 8 масс.% SiC в условиях сухого трения на 30-40% ниже по сравнению с неармированным сплавом, что подтверждается данными и других исследователей [147].

Механизмы изнашивания, реализующиеся при трении изделий из металло-матричных композитов, могут включать износ отслаиванием, адгезивный износ, абразивный износ и фреттинг-износ. Отслаивание характеризуется высокой степенью разрушения материала, что приводит к появлению хлопьевидного дебриса [148], глубоких канавок, ямок и кратеров [149]. По данным [150], при износе отслаиванием образуется сеть взаимосвязанных трещин, что происходит вследствие низкой адгезионной связи частиц с матрицей, а также загрязненности и окисленности поверхности материала. Адгезивный износ проявляется пластической деформацией [151] и присутствием ямок [152], однако ямки при этом виде износа обычно меньше, чем при отслаивании [153]. Продольные или параллельные канавки, проявляющиеся как эффекты микроразрезов, характерны для абразивного износа [154]; канавки при этом мельче, чем при износе отслаиванием [155]. Фреттинг-износ характеризуется появлением мелких царапин и рыхлых фрагментов, образующих вследствие формирования оксидных продуктов. Как правило, это происходит из-за циклических напряжений, возникающих в результате трения скольжения между двумя поверхностями [156]. Преобладающие механизмы изнашивания существенно зависят от вида и состава металло-матричного композита, а также от условий работы трибосистемы в целом.

Износ отслаиванием преобладает при высоких нагрузках и более характерен для неармированных матричных сплавов, в то время как абразивный износ является преобладающим в условиях изнашивания при низких нагрузках и характерен для дисперсно-упрочненных композитов [157]. Вместе с тем, при невысоком уровне адгезионных связей между частицами и матричным материалом отслаива-

ние может являться преимущественным механизмом изнашивания композитов [158].

Оценка влияния размеров (2-5, 15-25 и 70-85 мкм) и объемной доли армирующих частиц SiC (до 30 масс.%) на износостойкость алюмоматричных композитов в условиях сухого трения скольжения приведена в работе [159]. Показано, что при фиксированных размерах фракции частиц SiC износостойкость композитов возрастает с увеличением их содержания. При этом армирование частицами более крупных размеров обеспечивает более высокую износостойкость, повышая сопротивляемость распространению подповерхностных трещин. Сравнивалось трибологическое поведение алюмоматричных композитов, армированных частицами SiC, B<sub>4</sub>C, TiC и TiB<sub>2</sub> (10 и 20 об.%) [160]. Выявлено, что наибольшее влияние на износостойкость композита оказывает объемная доля армирующих частиц, в то время как тип используемых частиц из рассмотренной номенклатуры влияет на нее несущественно, за исключением частиц TiC. В рассмотренных условиях (сухое трение скольжения под нагрузкой 80 и 160 Н) композиционные материалы системы Al-TiC демонстрировали повышенную интенсивность изнашивания в сравнении с другими системами, что объясняется декогезией частиц и зарождением трещин при более низких деформациях сдвига.

Необходимо отметить, что при использовании керамических частиц в качестве армирующей фазы наряду с повышением износостойкости композиционного материала происходит увеличение интенсивности изнашивания контртела по абразивному механизму [161]. В этой связи тип используемых армирующих компонентов имеет существенное значение для результирующего поведения материала в условиях сухого трения скольжения. В этом отношении можно констатировать, что задача повышения износостойкости всей трибопары будет сводиться к поиску компромиссных решений между интенсивностью изнашивания металломатричного композита и материала контртела, базирующихся в первую очередь на научно обоснованном выборе армирующих компонентов.

### 1.3. Металлургические технологии получения литых композиционных материалов

Разработанные к настоящему времени металлургические методы получения литых композиционных материалов предусматривают ввод готовых армирующих частиц в матричный расплав (метод механического замешивания и его вариации) или их контролируемый синтез непосредственно в расплаве [162]. На рисунке 1 приведена предлагаемая классификация жидкофазных методов получения литых композиционных материалов по принципу реализации способа армирования [163].

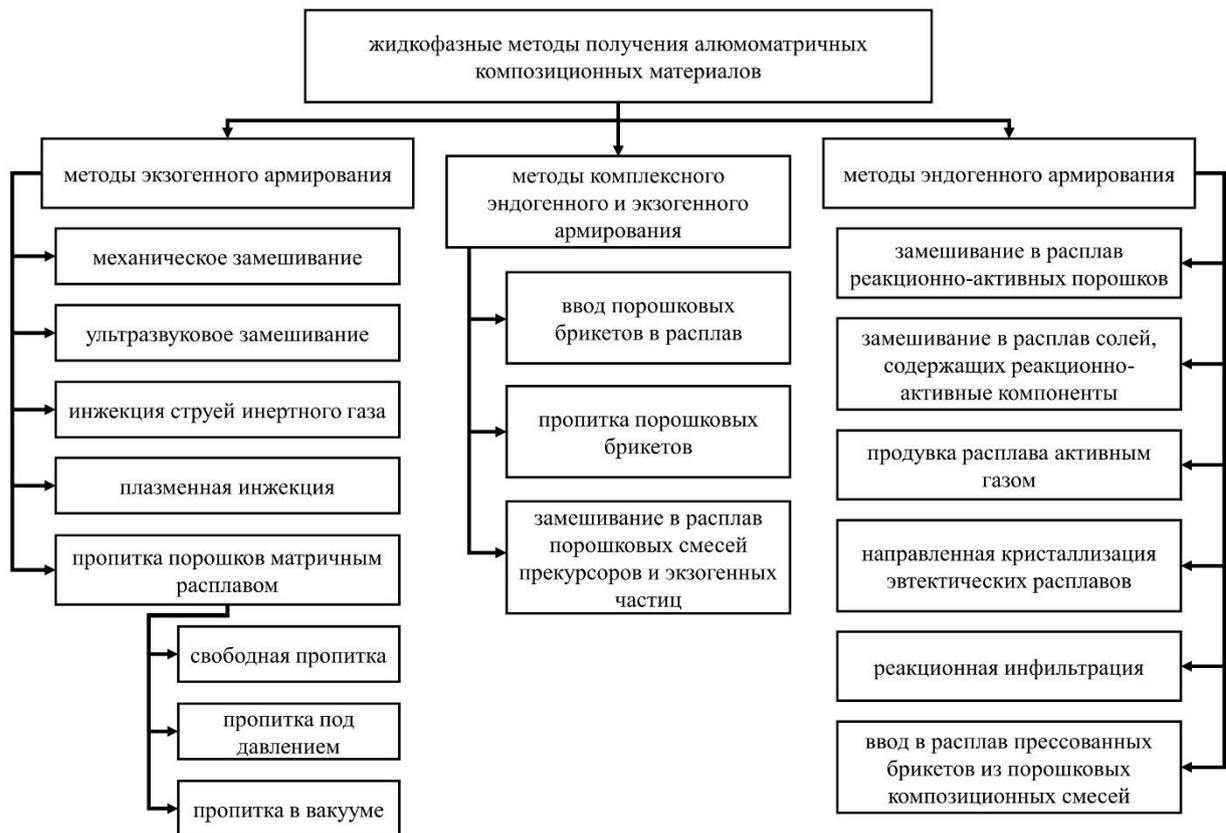


Рисунок 1 – Классификация жидкофазных методов получения литых композиционных материалов на основе алюминиевых сплавов

Ниже представлена развернутая характеристика методов эндогенного и экзогенного армирования.

**Методы экзогенного армирования** (*ex-situ*-процесс) предусматривают ввод армирующих частиц в матричный расплав путем механического замешивания с помощью импеллера, ультразвукового замешивания, вдувания инертным газом, плазменной инъекции, а также с использованием различных методов пропитки.

**Механическое замешивание** тугоплавких армирующих частиц в жидкометаллическую ванну наиболее распространено благодаря своей доступности и универсальности. Установки для реализации этого процесса (рисунок 2) включают плавильную печь (1), тигель с матричным расплавом (2) и механический активатор для перемешивания расплава (3) [164]. Так, на примере системы А6063/TiC было показано, что армирование алюминиевых матриц дисперсными частицами в процессах механического замешивания и гравитационного литья может способствовать повышению твердости и прочности на растяжение [165]. Известные разновидности этого метода в зависимости от способа воздействия на композиционный расплав включают замешивание в расплав нерастворимых в нем частиц с помощью ультразвуковых колебаний, газовой струи или плазменной инъекцией с помощью плазмотрона [166,167].

Ввод частиц в матричный расплав с помощью замешивания импеллером может сопровождаться захватом оксидов и шлака с поверхности расплава, а также образованием воздушных пузырей, приводящих к высокой пористости литых заготовок [168]. В этой связи вопросам чистоты матричного расплава в таких процессах должно уделяться особое внимание. Для недопущения захвата газов в расплавах возможно осуществлять замешивание в инертной атмосфере или в вакууме, что усложняет технологию ввода частиц в расплавы [169]. На процессы механического замешивания также влияют различные явления, обусловленные эффектами взаимодействия частиц с расплавом матрицы. По завершении замешивания может происходить седиментация или флотация наполнителя вследствие разницы плотностей частиц и матричного расплава. Кроме того, поскольку механическое замешивание обычно сопряжено с достаточно продолжительным контактом наполнителя с жидким металлом, могут возникать интенсивные межфазные реак-

ции, приводящие к деградации свойств композитов и дополнительно повышающие вязкость расплава за счет образования различных продуктов взаимодействия, что делает процессы получения и литья композиционных материалов еще более затруднительными [170].

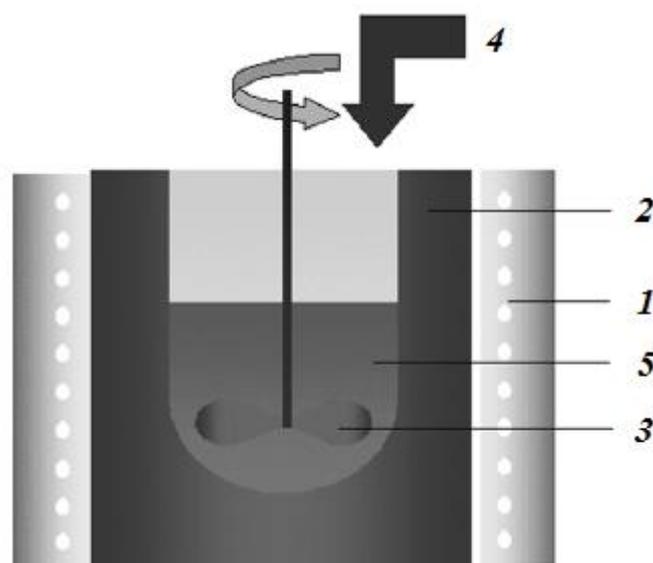


Рисунок 2 – Схема получения литых композиционных материалов механическим замешиванием частиц в расплаве [171]:

1 – печь; 2 – тигель; 3 – импеллер; 4 – подача армирующих частиц;  
5 – матричный расплав

Большинство чистых жидких металлов при температуре плавления имеют значения вязкости в диапазоне от 0,5 до 4,0 мПа·с [172]. Добавление твердых нерастворимых частиц в жидкий металл повышает эффективную вязкость и изменяет характер поведения суспензии на неньютоновский, поскольку частицы взаимодействуют с жидким металлом и друг с другом, что приводит к большему сопротивлению сдвигу слоев расплава [173]. По различным оценкам, для композиции Al + 15 об.% SiC типичные значения вязкости находятся в диапазоне  $1...2 \cdot 10^3$  мПа·с. Поскольку вязкость является функцией процентного содержания частиц, а также их формы и размеров, увеличение объемной доли или уменьшение размеров частиц будет повышать вязкость суспензии, в большинстве случаев ограничивая общий технологически допустимый уровень армирования литых компози-

онных материалов до 20-25 об.% [174]. Большинство исследователей считают, что грамотный выбор состава матричного сплава и типа армирующих частиц с учетом физико-химической природы их взаимодействия между собой позволяет получать композитные суспензии и отливки из них с применением традиционных технологий литья в диапазоне содержаний армирующих частиц, не превышающих указанные пределы.

Несмотря на ряд преимуществ, метод механического замешивания имеет недостатки: окисление и газонасыщение матричного сплава в процессе активного перемешивания (как следствие, повышенная пористость литых заготовок), коагуляция наполнителя, низкий уровень адгезионной связи на поверхности раздела наполнитель-матрица, необходимость применения специального оборудования. С точки зрения термодинамики литые композиционные материалы, полученные этим методом, далеки от равновесия, в них могут протекать интенсивные реакции между армирующими компонентами и матричным сплавом, приводящие к деградации армирующей фазы и образованию нежелательных продуктов такого взаимодействия. Кроме того, в таких процессах трудно обеспечить непрерывный и полный контакт армирующих фаз с матрицей, а также оптимальную степень межфазного взаимодействия, что часто является причиной получения нестабильных механических и эксплуатационных характеристик литых заготовок.

Для решения технологических задач, связанных с повышением смачиваемости замешиваемых частиц, матричный расплав дополнительно легируют поверхностно-активными элементами (Mg, Ca и др.), наносят металлические покрытия на частицы, проводят предварительную термическую обработку частиц и др. [175]. Для получения литых композиционных материалов с заданными свойствами необходимо обеспечивать такой уровень межфазного взаимодействия между компонентами, при котором исключается деградация армирующей фазы и, как следствие, снижение механических и эксплуатационных характеристик. В ряде случаев этого удастся достичь за счет рационального легирования матричных сплавов и разработки новых технологий получения литых композиционных материалов, а также использования барьерных покрытий [176]. В целом, получение

качественных металломатричных композитов методом механического замешивания требует значительного количества промежуточных операций и строгого соблюдения технологических параметров процесса.

Кроме того, следует отметить, что при получении литых композиционных материалов, армированных любыми твердыми частицами, будет происходить эрозионное разрушение лопастей импеллера [177]. Частая замена лопастей в условиях массового производства будет снижать производительность процесса и повышать стоимость расходных материалов. Одновременно будет происходить насыщение композиционного расплава продуктами эрозионного износа лопастей, что может приводить к ухудшению свойств получаемых изделий. В этой связи вопрос выбора материалов для изготовления замешивающего узла и видов их поверхностной обработки имеет важное значение для обеспечения необходимого качества получаемых композитов.

Еще одним недостатком метода механического замешивания является невозможность ввода в расплав тонкодисперсных армирующих наполнителей, включая наночастицы. Один из вариантов преодоления этого недостатка предусматривает замешивание частиц в матричный расплав в гетерофазном (жидко-твердом) состоянии в интервале температур ликвидус-солидус с использованием низкоскоростных импеллеров (до 100 об/мин) [178]. К недостаткам этого процесса следует отнести крайне низкую жидкотекучесть получаемого композиционного сплава и связанные с этим ограничения по получению отливок гравитационными способами литья.

Литые заготовки из литых композиционных материалов, полученных методом механического замешивания, в ряде случаев подвергают экструзии для уменьшения пористости, измельчения структуры и улучшения равномерности распределения армирующих частиц [179].

### **Ультразвуковое замешивание**

Как было показано ранее, способ ввода частиц имеет важное значения для обеспечения их усвоения расплавом. Одним из решений проблемы ввода дисперсных частиц в расплавы служит воздействие ультразвуковыми колебаниями на

систему «расплав – частица». Показано [180], что ультразвуковое поле позволяет обеспечить смачивание алюминиевым расплавом не смачивающихся в обычных условиях керамических частиц. Однако самостоятельное применение только ультразвукового замешивания для непосредственного ввода частиц, улучшая их смачивание, не в полной мере решает задачу их равномерного распределения в объеме матричного расплава. В этой связи перспективным представляется комбинированное использование ультразвуковой обработки с другими жидкофазными методами получения литых композиционных материалов.

Успешным примером реализации такого подхода может служить работа [181], в которой исследовано влияние ультразвуковой обработки (от 1 до 5 мин при частоте 20 кГц и мощности 2,5 кВт) на дисперсность и распределение частиц графита (2 об.%, 21 мкм) при получении композитов методом механического замешивания. Показано, что обработка ультразвуком в течение 1 мин резко сокращает пористость материалов и разрушает скопления графитовых частиц. Дальнейшее увеличение времени обработки не оказывает существенного влияния на изменение пористости, однако влияет на размер и морфологию графитных включений, которые при обработке в течение 5 мин уменьшаются до 100-130 нм.

### **Инжекция струей инертного газа**

Для получения литых композиционных материалов системы Al-C предложен метод ввода частиц графита в расплав в струе инертного газа (азот, аргон) [182]. Для ограничения взаимодействия и увеличения смачиваемости графита матричным расплавом перед инъекцией на частицы предложено наносить металлофильные покрытия (Ni, Cu и др.). При этом была показана возможность повторного использования полученных композитов после индукционного переплава без заметных потерь армирующей фазы.

Технология получения литых композиционных материалов вдуванием дискретных частиц в расплав газом дает положительные результаты лишь в том случае, если вводимые частицы хорошо смачиваются расплавом. Способ требует специального оборудования, предварительной обработки частиц и больших перегревов расплава.

### **Плазменная инъекция порошковых частиц**

В патенте [183] описан способ получения композитов, включающий плазменную инъекцию дисперсных частиц, нагретых в потоке ионизированного газа до 0,5-0,9 температуры их плавления, с одновременным перемешиванием матричного расплава магнитным полем и наложением ультразвуковых колебаний при кристаллизации. Плазменная инъекция порошковых компонентов в низкотемпературные матричные расплавы использована при получении материалов Al – 15% SiC, Al – 4,5% Cu – 6% Fe, Al – 2,5% Fe – 2,5% Ni [184].

Способ плазменной инъекции пока не нашел широкого применения в промышленности из-за сложности технологической реализации и необходимости использования специализированного дорогостоящего оборудования.

### **Пропитка порошков матричным расплавом**

Методы инфильтрации основаны на пропитке пористых порошковых или волокнистых преформ матричным расплавом. Инфильтрация под давлением может быть реализована путем непосредственного (механического) наложения давления на металл либо опосредованно через инертный газ или с использованием центробежной силы. Таким образом, технологические приемы, используемые при получении литых композиционных материалов методом пропитки, отличаются способами создания давления на жидкий металл, которое должно обеспечить заполнение пор в исходном порошковом брикете, и включают свободную пропитку, пропитку под давлением и в вакууме [185]. Самым простым вариантом пропитки является заливка формы, в которую предварительно помещены армирующие частицы (SiC, B<sub>4</sub>C, TiC, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и др.) без приложения внешних сил, только за счет капиллярных эффектов. К недостаткам свободной пропитки следует отнести низкую прочность связи на границе раздела наполнитель-матрица из-за плохой смачиваемости армирующих компонентов расплавом, а также присутствие в заготовках воздушных пустот, что приводит к необходимости применения инертного газа или барьерных покрытий для исключения окисления наполнителя при нагреве на воздухе и деградации при взаимодействии с расплавом [186].

Повысить макроплотность и общее качество заготовок из литых композиционных материалов возможно при пропитке с приложением внешних воздействий. При вакуумной пропитке заполнение расплавом пор между частицами происходит за счет разности между атмосферным давлением и давлением, создаваемым в порах при вакуумировании пропитываемого материала [187]. Вакуумирование обеспечивает защиту от окисления, улучшает смачивание армирующих компонентов матричным расплавом. Пропитка, осуществляемая под воздействием перепада давлений, превышающего атмосферное, например, с помощью сжатых газов или механическим путем, называется пропиткой под давлением [188]. Этим методом можно получать изделия, имеющие сложную конфигурацию и толщину стенки 1-3 мм. Пример реализации технологического процесса пропитки с применением внешнего давления показан на рисунке 3.

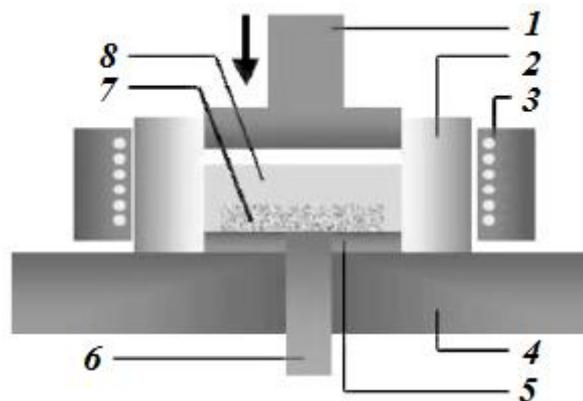


Рисунок 3 – Схема получения литых композиционных материалов методом пропитки под давлением [171]: 1 – пуансон; 2 – форма; 3 – система нагревателей; 4 – основание; 5 – подложка; 6 – толкатель; 7 – преформа; 8 – матричный расплав

Для получения литых заготовок, имеющих форму тела вращения, успешно применяется центробежная пропитка [189]. Пористый каркас армирующей фазы помещают во вращающуюся форму, в которую заливают расплавленный матричный металл. Под действием центробежной силы он оттесняется к стенкам формы, пропитывая заготовку.

В отличие от свободной пропитки, методы принудительной пропитки позволяют получать изделия высокой плотности, без усадки и горячих трещин [190]. Однако для обеспечения качественной пропитки необходимо тщательно следить за теплоемкостью системы, учитывать температуру подогрева, массу наполнителя и формы, объём выпоров и др. Масса и размеры изделий, получаемых методами принудительной пропитки, имеют ограничения и зависят от максимального усилия, передаваемого механизмом на расплав и армирующий наполнитель.

Можно резюмировать, что, несмотря на широкое распространение жидкофазных методов экзогенного армирования литых композиционных материалов, они имеют ряд серьезных недостатков, в частности, повышенное окисление матричных сплавов в процессах замешивания армирующих частиц, неконтролируемое замешивание в расплав газов и неметаллических включений, низкую адгезионную связь на межфазных границах. Частично устранить эти недостатки возможно за счет оптимизации технологических процессов экзогенного армирования, а также использования рафинирующей обработки расплавов и наложения давления при кристаллизации. Однако для более эффективного решения проблем технологического характера при получении литых композиционных материалов требуется разработка новых подходов к армированию металлических матриц.

### **Методы эндогенного армирования**

Методы жидкофазного реакционного синтеза (*in-situ*-процесс) предусматривают формирование новых эндогенных армирующих фаз в результате контролируемых экзотермических реакций между компонентами литых композиционных материалов непосредственно при их приготовлении либо при последующей термической или термомеханической обработке литых заготовок, обеспечивающей дополнительное упрочнение материала за счёт выделения новых фаз из пересыщенных твёрдых растворов при кристаллизации [191]. Литые композиционные материалы, полученные в условиях *in-situ*-процессов, обладают повышенной термодинамической стабильностью и более высокой дисперсностью наполнителя, а также максимальным уровнем адгезионных связей на поверхностях раздела матрицы и армирующих компонентов благодаря близкому решеточному соответ-

ствию контактирующих фаз, что в итоге обеспечивает достижение более высоких механических и эксплуатационных свойств. Размеры новых фаз можно регулировать путем выбора режимов совмещения компонентов, участвующих в реакциях *in-situ*, с учетом их формы и объемного содержания [192]. Кроме того, *in-situ*-процесс позволяет вводить в матрицу экзогенные высокодисперсные (в том числе наноразмерные) армирующие компоненты, которые невозможно ввести механическим замешиванием. Важно, что при реализации большинства способов эндогенного армирования полностью исключается необходимость применения специального оборудования [193]. При этом формирование эндогенных керамических фаз непосредственно в матричном расплаве является в большинстве случаев более экономически эффективным решением, чем получение экзогенно-армированных литых композиционных материалов с использованием готовых дорогостоящих порошков керамических соединений [194].

Методы жидкофазного реакционного синтеза с использованием порошковых компонентов-прекурсоров для армирования сплавов основаны на явлении самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС). В основе СВС лежит способность высокоэкзотермических реакций к протеканию в режиме самораспространения [195]. Характерной особенностью процессов СВС является протекание реакции образования конечного продукта в конденсированной фазе без участия газообразных реагентов (безгазовое горение) [196]. Сущность СВС состоит в том, что после локального инициирования реакции взаимодействия в тонком слое смеси исходных реагентов фронт горения самопроизвольно распространяется по всей системе благодаря теплопередаче от горячих продуктов к ненагретым исходным веществам, в которых также инициируется реакция [197].

В зависимости от состояния матрицы сплава различают твердофазный и жидкофазный реакционный синтез [198]. В основе твердофазных *in-situ*-методов лежат процессы самораспространяющегося высокотемпературного синтеза и реакционного горячего прессования. Однако при использовании в качестве матрицы алюминиевых сплавов получение композитов твердофазными методами затруднительно, что связано с высокой химической активностью алюминия по отноше-

нию к кислороду: на поверхности образуется плотная оксидная пленка, которая покрывает частицы алюминиевого порошка. При получении таких композиций приходится решать задачу по ограничению контакта алюминиевого порошка с кислородом [199]. Это усложняет и удорожает технологию получения изделий из литых композиционных материалов. Кроме того, твердофазные технологии получения композитов и заготовок из них имеют существенные ограничения по форме, массе и размерам получаемых изделий.

Технология жидкофазного реакционного синтеза может быть реализована следующими методами:

- механическим замешиванием в матричный расплав реакционно-активных порошков, взаимодействующих с матричным расплавом с образованием новых армирующих фаз;
- инфильтрацией (пропиткой) предварительно нагретой преформы (прессованного брикета) расплавом;
- продувкой расплава активным газом;
- замешиванием в расплав солевых смесей, содержащих реакционно-активные компоненты;
- направленной кристаллизацией расплавов эвтектических систем;
- вводом в матричный расплав прессованных брикетов из реакционно-активных порошков-прекурсоров.

### **Механическое замешивание реакционно-активных порошков**

Одним из направлений развития жидкофазного реакционного синтеза является получение литых композиционных материалов замешиванием в расплав реакционно-активных порошков, образующих новые эндогенные армирующие фазы. Использование этого метода для синтеза литых *in-situ*-композитов системы Al-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> основано на реакции замещения между расплавленным алюминием и оксидами различных металлов (TiO<sub>2</sub>, MnO<sub>2</sub>, SiO<sub>2</sub>, CuO, MoO<sub>3</sub>, ZnO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и др.). Так, в работе [200] получен литой композит Al(Mg,Mn)-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(MnO<sub>2</sub>) путем замешивания порошкообразных частиц MnO<sub>2</sub> со средним размером 3,7 мкм при варьирова-

нии температуры расплава от 670 до 850°C и времени обработки от 3 до 15 мин. Полученные композиты исходного состава Al – 5 масс.% Mg – 3 масс.% MnO<sub>2</sub> имели твердость HB ~620 МПа, предел прочности на растяжение ~170 МПа.

Приводятся сведения о получении *in-situ*-композита Al(Mg,Ti)-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(TiO<sub>2</sub>) при замешивании в алюминиевый расплав порошкообразных частиц TiO<sub>2</sub> [201]. При восстановлении диоксида титана алюминиевым расплавом формируется Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и свободный металлический титан, который образует с матрицей и примесью железа интерметаллиды типа Ti(Al<sub>1-x</sub>Fe<sub>x</sub>)<sub>3</sub>, имеющие форму пластин или блоков со средним размером ~5 мкм. Отмечается, что повышение температуры процесса замешивания увеличивает неравномерность распределения частиц и пористость по высоте заготовки.

В работе [202] представлены экспериментальные данные по замешиванию различных металлических порошков (Ni, Ti, Zr, Cr, Mo, W, Fe) в количестве от 10 до 25 масс.% в алюминиевые расплавы. Так, порошок никеля постепенно подавали на поверхность алюминиевого расплава при непрерывном перемешивании (время замешивания варьировали от 5 до 30 мин). Синтезированные частицы Al<sub>3</sub>Ni были по размеру мельче, чем исходные частицы никелевого порошка, и равномерно распределялись в матрице. Установлено, что размер эндогенных частиц Al<sub>3</sub>Ni уменьшается при уменьшении температуры расплава и времени перемешивания. Положительные результаты также были достигнуты при замешивании в алюминий порошков Ti, Zr, Cr и Mo с образованием эндогенных армирующих фаз Al<sub>3</sub>Ti, Al<sub>3</sub>Zr, Al<sub>7</sub>Cr и Al<sub>12</sub>Mo, соответственно.

В работе [203] представлены результаты исследований *in-situ*-композита системы Al-Si-Al<sub>3</sub>Fe, полученного методом механического замешивания железного порошка в количестве 10 масс.% в расплав Al + 11% Si при частоте вращения импеллера 265 об/мин. Образцы литых композиционных материалов, синтезированных при различных термовременных режимах (время замешивания 15...100 мин, температура 670 и 740°C), испытывали на возвратно-поступательном трибометре при нагрузке 5 МПа в условиях сухого трения. Отмечено, что минимальное зна-

чение коэффициента трения (0,12-0,22) наблюдается у образцов, полученных при времени замешивания 40 мин и температуре расплава 740°C.

### **Направленная кристаллизация эвтектических сплавов**

Большое внимание в последние годы уделяется получению направленно-закристаллизованных алюминиевых эвтектических сплавов [204]. Растущий интерес к этой проблеме связан с тем, что ориентированные эвтектические структуры как по внешнему признаку, так и по комплексу получаемых свойств представляют собой естественные композиционные материалы, за которыми закрепился термин «эвтектические композиции» [205]. В зависимости от способа получения такие композиты могут иметь либо равноосную зернистую структуру, стабилизированную дисперсными частицами армирующей фазы, либо направленную структуру с расположением эндогенных армирующих волокон, близким к регулярному. Достигнуты значительные успехи в получении направленно расположенных фаз при кристаллизации эвтектических и псевдоэвтектических систем Al-Si, Al-Ge, Al-Al<sub>3</sub>Ni, Al-Al<sub>2</sub>Cu, Al-Al<sub>4</sub>Ca, Al-Al<sub>4</sub>La, Al-Al<sub>4</sub>Ce и многих других [206]. Кристаллизация подобных систем в условиях направленного контролируемого теплоотвода обеспечивает получение структур композиционного типа и создает возможности для управления морфологией образующихся фаз, их дисперсностью и взаимной ориентацией. Однако практическое применение большинства эвтектических композитов существенно ограничено узким пределом варьирования объемной доли армирующей фазы, который определяется в основном диаграммой состояния системы. Способ предъявляет повышенные требования к чистоте исходных материалов, а свойства готового композита в значительной степени зависят от скорости процесса направленной кристаллизации.

### **Кристаллизация заэвтектических сплавов на основе бинарных псевдоэвтектических систем**

Весьма перспективную группу эндогенно-армированных композитов представляют материалы, роль армирующих частиц в которых выполняют первичные соединения кристаллизационного происхождения. В частности, формирование таких соединений происходит в псевдобинарной системе Al-Mg<sub>2</sub>Si в заэвтектиче-

ской области составов ( $\geq \sim 15$  масс.%  $Mg_2Si$ ) [207]. Основное преимущество таких материалов состоит в использовании сравнительно недорогих исходных компонентов при отсутствии необходимости применения порошков, что значительно упрощает технологию и снижает стоимость производства отливок [208].

Вместе с тем, в условиях традиционных литейно-металлургических процессов первичные кристаллы  $Mg_2Si$  выделяются в виде дендритоподобных комплексов неблагоприятной морфологии и сравнительно крупных размеров, причем тенденция к их укрупнению усиливается с повышением объемного содержания фазы  $Mg_2Si$  [209]. В свою очередь, псевдобинарная эвтектика ( $\alpha + Mg_2Si$ ) в сплавах и композитах системы  $Al-Mg_2Si$ , как правило, также характеризуется грубой ламеллярной морфологией [210]. В этой связи для обеспечения достаточного уровня механических и эксплуатационных свойств получаемых композиционных материалов системы  $Al-Mg_2Si$  необходимо применять дополнительную модифицирующую обработку расплавов, которая может быть проведена химическими или физическими методами [211,212].

В работах [213-216] была подтверждена достаточно высокая эффективность использования таких элементов, как Gd, Nd, Pr, Eu и ряда других, для уменьшения средних размеров и изменения морфологии первичных частиц  $Mg_2Si$ , а также для модификации псевдоэвтектики. Вместе с тем, многие из применяемых редкоземельных элементов являются дорогостоящими и труднодоступными, что может ограничивать их использование в промышленных технологиях плавки и литья алюмоматричных композитов системы  $Al-Mg_2Si$ . Перспективным направлением модифицирующей обработки композиционных расплавов является наложение на них различных физических воздействий [217]. В частности, к настоящему времени хорошие результаты с позиций влияния на структурные составляющие эвтектической матрицы и первичные частицы  $Mg_2Si$  достигнуты при использовании ультразвуковой и вибрационной обработки [218,219], а также при кристаллизации расплава с высокими скоростями охлаждения [220].

## Замешивание в расплав солей, содержащих реакционно-активные компоненты

В работе [221] приведена технология получения композиционного сплава системы Al/(ZrB<sub>2</sub>+TiB<sub>2</sub>) замешиванием в алюминиевый расплав (99,85% Al) солевой смеси KBF<sub>4</sub> + K<sub>2</sub>ZrF<sub>6</sub> + K<sub>2</sub>TiF<sub>6</sub> в течение 10-15 мин при температуре 860 °С. Во время перемешивания происходило взаимодействие алюминия с солевой смесью с образованием частиц ZrB<sub>2</sub>, TiB<sub>2</sub> и ZrAl<sub>3</sub>. Отмечено, что частицы ZrB<sub>2</sub> размерами до 0,3 мкм располагаются вокруг частиц TiB<sub>2</sub> размером 1,0-1,2 мкм. Авторы работы [222] получили композиционный материал (TiB<sub>2</sub>+Al<sub>3</sub>Ti)/Al-4.5Cu путем замешивания в расплав смеси фтортитаната калия K<sub>2</sub>TiF<sub>6</sub>, фторбората калия KBF<sub>4</sub> и криолита Na<sub>3</sub>AlF<sub>6</sub> с помощью графитовой мешалки при температуре 950°С.

В работе [223] описана технология получения гибридных литых композиционных материалов системы Al/(ZrAl<sub>3</sub>+ZrB<sub>2</sub>+Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), основанная на протекании реакций *in-situ* между карбонатом циркония Zr(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> и фторборатом калия KBF<sub>4</sub> в расплаве алюминия. При общей объемной доле армирующих частиц 12% и средних размерах 0,5-2,5 мкм предел прочности составил 150,3 МПа, что на 92,7% выше, чем у матричного материала. Испытания на износостойкость в условиях сухого трения скольжения в трибопаре со сталью 40Х показали наилучшие результаты при 6 об.% армирующей фазы, при этом потеря массы образца составила 58,2 мг, что на 51,5% меньше по сравнению с матричным материалом.

В работе [224] для приготовления композиционного сплава, армированного интерметаллидными фазами Al<sub>3</sub>Ti, в алюминиевый расплав замешивали порошок K<sub>2</sub>TiF<sub>6</sub> в течение 10 мин при температуре 1100 °С. Содержание титана в композите составило 5,5%, 8,2% и 9,7% при добавлении K<sub>2</sub>TiF<sub>6</sub> в количестве 15%, 30% и 45%, соответственно. Отмечено повышение износостойкости материала при нормальной и повышенной (100 °С) температурах с увеличением содержания фазы Al<sub>3</sub>Ti. Однако синтезированные интерметаллидные соединения имели грубую пластинчатую форму, что отрицательно влияет на механические свойства отливок.

Исследованиями фазового состава композиционного сплава Al-TiB<sub>2</sub>, полученного методом замешивания порошковой смеси TiO<sub>2</sub>, H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> и Na<sub>3</sub>AlF<sub>6</sub> в матричный расплав Al + 4,5% Cu при 950°C, обнаружены дифракционные максимумы фаз Al и TiB<sub>2</sub> [225]. Частицы TiB<sub>2</sub> имели средний размер 0,5 мкм и сферическую форму, которая не изменялась при увеличении их объемной доли. Механические свойства в литом состоянии увеличивались с повышением объемной доли TiB<sub>2</sub>, достигая максимальных значений при 10% TiB<sub>2</sub> ( $\sigma_B = 417$  МПа,  $\sigma_T = 317$  МПа,  $\delta = 3,3\%$ , HV 153).

К недостаткам изложенных способов синтеза армирующих фаз в расплаве при замешивании в расплав солевых смесей следует отнести ограниченное количество вводимой дисперсной фазы, неуправляемость процесса и экологическую небезопасность.

#### **Продувка матричного расплава активными газами и газовыми смесями**

Получение литых композиционных материалов обработкой расплавов газами представляет значительный научный и практический интерес, поскольку использование газообразных прекурсоров обеспечивает равномерное распределение эндогенных армирующих фаз в объеме расплава. Одной из первых в этом направлении была работа отечественных ученых [226], в которой расплавленный алюминий насыщали азотом в автоклаве под давлением 800 МПа в течение 2-3 часов при температуре 1400 К. Полученные композиты содержали до 1 масс.% фазы AlN высокой дисперсности.

В работах [227-229] представлены результаты исследований по отработке технологии получения алюмоматричных композиционных материалов, армированных эндогенными частицами AlN и SiC с помощью продувки расплава газами N<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub> и CH<sub>4</sub>. Алюмоматричные композиты, армированные частицами SiC (10-20 мкм), были получены при продувке газовой смеси CH<sub>4</sub> + Ar через расплав системы Al-Si при температуре 950-1150°C. Вместе с тем, в образцах было обнаружено небольшое количество фазы Al<sub>4</sub>C<sub>3</sub>.

В работе [230] на основе термодинамических расчетов и экспериментальных данных предложено теоретическое описание процесса продувки расплава состава Al + 12% Si смесью метана и аргона для получения литых композиционных материалов системы Al-SiC. Предполагается, что при пропускании газовой смеси через графитовую трубку, погруженную в перегретый до 900-1200°C матричный расплав, происходит диссоциация метана, а образующийся при этом свободный углерод реагирует с кремнием из расплава, образуя SiC. Расчетами в программах HSC и Thermo-Calc показано, что при рассматриваемых температурах образование SiC в сплаве типа АК12 более термодинамически вероятно, чем формирование нежелательной фазы Al<sub>4</sub>C<sub>3</sub>.

Композиты, армированные эндогенными частицами AlN (<10 мкм), были получены на базе нелегированного алюминия и сплавов систем Al-Mg и Al-Si при пропускании через расплав азота и аммиака [231]. Показано, что присутствие кислорода и высокая влажность уменьшают количество сформировавшихся частиц AlN. Пропускание NH<sub>3</sub> через расплав приводило к образованию частиц AlN в алюминии и сплавах Al-Si с очень высокой скоростью, что связано с диссоциацией аммиака, поскольку выделяющийся при этом водород связывает кислород, существенно понижающий скорость образования частиц AlN.

В работе [232] представлены результаты исследований по получению *in-situ*-композитов на основе систем Al-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и Al-MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> продувкой кислородом расплавов нелегированного алюминия и сплава Al + 1% Mg. Кислород подавали через инжектор с четырьмя соплами, вращающийся со скоростью 500 об/мин. После продувки алюминиевого расплава кислородом при 750°C в течение 20 мин были получены дисперсные частицы Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> с размерами 0,1-0,5 мкм. Экспериментально установлен рост размеров частиц с увеличением продолжительности продувки. В случае использования в качестве матрицы сплава Al-Mg было установлено значительное повышение объемной доли армирующей фазы (до 30%) по сравнению с композиционными сплавами на основе нелегированного алюминия.

Разработан способ получения алюминиево-магниевого сплава, армированного карбидом титана, основанный на подаче смеси тетрахлорида титана TiCl<sub>4</sub> и

тетрахлорэтилена  $C_2Cl_4$  на поверхность алюминиево-магниевого расплава с последующим их восстановлением магнием при непрерывном перемешивании [233]. Использование этого метода позволило получить алюминиево-магниевые сплавы с высокими технологическими свойствами при одновременном снижении стоимости сплавов за счет исключения использования дорогостоящих порошков тугоплавких соединений и нетехнологичных переделов по их подготовке. Недостатком этого способа является использование хлорсодержащих газов, что обуславливает повышенные требования к организации производственной безопасности.

Общим недостатком методов синтеза литых композиционных материалов при продувке расплава газами и газовыми смесями являются технологические трудности, связанные с контролем заданного количества армирующей фазы и обеспечением ее высокой доли в матричном сплаве.

### **Реакционная инфильтрация**

Методом инфильтрации порошкового брикета системы Al-Ti-V матричным алюминиевым расплавом получен композиционный сплав системы Al-TiB<sub>2</sub> [234]. Порошки Ti, V и Al подвергали механической активации в течение 10 часов в шаровой мельнице и прессовали в цилиндрические преформы, которые затем вводили в алюминиевый расплав при 900°C. После завершения реакций взаимодействия преформы извлекали для последующего изучения структуры и фазового состава. Реакция синтеза композиции проведена только в объеме брикета, а теоретические и технологические вопросы получения литых заготовок из композиционных материалов Al-TiB<sub>2</sub> не были рассмотрены.

Корпорацией Lanxide (USA) разработан процесс PRIMEX, представляющий собой технологию получения металломатричных композиционных материалов Al/AlN непосредственной инфильтрацией сплава системы Al-Mg через керамический наполнитель или преформу в атмосфере азота без вакуума или внешнего избыточного давления [235]. Изменяя температуру процесса и концентрацию азота, можно регулировать долевое содержание синтезированных частиц AlN.

## Ввод порошковых композиционных брикетов в расплав

В последние годы наблюдается повышение интереса разработчиков к технологии получения литых композиционных материалов путем ввода в матричный расплав прессованных порошковых брикетов, состоящих из реакционно-активных компонентов.

Например, в работе [236] получен алюмоматричный композиционный сплав, содержащий армирующие частицы  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  (0,2...0,3 мкм) и легирующие элементы (Cu), образованные при реакциях *in-situ*. В работе выполнен термодинамический анализ реакции  $2\text{Al} + 3\text{CuO} + \text{XAl} \rightarrow \text{Al}_2\text{O}_3 + 3\text{Cu} + \text{XAl} + \text{Q}$ . Показано, что чем выше значение  $X$ , тем ниже теплота  $Q$ , выделенная при реакции. Отмечается, что при превышении некоторых критических значений  $X$  брикет в алюминиевом расплаве не будет расходиться и подвергнется процессу реакционного спекания.

Метод получения литых композиционных материалов вводом в расплав порошковых брикетов позволяет совмещать операции армирования матрицы и модифицирования образующихся эндогенных фаз. Так, в работе [237] показано влияние добавок соединения  $\text{CeO}_2$  на структуру и свойства алюмоматричного *in-situ*-композита системы Al-TiC. В исходной композиции обнаружены три фазы: Al, TiC и  $\text{Al}_3\text{Ti}$ . При добавлении 0,3 масс.%  $\text{CeO}_2$  обнаружены только Al и TiC (~6,5 мкм). Размер частиц TiC уменьшается до 2,2 мкм при увеличении добавки  $\text{CeO}_2$  с 0,3 до 0,5 масс.%, в этом случае сплав имеет наиболее высокие механические свойства ( $\sigma_b = 132$  МПа,  $\delta = 15,2\%$ , HB 470 МПа). Отмечается, что добавка  $\text{CeO}_2$ , способствуя формированию TiC, предотвращает образование  $\text{Al}_3\text{Ti}$  и увеличивает адгезионную связь на межфазных границах.

В работе [238] разработана технология получения композиционного сплава системы Al-Ti-C. Ввиду того, что методом механического замешивания не удастся ввести мелкодисперсный углерод в алюминиевую матрицу, было предложено использовать титан в качестве транспортного материала для углерода. Для этого технический углерод в виде сажи смешивали с порошком химически чистого ти-

тана и полученную смесь подвергали прессованию. Брикетты вводили в матричный расплав при температуре 750-900°C и проводили периодическое перемешивание в течение всего времени выдержки (варьировали от 5 до 120 мин). По окончании выдержки композит представлял собой алюминиевую матрицу, армированную эндогенными включениями алюминидов и карбидов титана.

В работах [239,240] показано, что использование СВС-смесей стехиометрического состава для получения модифицирующих лигатур и литых композиционных материалов на основе систем Al-Ti, Al-Ti-B, Al-Ti-C позволяет осуществлять высокотемпературный синтез целевых фаз непосредственно в зоне введения порошковой шихты. Установлена возможность управления размерами, количеством, морфологией и составом образующихся частиц путем варьирования параметров СВС-реакции.

В работе [241] на основе комплексных исследований процесса СВС в расплаве алюминия разработана технология получения модифицирующих лигатур и литых композиционных материалов системы Al-TiC. Для проведения СВС-реакции в матричный расплав при температурах от 900 до 1000°C вводили экзотермическую смесь порошков титана и углерода в стехиометрическом соотношении. Установлено двукратное повышение прочностных характеристик при сохранении достаточного запаса пластичности. Полученные результаты представляют значительную практическую ценность, поскольку подтверждают широкие возможности жидкофазного СВС-процесса, позволяющего получать литые композиционные материалы простым и экономичным путем при существенном снижении энерго- и трудозатрат по сравнению с традиционными технологиями приготовления сплавов.

Отдельного внимания заслуживают методы получения эндогенно-армированных литых композиционных материалов, основанные на модификации существующих методов экзогенного армирования, в частности, механического замешивания и плазменной инъекции частиц. В работе [242] представлены результаты исследований по синтезу литых композиционных материалов системы Al-Ti-C при воздействии на расплавы низкочастотных колебаний, передаваемых

электромагнитным виброгенератором в расплав с помощью графитового поршня-излучателя. Углерод в количестве, определяющем протекание реакции  $\text{Al}_3\text{Ti} + \text{C} = \text{TiC} + 3\text{Al}$ , поступал из графитового излучателя во время обработки расплава низкочастотными колебаниями. Титан, находящийся в расплаве в виде частиц  $\text{Al}_3\text{Ti}$ , взаимодействует с углеродом поверхностного слоя излучателя, образуя карбиды титана, которые разносятся потоками расплава по его объему.

В работе [243] синтезированы *in-situ*-композиты, армированные частицами  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (~0,6 мкм), путем инъекции механоактивированной порошковой смеси  $\text{Al} + \text{ZnO}$  в алюминиевый расплав при  $800^\circ\text{C}$ . Установлено, что оптимальное время механической активации порошковой смеси в планетарной шаровой мельнице составляет 60 мин при 600 об/мин, при этом температура инициации алюминотермической реакции восстановления  $2\text{Al} + 3\text{ZnO} \rightarrow \text{Al}_2\text{O}_3 + 3\text{Zn}$  понижается с  $1000^\circ\text{C}$  до  $640^\circ\text{C}$ . Наиболее высокий уровень механических свойств зафиксирован при добавлении 18% инжестированной порошковой смеси, в этом случае предел прочности на растяжение составляет  $362 \pm 3$  МПа, твердость НВ  $86,8 \pm 2,5$ .

Разновидностью плазменной инъекции является метод, предусматривающий использование плазменного распыления и электромагнитного перемешивания для синтеза *in-situ*-композита системы  $\text{Al}-\text{Al}_3\text{Fe}$  [244]. Для реализации этого метода порошок железа со средним размером частиц 90 мкм подавали в струе плазмы при скорости 40 г/мин в алюминиевый расплав, перегретый до  $820-840^\circ\text{C}$ . Структура полученных образцов содержала интерметаллиды  $\text{Al}_3\text{Fe}$  размером 5-15 мкм игольчатой и блочной морфологии, объемную долю которых варьировали от 13,7 до 18,5%. Присутствие диспергированных алюминидов железа способствует повышению предела текучести с 60 МПа до 150 МПа при использовании нелегированного алюминия в качестве матрицы.

Многочисленные работы в области создания и получения литых металло-матричных композитов показывают, что в настоящее время технологические процессы получения и составы литых композиционных материалов на алюминиевой основе постоянно совершенствуются. Однако разнообразие существующих мето-

дов ввода частиц в металлические расплавы и сопутствующих им технологических приемов не свидетельствует о полном решении этой проблемы. Выбор наиболее рационального метода получения композиционного сплава определяется рядом факторов, в том числе: видом исходных материалов матрицы и армирующей фазы; возможностью введения армирующей фазы в матрицу и создания прочной связи на межфазных границах для максимальной реализации в новом сплаве свойств матрицы и армирующей фазы; получения необходимого равномерного распределения армирующей фазы в матрице; совмещения процессов получения сплава и изготовления из него литой заготовки; экономичностью и экологичностью процесса. Пока не существует универсальных способов, пригодных для получения различных литых композиционных материалов, так как каждый в отдельности имеет свои преимущества и недостатки. Поэтому для конкретного случая необходимо выбирать наиболее пригодный для данных условий способ армирования.

Анализ последних тенденций в области получения литых композиционных материалов свидетельствует, что значительное внимание уделяется методам эндогенного армирования, основанным на протекании химических реакций непосредственно в матричном расплаве. Однако, как показывают результаты исследований, армирование алюминиевых матриц только эндогенными фазами не всегда обеспечивает достижение требуемого уровня физико-механических и эксплуатационных свойств. Особого внимания заслуживает технология получения композитов, при которой упрочнение матрицы осуществляется за счет ввода брикетов, состоящих из армирующих компонентов. Это позволяет исключить активное механическое перемешивание расплава, уменьшая его газонасыщение и окисление, а также дает возможность вводить в матрицу высокодисперсные экзогенные армирующие компоненты, которые практически невозможно ввести механическим замешиванием и другими методами. Такие технологии имеют большие перспективы внедрения в стандартные технологические процессы получения сплавов и изготовления отливок в условиях действующих производств.

Особенности взаимодействия фаз при протекании процессов высокотемпературного синтеза в расплаве обеспечивают возможность для реализации новых подходов к формированию схемы армирования, основанных на сочетании эндогенного и экзогенного армирования матричного сплава частицами различной природы и размеров. Алюмоматричные литые композиционные материалы, получаемые в таких процессах, обладают двумя уровнями армирования матрицы, т.е. содержат эндогенные армирующие фазы, образующиеся при протекании реакций *in-situ* в матричном расплаве, и экзогенные армирующие фазы, условия для смачивания и усвоения которых создаются при протекании экзотермических реакций синтеза эндогенных фаз. Такой подход позволяет расширить потенциальные возможности литых композиционных материалов с точки зрения формирования заданных свойств и обеспечения более высокой эффективности их применения.

В целом, получение качественных литых композиционных материалов и литых заготовок из них требует комплексного подхода к решению литейно-металлургических задач, в частности, обоснованного выбора матричного сплава и основных армирующих компонентов, их дисперсности и объемного содержания, способов их предварительной обработки, а также технологических приемов и режимов жидкофазного совмещения матрицы и армирующей фазы.

#### **1.4. Получение литых композиционных материалов гибридного состава**

Многообещающим подходом является разработка металломатричных композитов с использованием двух или более различных типов армирующих компонентов. Фактически, речь идет о новом классе материалов, называемых композитами гибридного состава, или гибридными композитами [245]. По сравнению с моноармированными материалами, гибридное армирование обеспечивает возможность повышения эффективности армирующего действия компонентов за счет их совместного влияния, что позволяет снизить предельные концентрации армирующих частиц при сохранении необходимого уровня достигнутых свойств композитов.

При реализации стратегий гибридного армирования металломатричных композитов подчеркивается возможность скачкообразного повышения трибологических характеристик за счет комбинированного использования твердых высоко модульных частиц и включений мягкого материала (к примеру,  $\text{MoS}_2$  или графита), причем последние выполняют роль твердой смазки в условиях трения скольжения [246]. Среди прочих комбинаций при гибридном армировании наибольшее распространение получило совместное использование карбида кремния и графита, позволяющее получать самосмазывающиеся алюмоматричные композиты для изделий трибологического назначения [247]. Гибридные металломатричные композиты, дополнительно армированные графитом, демонстрируют снижение коэффициента трения и потерь на изнашивание при более высоких скоростях в сравнении с моноармированными вариантами. Так, на примере композита Al-15SiC-3Gr было показано, что степень приповерхностной деформации и скорость изнашивания в графитсодержащих гибридных композитах значительно ниже за счет образования переходного трибослоя твердой смазки [248]. В то же время, механические свойства самосмазывающихся композитов существенно снижаются с увеличением доли графита, поэтому необходимо выдерживать определенное соотношение между керамической фазой и твердой смазкой [249]. При этом в подавляющем большинстве работ исследователи наряду с изучением антифрикционных свойств фокусируются на прочности на растяжение и твердости самосмазывающихся гибридных композитов, в то время как такие их свойства, как ударная вязкость, усталостная прочность, прочность на сжатие и сопротивление ползучести, остаются практически неизученными [250].

В работе [251] армирующие компоненты, используемые при разработке и получении металломатричных композитов, разделены на три группы: синтетические керамические частицы, промышленные отходы и сельскохозяйственные отходы (органические армирующие наполнители). Литые композиционные материалы, полученные с использованием альтернативных армирующих компонентов на основе промышленных или сельскохозяйственных отходов, имеют меньшую стоимость, но обладают худшими свойствами в сравнении с композитами, содержа-

щими традиционные синтетические армирующие частицы [252]. Компромиссным подходом в этом контексте является комбинированное использование синтетических частиц ( $\text{SiC}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{B}_4\text{C}$  и др.) и армирующих компонентов из отходов (золевая пыль, частицы шламов, зола от сжигания агроотходов и др.) [253-255].

Другим подходом к созданию гибридных композитов является использование армирующих компонентов с бимодальным или тримодальным распределением частиц по фракционному составу. В частности, сообщалось, что применение микроразмерной керамической фазы сравнительно крупных размеров в большей степени способствует измельчению зерна матричного сплава по сравнению с керамической фазой меньшего размера, в то время как более мелкие частицы обеспечивают большее количество барьеров для движения дислокаций на единицу объема по сравнению с композитами, армированными более крупными частицами при том же процентном содержании [256,257]. Большие перспективы с позиций управления структурой и свойствами литых композиционных материалов имеет сочетание в одном технологическом процессе различных подходов, основанных на механическом замешивании и жидкофазном реакционном синтезе [258].

В авторском представлении следует разграничивать понятия «гибридное армирование» и «комплексное армирование». В первом случае широко используемый термин отражает понятие композиционного материала, содержащего два или более различающихся между собой армирующих компонента [259]. Во втором случае (авторский термин) речь идет о формировании армирующего комплекса (рисунок 4), содержащего частицы не только разнородные по своей физико-химической природе, но и по их происхождению в объеме матричного расплава. Таким образом, под комплексно-армированным композиционным материалом предложено понимать разновидность гибридных композиционных материалов, одновременно содержащих армирующие компоненты не только разнородные по своей физико-химической природе, но и по их происхождению в объеме матричного сплава (эндогенное и экзогенное).

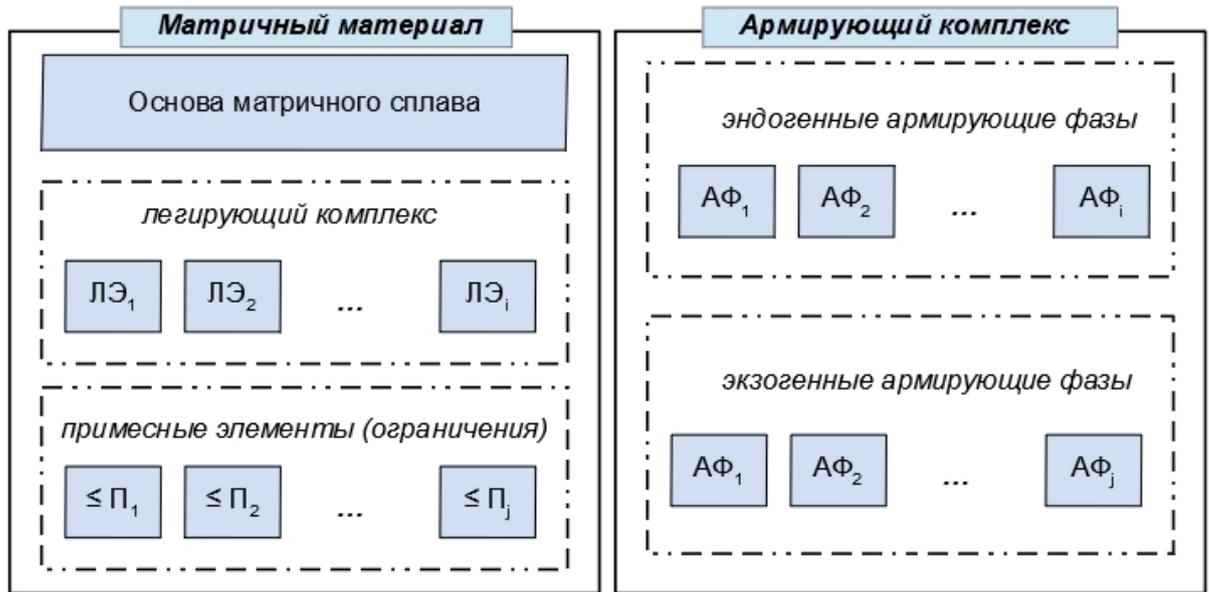


Рисунок 4 – Обобщенная схема структуры литого комплексно-армированного композиционного материала

### 1.5. Особенности формирования структуры литых заготовок из композиционных материалов

Решающую роль в технологических процессах получения литых композиционных материалов с экзогенными армирующими частицами играет обеспечение прочной межфазной связи между компонентами материала [260]. Межфазная связь между материалом матрицы и армирующими частицами формируется в результате комплексных физических и химических взаимодействий. Как правило, попытки управления процессами межфазного взаимодействия в металлургических процессах получения литых композиционных материалов направлены на достижение компромиссов, уравнивающих несколько одновременных и противоречивых требований. С одной стороны, для достижения прочной межфазной связи и эффективного перераспределения нагрузки между матрицей и армирующими компонентами необходимо поддерживать определенный уровень межфазного взаимодействия, а с другой, интенсивное химическое взаимодействие между

ними может приводить к нежелательным последствиям, связанным с процессами деградации армирующей фазы [261].

Критическую роль в образовании межфазной связи играет смачиваемость армирующих частиц металлическим расплавом. На смачиваемость оказывают влияние такие факторы, как электронная структура матричного материала и армирующих компонентов, температура и продолжительность контакта, а также вид атмосферы [262]. Сходство между металлической и ковалентной связью приводит к тому, что металлоподобные карбиды (TiC, ZrC и др.) смачиваются расплавами значительно легче, чем керамические соединения с сильной ионной связью (например, оксид алюминия).

Большинство металлов, включая алюминий, являются реакционно-активными по отношению к распространенным армирующим компонентам. Последствиями межфазных реакций являются химическая деградация армирующего материала, образование хрупких продуктов взаимодействия на поверхностях раздела, а также выделение в матрицу в свободном виде части элементов, первоначально входивших в состав армирующего материала, что может сопровождаться образованием новых нежелательных фаз [263]. Несмотря на то, что умеренное контролируемое взаимодействие способствует улучшению межфазной связи, продолжительные химические реакции между компонентами могут приводить к частичному или полному разрушению армирующего материала.

Во многих случаях межфазные реакции могут лимитироваться результирующей кинетикой по отношению к термическому воздействию при производстве и эксплуатации изделий [264]. Толщина реакционного слоя  $x$  за время  $t$  может быть получена через константу скорости реакции  $k$ :

$$x = k\sqrt{t}, \quad (9)$$

Для описания диффузионного процесса, регулирующего реакцию, обычно используется энергия активации  $Q$ . Поскольку расстояние диффузии, как ожидается, будет показывать зависимость  $\sqrt{Dt}$ , предполагаемая форма зависимости  $k$  от температуры может быть записана как:

$$k = k_0 e^{-\frac{Q}{2RT}}, \quad (10)$$

где  $R$  – универсальная газовая постоянная,  $T$  – температура, К.

Изменение химического состава материала матрицы может существенно влиять на ее реакционную способность по отношению к армирующему материалу. К примеру, в ряде работ подтверждено, что высокая реакционная активность алюминиевого расплава по отношению к карбиду кремния может быть минимизирована за счет легирования кремнием, что предотвращает образование фазы  $Al_4C_3$  [265]. Другим вариантом регулирования степени межфазного взаимодействия компонентов композитов может быть воздействие на армирующий материал. Примером такого подхода может служить предварительное высокотемпературное окисление поверхности частиц SiC [266] или нанесение металлических покрытий на частицы [267].

По данным [268], тип связи между матрицей и армирующей фазой может иметь механическую, физическую и/или химическую природу. В большинстве случаев в экзогенно-армированных композитах фиксируется механическая связь. Если армирующие частицы обладают более низкими значениями коэффициента термического расширения, это облегчает механическое сцепление с матрицей за счет усадки матричного материала при охлаждении отливки. Взаимосвязь между напряжением захвата  $\sigma_s$  и прочностью межфазного сдвига  $\tau_i$ :

$$\tau_i = \mu \sigma_s, \quad (11)$$

где  $\mu$  – коэффициент трения (обычно в диапазоне от 0,1 до 0,6). Чем выше коэффициент термического расширения металлической матрицы, тем больше будет напряжение захвата.

Физическая связь образуется из-за наличия слабых связей, таких как силы Ван-дер-Ваальса, водородных связей или связей из-за вторичных сил. По различным литературным данным, такая связь обладает очень низкой энергией связи, примерно 8–16 кДж/моль. Напротив, при химической связи может быть достигнута чрезмерная энергия связи, достигающая 40–400 кДж/моль и более, что связано с явлением диффузии, которое включает в себя атомный перенос. Диффузионные

и химические реакции являются функциями температуры, и приводят к образованию межфазной зоны определенной толщины. При этом силы связи могут быть высоки при условии, что существует достаточно высокая плотность химических связей через поверхность раздела и отсутствуют хрупкие продукты реакционного взаимодействия. Повышение прочности химических связей может быть достигнуто путем химической обработки армирующих компонентов, нанесением на них металлофильных покрытий и использованием молекулярных связующих агентов.

Критическое значение при формировании заданных механических и эксплуатационных свойств металломатричных композитов имеет состояние границ раздела между компонентами [269]. В частности, характеристики межфазной области оказывают определяющее влияние на распределение напряжений, зарождение и распространение трещин при нагружении и другие аспекты механического поведения композиционных материалов [270]. В простейшем случае межфазная поверхность раздела может быть рассмотрена как плоская статическая граница и представлена в виде модели идеализированного пограничного слоя, состояние которого зависит от базовых кристаллографических параметров и электронной структуры контактирующих фаз. Для реальных композиционных систем такой подход неприменим вследствие ряда факторов, включающих различные отклонения от идеально плоских межфазных геометрий, неоднородность структуры фаз (например, наличие дефектов кристаллов), присутствие продуктов реакционного взаимодействия (таких как оксидные пленки), неоднородность химического состава вследствие сегрегации примесных элементов и др. [271]. Таким образом, поверхности раздела в металломатричных композитах значительно более сложны и в ряде случаев трудно определить, какой структурный фактор или тип связи является преобладающим. Особенно это касается многофазных систем армирования.

Формирование структуры литых металломатричных композитов определяется физико-химическими процессами, протекающими на границах раздела матрицы и армирующей фазы. При совмещении двух разнородных материалов могут протекать процессы взаимодействия, направленные на понижение общей энергии системы. Это количество энергии, представляющее собой работу адгезии  $W_{ad}$ ,

рассматривается как движущая сила образования межфазной поверхности раздела. Образование адгезионных связей обуславливается рядом процессов, которые могут иметь физическую либо химическую природу [272]. Образование физических связей характеризуется электрическим диполь-дипольным взаимодействием, причем такие связи обладают очень низкими значениями энергии связи (менее 40 Дж/моль). Химическое связывание может быть разделено на гомополярное (ковалентное) и гетерополярное [273]. Ковалентное связывание возникает между неполярными атомами; подобные атомы существуют в решетках веществ такого же типа, как кремний или нитрид кремния. Гетерополярное связывание выражается в электростатическом взаимодействии между противоположными зарядами, соседствующими на границе раздела. В отличие от физического связывания, химическое обладает очень высокими энергиями связи, значения которых могут превышать 1 МДж/моль.

Необходимо подчеркнуть, что уровень энергии связи между металлической матрицей и керамической армирующей фазой существенно зависит от химических взаимодействий между компонентами на межфазной границе. Прогнозирование типа и уровня адгезионной связи основывается на ряде фундаментальных представлений. Взаимосвязь между поверхностным натяжением на границе раздела «металлический расплав – армирующая частица» и краевым углом смачивания  $\theta$  может быть выражена через уравнение Юнга-Дюпре [274]:

$$\sigma_{SL} = \sigma_{SV} + \sigma_{LV} \cdot \cos \theta, \quad (12)$$

Энергия, требуемая для отделения капли жидкости от твердого вещества, может быть представлена как энергия образования свободных поверхностей за вычетом межфазной энергии:

$$W_{ad} = \sigma_{SV} + \sigma_{LV} - \sigma_{SL}, \quad (13)$$

Объединение уравнений (2) и (3) дает расчетное выражение для определения работы адгезии  $W_{ad}$  между металлическими расплавами и неметаллическими подложками:

$$W_{ad} = \sigma_{LV}(1 + \cos \theta), \quad (14)$$

Вместе с тем, комплексный анализ процессов структурообразования при получении металломатричных композитов должен предусматривать рассмотрение геометрических соотношений между контактирующими кристаллическими фазами, а также химических и электростатических взаимодействий [275]. Для систем, в которых химический тип взаимодействия не является преобладающим, в ряде случаев достаточно ограничиться рассмотрением одной межфазной границы. При этом предполагается, что при формировании связей будут доминировать электростатические взаимодействия, оценка которых может осуществляться по картине распределения зарядов. Для реакционно-активных систем, в которых преобладает химический тип взаимодействия, межфазные границы содержат различные продукты реакций между матрицей и армирующей фазой, что приводит к образованию межфазного слоя и требует рассмотрения по меньшей мере двух границ раздела. Также следует отметить, что большинство металломатричных композитов содержит армирующие частицы, поверхности которых не являются идеально гладкими или химически однородными. Это может приводить к изменению смачиваемости частиц матричным расплавом за счет присутствия на их поверхности различных примесей и иллюстрирует другую сложность при установлении взаимосвязей межфазных характеристик со структурой композитов, а именно вопрос о чистоте межфазных границ раздела.

Присутствие армирующих частиц в расплаве композита оказывает существенное влияние на процессы затвердевания за счет седиментационных явлений, химического взаимодействия с жидкой матрицей, а также оттеснения либо поглощения частиц движущимся фронтом кристаллизации.

В металлургических процессах получения литых композиционных материалов могут происходить процессы седиментации или флотации частиц армирующей фазы в зависимости от разницы их плотностей с матричным расплавом [276]. В этой связи при получении композитов в производственных условиях в период между прекращением перемешивания и началом затвердевания может происхо-

диль гравитационная сегрегация частиц, которая дополнительно усугубляется возможным образованием агломератов, оседающих в расплаве с более высокой скоростью. Для предотвращения негативных последствий этих явлений необходимо повторное механическое перемешивание расплава перед разливкой.

Последствия гравитационной сегрегации зависят от многих факторов, таких как размеры и содержание армирующих частиц, а также технологические приёмы, используемые при изготовлении композита. Вместе с тем, обогащенные частицами зоны могут образоваться не только при длительной выдержке расплава до заливки, но и при медленном затвердевании отливки в форме [277].

Присутствующие в структуре сплава микрочастицы могут оказывать существенное влияние на процессы кристаллизации. Армирующие частицы выступают, с одной стороны, как термические стопоры вследствие различий в теплофизических свойствах с матрицей, а с другой – как барьеры для диффузии растворенного вещества на границах раздела твердой и жидкой фаз. При кристаллизации композиционного расплава в условиях сравнительно медленного охлаждения, близких к равновесным, частицы армирующей фазы оттесняются растущими дендритами в междендритные области, кристаллизующиеся последними [278]. Захват и оттеснение частиц растущими дендритными кристаллами в комплексе представляют собой сложный феномен, характер которого определяется множеством различных факторов. К настоящему времени разработаны десятки моделей для описания данного феномена, основные из которых систематизированы в работе [279]. Согласно аналитической модели Кима и Рохатжи [280], превышение критической скорости движения фронта кристаллизации будет способствовать захвату частиц, в то время как скорость ниже критической будет приводить к оттеснению частиц дендритными кристаллами и образованию агломератов в междендритных областях. При этом значение критической скорости роста дендритов, необходимое для захвата частиц, уменьшается с увеличением размеров армирующих частиц. Однако в разработанных моделях не принимаются во внимание гидродинамические процессы, происходящие в ванне расплава вблизи армирующих частиц и способные приводить к их миграции в потоках жидкости.

Особое значение с позиций анализа взаимосвязей между микроструктурой и физико-механическим поведением металломатричных композитов имеет разработка надежных количественных методик оценки распределения армирующих частиц. Примерами известных подходов к решению этой проблемы могут служить статистический двумерный анализ распределения кластеров на основе сравнения кривых Лоренца [281], разбиение изучаемой области микрошлифа с построением гистограмм частот распределения частиц [282,283], расчет разницы долей областей, занятых частицами в каждой квадратной ячейке микрофотографии и таковой на исходном изображении [284] и другие. Несмотря на то, что данные методы обеспечивают высокую точность расчетных оценок, их практическое применение во многих случаях затруднено вследствие сложности технической реализации. Это обуславливает актуальность дальнейшего развития методик оценки равномерности распределения частиц в структуре литых композиционных материалов, адаптируемых к промышленным условиям.

## **1.6. Выводы и постановка задач исследования**

Разработка новых композиционных материалов на протяжении последних десятилетий в основном ведется последовательным путем проб и ошибок на основе интуиции исследователей и накопленного опыта, при этом, как правило, без системного научного анализа. Проектирование новых составов традиционно базировалось преимущественно на экспериментальном поиске, осуществляемом либо путем последовательного линейного перебора ограниченного набора компонентов и диапазона их концентраций, либо с использованием методов математического планирования многофакторных экспериментов. Появление многокомпонентных материалов привело к резкому увеличению возможных комбинаций, поиск рациональных составов среди которых стал весьма трудоемким и дорогостоящим.

Несмотря на значительный объем накопленных к настоящему времени научных и экспериментальных данных в области получения литых композицион-

ных материалов, общий уровень их производства и потребления, особенно в Российской Федерации, сдерживается из-за отсутствия методологии их синтеза и соответствующих практических рекомендаций, позволяющих обоснованно выбирать матричные материалы и армирующие компоненты, а также целенаправленно регулировать необходимую степень межфазного взаимодействия между ними для формирования заданной структуры с учетом литейно-металлургических факторов в процессе приготовления литых композиционных материалов в реальных производственных условиях.

Проведенный анализ позволил прийти к выводу о необходимости разделения эндогенных армирующих фаз в литых композиционных материалах в зависимости от их механизма их образования (рисунок 5). В частности, принципы формирования армирующих фаз в технологиях эндогенного армирования могут быть разделены на реакционные и кристаллизационные. При реакционном формировании армирующие фазы образуются в результате химических реакций прекурсоров между собой или с матричным расплавом. Кристаллизационное формирование армирующих частиц в матричном сплаве возможно в ограниченном числе систем и происходит в виде выделения первичных частиц при кристаллизации расплава, что приводит к получению структуры композиционного типа. В реакционном подходе объемной долей и дисперсностью синтезируемых армирующих фаз можно управлять за счет варьирования соотношений прекурсоров и температурно-временных параметров получения композита, при этом возможно формирование как интерметаллидных (например,  $\text{Al}_3\text{Ti}$ ,  $\text{Al}_3\text{Zr}$ ), так и керамических армирующих частиц ( $\text{TiC}$ ,  $\text{TiB}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и др.). Вместе с тем, в таких процессах трудно обеспечить высокую объемную долю частиц, образующиеся частицы склонны к кластеризации, а побочные продукты взаимодействия могут загрязнять расплав, что снижает качество получаемых композитов. В кристаллизационных процессах формирования армирующих фаз тип и количество образующихся частиц контролируются температурно-концентрационными условиями получения литых композиционных материалов, результаты взаимодействия с достаточной точностью прогнозируются по фазовым диаграммам, частицы равномерно распределены в

объеме матрицы и отсутствуют загрязнения в виде побочных продуктов реакций. Однако в данном подходе возможно получение только интерметаллических армирующих соединений, выбор составов материалов ограничен, а формирующиеся фазы кристаллизационного происхождения могут расти до сравнительно крупных размеров.



Рисунок 5 – Схема к классификации литых композиционных материалов по происхождению эндогенных армирующих фаз

Таким образом, к основным преимуществам реакционного подхода следует отнести более широкие возможности для выбора частиц и контроля их структурно-морфологических параметров, а кристаллизационный подход более предпочтителен с позиций более точного управления объемной долей образующихся частиц. Следует отметить, что сочетание двух обозначенных подходов в одном материале может сопровождаться взаимодополняющими эффектами, что позволит более целенаправленно управлять структурой и свойствами получаемых литых композиционных материалов. Ранее в литературе не сообщалось о создании ги-

бридных композитов, содержащих одновременно эндогенные армирующие фазы реакционного и кристаллизационного происхождения.

Цель работы заключается в создании нового класса литых комплексно-армированных алюмоматричных композиционных материалов с управляемой структурой и прогнозируемыми свойствами для отливок ответственного назначения на основе разработки физико-химических основ и технологических принципов их получения в условиях литейно-металлургических технологий экзогенного и эндогенного армирования.

Для достижения поставленной цели необходимо решить следующие основные задачи:

1. Разработать методологические принципы выбора легирующих элементов и армирующих фаз при синтезе литых комплексно-армированных алюмоматричных композиционных материалов для отливок ответственного назначения.

2. Выявить физико-химические закономерности взаимодействия армирующих компонентов с матричными расплавами в условиях литейно-металлургических процессов получения комплексно-армированных алюмоматричных композиционных материалов.

3. Обосновать технологические принципы создания литых комплексно-армированных композиционных материалов с учетом физико-химической природы и характера взаимодействия матричных сплавов с компонентами легирующего и армирующего комплексов.

4. Выявить механизмы и причины формирования дефектов литой структуры алюмоматричных композиционных материалов.

5. Разработать научные основы и технологические принципы переработки и рециклинга литых композиционных материалов.

6. Разработать технологические рекомендации по изготовлению отливок ответственного назначения с использованием литых композиционных материалов на промышленных предприятиях, провести оценку экономической эффективности и экологической безопасности внедрения разрабатываемых материалов.

Обобщенная структура исследования приведена на рисунке 6.



Рисунок 6 – Обобщенная структура исследований в рамках диссертационной работы

## **ГЛАВА 2. Методология проектирования литых композиционных материалов и научные принципы выбора компонентов армирующего комплекса**

### **2.1. Система проектирования литых композиционных материалов**

Несмотря на то, что проектирование новых компонентных составов литых композиционных материалов целесообразно осуществлять под конкретные области применения с учетом заданных условий их эксплуатации, такой подход сопряжен с серьезными трудностями, возникающими вследствие многовариантности возможных комбинаций компонентов. К примеру, матрица может быть выбрана из широкого спектра промышленно применяемых сплавов или создана специально путем разработки новых систем легирующего комплекса; армирующие компоненты могут иметь различную физико-химическую природу, разные морфологические характеристики, фракционный состав и др. Из этого следует практически неограниченное число возможных сочетаний легирующих и армирующих компонентов в литых композиционных материалах.

Поиск потенциальных компонентов при разработке литых композиционных материалов в значительной степени ограничивается возможностями экспериментального метода «проб и ошибок» [285]. Традиционный эмпирический метод подбора компонентов и составов не соответствует постоянно возрастающим требованиям к срокам и качеству их разработки. Так, поиск подходящих комбинаций матрицы и наполнителя только по одному типу армирующей фазы или матричного сплава повлечет за собой необходимость получения и исследования сотен тысяч составов композитов, что делает его практически неосуществимым. Преодоление этих ограничений требует использования компьютерных методов и разработки соответствующих программных средств для их реализации, что позволит значительно сократить объемы экспериментальных исследований, необходимых для создания новых литых композиционных материалов.

Несмотря на значительный прогресс ведущих зарубежных научных коллективов в области создания литых композиционных материалов, достигнутые в этом

направлении положительные результаты в определяющей степени основаны на интуитивно-эмпирическом подходе к выбору матричных материалов и армирующих компонентов, в то время как универсальные методологические принципы проектирования (синтеза) литых композиционных материалов, обеспечивающие достижение заданного уровня и комплекса свойств с учетом условий эксплуатации изделий, до настоящего времени отсутствуют. В этой связи проблема поиска оптимальных компонентных составов и концентрационных интервалов армирования литых композиционных материалов, а также отбора при необходимости подходящих легирующих элементов (основных и вспомогательных) для матричного сплава сопряжена с большими затратами времени и материальных ресурсов.

Очевидно, что в рамках системного научно-методологического подхода к проектированию литых композиционных материалов необходимо разработать и обосновать критерии выбора матричных сплавов и армирующих компонентов, что позволит создавать материалы с заданными свойствами для различных условий эксплуатации. Для эффективного и экономичного решения задачи проектирования литых композиционных материалов в системах типа М – ЛЭ – АФ (где М – матрица, ЛЭ – легирующий элемент, АФ – армирующая фаза) реализован новый комплексный многокритериальный подход, базирующийся на применении фундаментальных принципов синтеза сплавов с последующей экспериментальной верификацией отобранных компонентов на основе планирования экспериментов по получению опытных образцов литых композиционных материалов различных составов для вывода функциональных зависимостей вида

$$Y = f(x_1, x_2, \dots, x_n; X_1, X_2, \dots, X_m), \quad (15)$$

где  $Y$  – исследуемое свойство,  $(x_1, x_2, \dots, x_n)$  – содержание легирующих элементов,  $(X_1, X_2, \dots, X_m)$  – содержание армирующих компонентов.

Концепция проектирования составов литых металломатричных композиционных материалов, использованная при критериальном выборе компонентов, основана на применении метода системного анализа [286]. Под термином «проектирование» подразумевается создание нового композиционного материала, имею-

щего требуемое сочетание физико-механических и эксплуатационных свойств. В общем виде предложенная постадийная система проектирования литых композиционных материалов и выбора их компонентов представлена на рисунке 7.

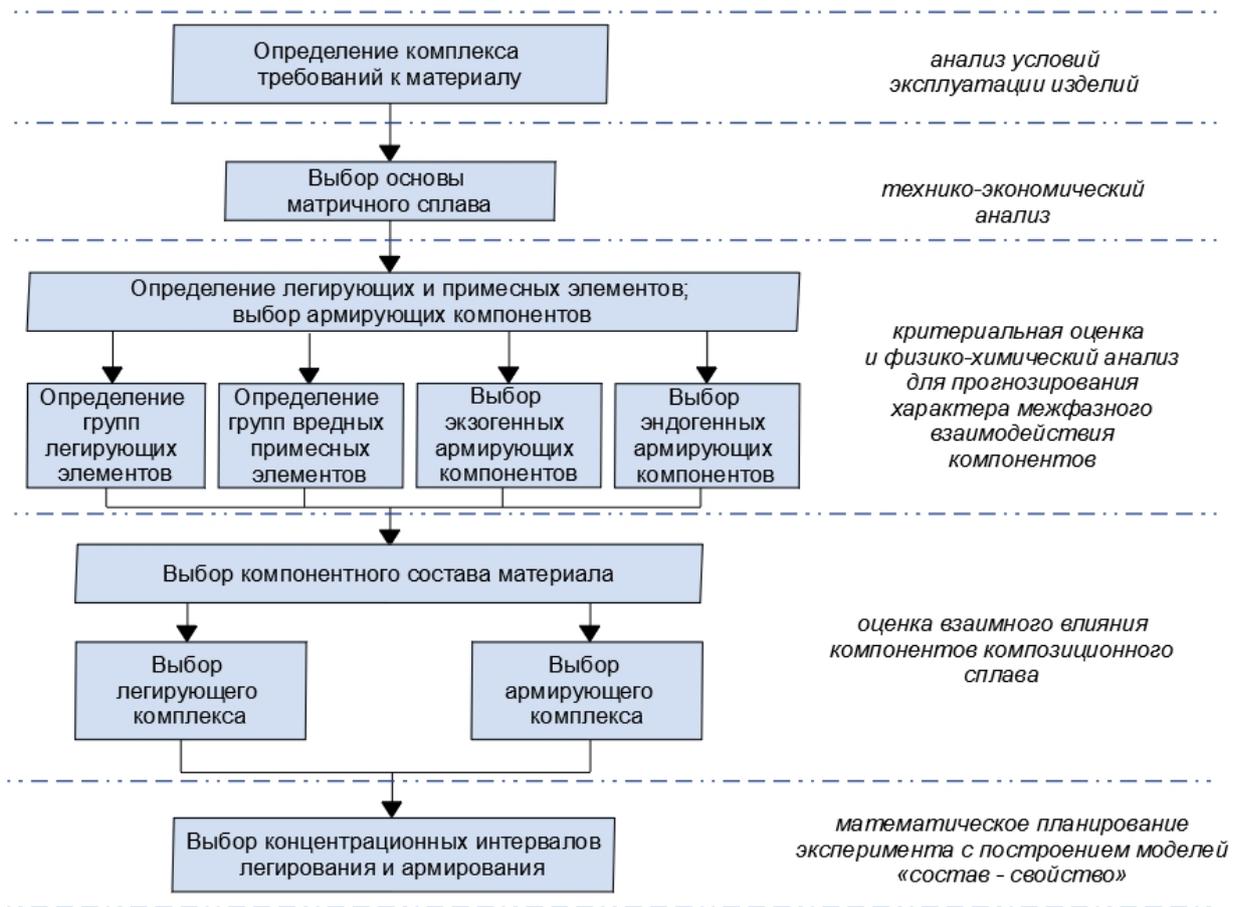


Рисунок 7 – Система проектирования литых композиционных материалов на основе критериального выбора матрицы и компонентов легирующего и армирующего комплексов

На начальном этапе проектирования проводится анализ условий эксплуатации изделий из создаваемого материала, по результатам которого формулируются основные требования к нему. Обоснованный подбор новых материалов для деталей трибосопряжений возможен только в том случае, если проведена оценка конструктивных и триботехнических характеристик узла трения и условий его работы. Анализ современных представлений о процессах трения и изнашивания по данным фундаментальных работ А.М. Бочвара, М.М. Хрущова, А.К. Зайцева,

Н.А. Буше, А.В. Чичинадзе, В.В. Копытько, Л.М. Рыбаковой, Б.М. Асташкевича и других ученых позволяет систематизировать основные требования, предъявляемые к материалам триботехнического назначения (таблица 4).

Таблица 4 – Основные требования к материалам триботехнического назначения

Категории свойств		Описание требований	
		Антифрикционные материалы	Фрикционные материалы
<i>физические</i>	температура эксплуатации; теплопроводность; коэффициент термического расширения; теплоемкость	обеспечение заданных показателей теплоотвода из зоны трибоконтакта и терморазмерной стабильности деталей трибопары; обеспечение минимальных изменений геометрических размеров деталей в процессе эксплуатации	
<i>физико-химические</i>	смачиваемость смазкой; коррозионная стойкость; влагостойкость	обеспечение хорошей смачиваемости смазкой, способность удерживать смазку в заданном диапазоне нагрузок и скоростей скольжения	обеспечение влаго- и маслостойкости для поддержания стабильно высоких значений коэффициента трения независимо от состояния и загрязнения сопряженных поверхностей
<i>технологические</i>	жидкотекучесть; усадка; горячеломкость; обрабатываемость давлением и резанием	обеспечение возможности изготовления изделий требуемого качества наиболее экономичным способом	
<i>механические</i>	статическая и динамическая прочность; твердость; ударная вязкость	обеспечение заданных показателей прочностных свойств и твердости при нормальных и повышенных температурах трения; обеспечение заданных показателей ударной вязкости в случае ударной нагрузки	

<i>трибологические</i>	коэффициент трения; интенсивность изнашивания; несущая способность; прирабатываемость; задиростойкость	обеспечение минимальных значений коэффициента трения с материалом контр-тела, максимальных значений износостойкости и несущей способности, задиростойкости, хорошая и быстрая прирабатываемость к поверхности контр-тела, способность образовывать устойчивый пограничный слой смазки и быстро восстанавливать его в случае повреждения	обеспечение стабильно высоких значений коэффициента сухого трения во всем рабочем диапазоне температур (фрикционная термостойкость), максимальные значения износостойкости, высокая устойчивость к задирам и схватыванию в холодном и нагретом состояниях, хорошая и быстрая прирабатываемость
------------------------	---	---	--

Анализ показывает, что различные механизмы износа (абразивный, гидроабразивный, эрозионный и др.), реализуемые в трибосопряжениях, в большинстве случаев требуют различных подходов к выбору или разработке материалов для изготовления деталей узлов трения [287]. В частности, для материалов антифрикционного назначения критическими являются такие параметры как скорость скольжения при работе трибопары, удельная нагрузка на деталь, присутствие и форма смазки, интенсивность теплоотвода из зоны фрикционного контакта и др. Условия работы изделий фрикционного назначения предполагают значительные термоциклические нагрузки вследствие сухого трения в широком диапазоне скоростей скольжения. Как следует из таблицы 4, при выборе материалов для ответственных деталей узлов трения необходимо учитывать такие свойства, как теплопроводность, коэффициент термического расширения, теплоемкость, прочность, твердость, коэффициент трения, износостойкость и др. В этой связи при критериальном выборе компонентов литых композиционных материалов целесообразно учитывать прогнозные оценки значений этих свойств, которые могут быть сделаны на основе соответствующих математических моделей.

## 2.2. Выбор основы матричного сплава и групп легирующих и примесных элементов

При выборе металла-основы и легирующих элементов матричного сплава целесообразно адаптировать основные принципы системы синтеза сплавов, заложенные Б.Б. Гуляевым [288] и получившие развитие в исследованиях В.А. Кечина [289], А.А. Ганеева [290], В.М. Колокольцева [291] и других ученых. Выбор основы матричного сплава для литых композиционных материалов осуществляется по данным анализа практического опыта использования материалов с учетом технико-экономических показателей (стоимость, технологичность и др.). В качестве основы для создания литых композиционных материалов потенциально могут быть использованы чистые металлы и сплавы на их основе, при этом возможно не только применение марочных сплавов со стандартным химическим составом, но и в некоторых случаях разработка специальных составов матричных сплавов, учитывающих характер межфазного взаимодействия основы сплава с армирующими компонентами. Вместе с тем, с учетом необходимости обеспечения хорошей смачиваемости частиц и необходимого уровня прочности в качестве матрицы при получении композиционных материалов металлургическими методами чистые металлы на практике не применяются.

Выбор металлов-основ матричных сплавов для изготовления литых композиционных материалов осуществляли путем последовательного логического отсеивания элементов Периодической системы Д.И. Менделеева по выбранным критериям оценки с учетом соответствующих ограничений (таблица 5). Для получения литых композиционных материалов жидкофазными методами по ряду технологических причин (высокие энергетические затраты, деградация большинства армирующих частиц за счет активизации высокотемпературного химического взаимодействия и т.п.) нецелесообразно использование в качестве основы матричного сплава металлов, имеющих значения температур плавления выше 1000°C. Для обеспечения смачиваемости вводимых экзогенных армирующих компонентов необходимо учитывать поверхностное натяжение расплава матрицы.

При выборе основы матричного сплава с позиций технологичности при жидкофазном получении композитов верхний допустимый предел поверхностного натяжения принят равным  $1000 \text{ мН}\cdot\text{м}^{-1}$  (рисунок 8).

Таблица 5 – Выбор металла-основы матричного сплава для литых композиционных материалов (на примере изделий триботехнического назначения)

Категория требований	Обоснование выбранных ограничений	Элементы, отвечающие установленному ограничению
Элементы Периодической системы	_____	Все элементы
Металлы Периодической системы	Основой сплава могут быть только металлы	От Li до Lr (всего 94)
Металлы Периодической системы за исключением радиоактивных, редкоземельных, благородных и токсичных	Обусловлено особенностью производства и эксплуатации изделий триботехнического назначения	Li, Na, Mg, Al, K, Ti, Y, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ca, Pb, Zr, Nb, Mo, Ta, Ru, Rh, Cd, In, Sn, Cs, Hf, W, Re, Os, Ir
Температура плавления $\leq 1000^\circ\text{C}$	Обусловлено требованиями технологичности при жидкофазном получении литых композиционных материалов	Li, Na, Mg, Al, K, Fe, Zn, Ca, Pb, Cd, In, Sn, Cs
Поверхностное натяжение $\leq 1000 \text{ мН}\cdot\text{м}^{-1}$		

Твердость НВ $\geq 100$ Предел прочности при растяжении ( $\sigma_B$ ) $\geq 100$ МПа	Обусловлено конструктивной прочностью и несущей способностью материалов в условиях эксплуатации	Mg, Al, Zn, Cd, Ca
Относительное удлинение ( $\delta$ ) $\geq 5\%$	Обусловлено необходимостью выполнения принципа Шарпи для триботехнических материалов (твердые частицы в пластичной матрице)	Al, Zn, Mg

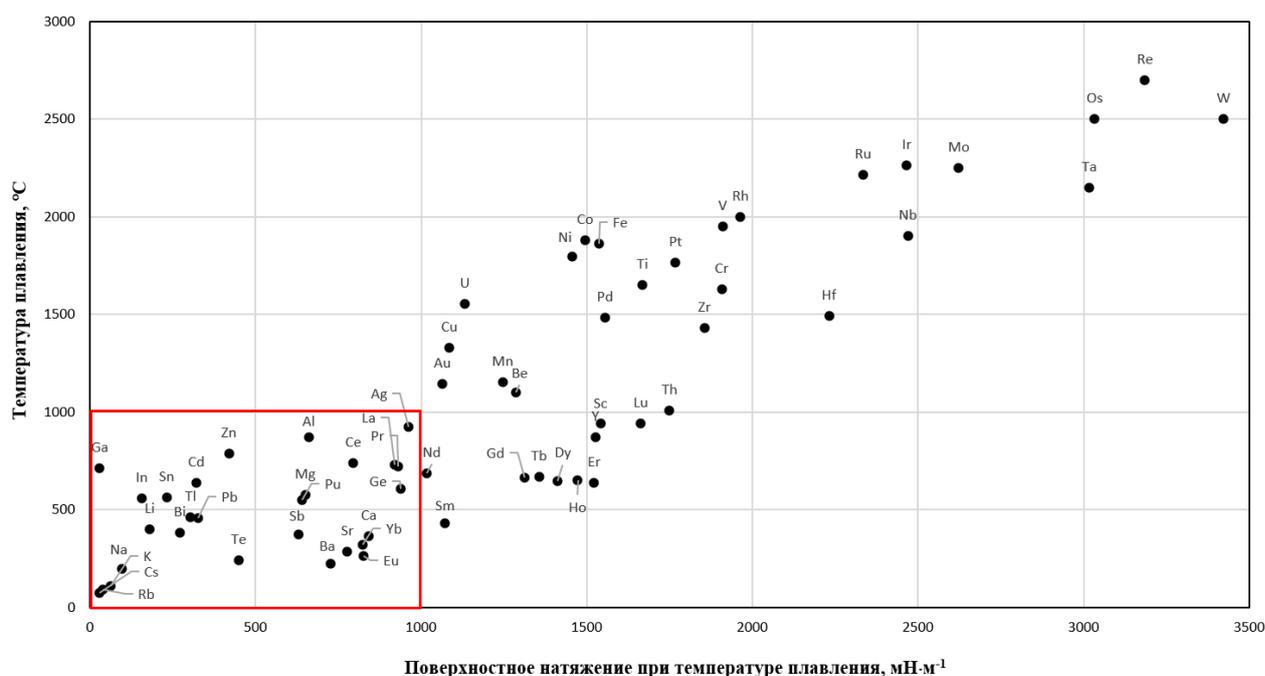


Рисунок 8 – Диаграмма для выбора основы матричного сплава по температуре плавления и поверхностному натяжению

Значения поверхностного натяжения металлов взяты по данным фундаментального обзора [292]. Представляется, что литые композиционные материалы с экзогенными фазами и матрицей на основе металлов, выходящих за указанный выше диапазон значений температур плавления и поверхностного натяжения, не-

целесообразно получать литейно-металлургическими методами. Это подтверждается и накопленным опытом работы с металломатричными композитами на основе меди, железа и тугоплавких металлов, содержащих в качестве армирующей фазы экзогенные керамические частицы; такие материалы получают, как правило, твердофазными методами. Таким образом, после отсеивания по этому критерию для последующего рассмотрения оставлено 13 элементов, восемь из которых затем были исключены по несоответствию требованиям по конструктивной прочности и несущей способности, а еще два – по относительному удлинению (пластичности). Для сравнения распространенные основы триботехнических (антифрикционных) сплавов и условия их применения приведены в таблице 6.

Таблица 6 – Распространенные основы триботехнических (антифрикционных) сплавов и условия их применения

Основа сплава	Условия применения сплавов в триботехнических приложениях
Al	Широкий спектр изделий в большом диапазоне нагружения
Zn	Узлы, работающие при температурах до 80 С и небольших скоростях до 1 м/с, удельных давлениях до 200 кг/см <sup>2</sup>
Cu	Значительные нагрузки (до 15 МПа) и средние скорости скольжения (до 10 м/с)
Sn	Высокоскоростное трение в условиях обильной смазки и хорошего теплоотвода при скоростях скольжения до 15 м/с и удельных давлениях до 12 МПа

Исходя из предложенных критериев, в качестве основы матричного сплава для композитов триботехнического назначения предложено рассматривать Al, Zn и Mg. Использование алюминия является предпочтительным в жидкофазных технологических процессах получения литых композиционных материалов, поскольку широкое разнообразие интерметаллических соединений, образующихся при взаимодействии алюминия с другими металлами (в первую очередь, с переход-

ными), позволяет реализовать принцип комплексного армирования и за счет этого обеспечить смачивание и усвоение экзогенных частиц. Кроме того, сплавы на алюминиевой основе обладают хорошей несущей способностью и прирабатываемостью, высокой теплопроводностью и более низкой стоимостью в сравнении с бронзами и баббитами. По структурному признаку алюминиевые сплавы триботехнического разделяют на две группы: к I группе относятся сплавы, пластичная основа которых содержит включения твердых структурных составляющих ( $\text{Al}_3\text{Ni}$ ,  $\text{CuAl}_2$ ,  $\text{AlSb}$  и др.). Во II группу входят сплавы, в структуре которых наряду с твердыми составляющими присутствуют мягкие включения ( $\text{Sn}$ ,  $\text{Pb}$ ,  $\text{Bi}$  и др.). В то же время, стандартные антифрикционные алюминиевые сплавы имеют ряд недостатков, обусловленных низкими показателями задиростойкости, твердости и жесткости, что ограничивает их применение в ряде областей. Для преодоления обозначенных ограничений перспективным подходом может служить практическая реализация принципов армированной гетерофазной структуры, лежащих в основе проектирования литых композиционных материалов.

Подбор соответствующего состава матричного сплава по содержанию легирующих элементов позволяет регулировать интенсивность химического взаимодействия компонентов как на этапе получения литых композиционных материалов, когда требуется хорошее смачивание армирующих частиц матричным расплавом для формирования прочных адгезионных связей, так и в условиях эксплуатации изделий, когда необходимо исключить или минимизировать возможную деградацию армирующей фазы в результате диффузии, растворения, охрупчивания и других процессов.

Показано [293], что лучшая смачиваемость экзогенных армирующих частиц наблюдается при использовании сплавов системы Al-Si с составом, близким к эвтектическому. Сделано предположение, что кремний может частично сегрегировать на межфазные границы и формировать сильную химическую связь с поверхностью твердых частиц, что и обуславливает его положительное влияние на улучшение смачиваемости. В работе [294] отмечено, что смачивание экзогенных керамических частиц алюминиевым расплавом может быть улучшено путем до-

бавления элементов, имеющих высокое сродство к кислороду, к примеру, металлов I и II групп Периодической системы. Экспериментальные данные показывают, что среди прочих легирующих элементов в алюминиевых сплавах магний оказывает наибольшее влияние на повышение степени усвоения экзогенных армирующих частиц и улучшение равномерности их распределения в получаемых литых композиционных материалах. Добавление магния в алюминиевый расплав улучшает смачиваемость частиц благодаря меньшему поверхностному натяжению магния ( $560 \text{ мДж/м}^2$ ) в сравнении с алюминием ( $860 \text{ мДж/м}^2$ ). Отмечается, что при добавлении 1 масс.% Mg поверхностная энергия алюминиевого расплава снижается до  $650 \text{ мДж/м}^2$ . Кроме того, магний связывает кислород, присутствующий на поверхности вводимых частиц, повышая поверхностную энергию дисперсной экзогенной фазы. Таким образом, предпочтение при выборе легирующих элементов для матричных сплавов при использовании алюминия в качестве основы следует отдавать кремнию и магнию.

Вместе с тем, вопрос выбора легирующих элементов для матрицы при получении литых металломатричных композитов имеет комплексный характер. Поскольку ведущая роль в упрочнении металлической основы в металломатричных композитах отводится армирующим частицам, к основным легирующим элементам могут быть отнесены только элементы, заметно увеличивающие работу адгезии  $W_a$  на межфазных границах раздела «матрица – частица». Вспомогательными легирующими элементами можно считать все элементы, обеспечивающие дополнительное упрочнение матрицы по растворному механизму либо за счет выделения преципитатов, но при условии, что добавление таких элементов не снижает существенно работу адгезии и, как следствие, не ухудшает качество межфазных связей. Таким образом, вопрос о выборе систем легирования для металломатричных композитов при заданном наборе армирующих компонентов имеет приоритетное значение при проектировании экзогенно-армированных композитов и сводится к оценке изменения работы адгезии в системе «матричный металл – керамическая фаза» при добавлении легирующего элемента. В частности, применительно к системе Al-SiC известны оценочные данные о повышении начальной ра-

боты адгезии при легировании алюминия (в порядке уменьшения эффективности) La, Mn, Si, Mg, Ti, Zn, Cu, Ni, в то время как примесь железа приводит к обратному эффекту [295]. Для системы Al-B<sub>4</sub>C подтверждено улучшение адгезии при легировании матрицы титаном [296]. Помимо прочего, при оценке роли легирующих элементов следует учитывать, что влияние одного и того же элемента может проявляться по-разному в зависимости от его содержания в матричном сплаве. Развитие изложенных подходов к выбору легирующих элементов может быть сопряжено с разработкой надежных расчетных моделей для оценки работы адгезии металлических расплавов к твердым поверхностям на основе первопринципных данных.

Экспериментальные термодинамические исследования многокомпонентных систем требуют большого числа измерений и сопряжены со значительными затратами ресурсов. Из-за высокой сложности, трудоёмкости и недостаточной точности измерений в высокотемпературных экспериментах приводимые в литературе результаты различных научных групп по оценке термодинамических характеристик металлических расплавов имеют, как правило, значительные расхождения [297-299]. Поэтому разработка теоретических моделей для прогнозирования термодинамического поведения многокомпонентных расплавов может рассматриваться как достаточно эффективный подход к определению их термодинамических характеристик. Несмотря на очевидную приближенность таких моделей и реализующих их методик, их применение может приводить к получению полезных результатов при оценке термодинамических параметров сложных систем, в том числе сформировать теоретические предпосылки для управления процессами межфазного взаимодействия в жидкофазных технологиях получения металломатричных композиционных материалов.

Для прогнозирования термодинамических свойств многокомпонентных систем было разработано множество теоретических, эмпирических и полуэмпирических моделей, каждая из которых имеет свои преимущества и ограничения. В частности, в начале 1990-х гг. Динг с сотр. предложил модель для прогнозирования параметров взаимодействия и коэффициентов активности компонентов в раз-

бавленных растворах путем объединения известной модели А.Р. Миеды и геометрической модели [300]. Последующее развитие данных подходов шло путем объединения модели Чжоу с моделью Миеды [301], добавления расширенной модели Туа [302], включения избыточной энтропии и др. Несмотря на многообразие существующих решений, актуальной задачей остается поиск универсальных моделей, позволяющих выполнять оценочные расчеты с надежными результатами для прогнозирования термодинамических свойств многокомпонентных металлургических систем. Подбор и верификация таких моделей имеют большое методическое значение для решения различных научно-исследовательских задач и практическое значение для ряда инженерных приложений.

В качестве объекта термодинамических расчетов для примера выбрана тройная система Al-Si-X (где X = Si, Cu, Mg, Zn, Mn, Ni, Ti, Fe), являющаяся базовой для алюмоматричных композиционных материалов Al-SiC. С кинетической точки зрения взаимодействие карбида кремния с алюминиевым расплавом включает частичное растворение SiC в жидком алюминии, диффузию ионов кремния и углерода с поверхности раздела вглубь матричного расплава и выделение фазы карбида алюминия с увеличением активности углерода в алюминиевом расплаве [303-306]. Вместе с тем, растворимость углерода в нелегированном алюминии крайне мала даже при высоких перегревах расплава, поэтому модель жидкого раствора тройной системы Al-Si-C и четверной системы Al-Si-C-X (где X – легирующий элемент) для расчетных задач можно аппроксимировать бинарной системой Al-Si и тройной системой Al-Si-X. Целесообразность и обоснованность такой аппроксимации была многократно подтверждена в расчетных работах Т. Фана с соотр., в частности, в основополагающей работе [307].

Большинство систем в металлургии далеки от идеальных, поэтому для описания термодинамических параметров расплавов понятие концентрации заменяют понятием активности. Активность компонентов является важным фактором при определении термодинамической стабильности экзогенных армирующих частиц в матричном алюминиевом расплаве. Термодинамическая активность  $i$ -го компо-

нента в расплаве может быть выражена следующим образом (безразмерная величина при выражении концентрации через молярную долю):

$$a_i = x_i \cdot \gamma_i \quad (16)$$

где  $x_i$  – молярная доля  $i$ -го компонента в расплаве,  $\gamma_i$  – коэффициент активности.

Для определения коэффициентов активности в настоящей работе использован модифицированный метод расчета, изначально представленный Уилсоном в работе [308]:

$$\ln \gamma_i = -\ln \left( 1 - \sum_j x_j A_{j/i} \right) + 1 - \sum_j \left( \frac{x_j (1 - A_{i/j})}{1 - \sum_k x_k A_{k/j}} \right) \quad (17)$$

где  $A_{ij}$  и  $A_{ji}$  – регулируемые параметры Уилсона (безразмерные).

Использование уравнения Уилсона позволяет оценивать активность компонентов в тройных системах и в системах более высокого порядка, при этом расчет ведется на основе регулируемых параметров, полученных для двойных систем.

В случае расчета бинарной системы  $i$ - $j$  уравнение (17) записывается следующим образом:

$$\ln \gamma_i = 1 - \ln(1 - x_j A_{j/i}) - \frac{x_i}{1 - x_j A_{j/i}} - \frac{x_j (1 - A_{i/j})}{1 - x_i A_{i/j}} \quad (18)$$

Для тройной системы  $i$ - $j$ - $k$  можно записать:

$$\ln \gamma_i = 1 - \ln(1 - x_j A_{j/i} - x_k A_{k/i}) - \frac{x_i}{1 - x_j A_{j/i} - x_k A_{k/i}} - \frac{x_j (1 - A_{i/j})}{1 - x_i A_{i/j} - x_k A_{k/j}} - \frac{x_k (1 - A_{i/k})}{1 - x_i A_{i/k} - x_j A_{j/k}} \quad (19)$$

Таким образом, для нахождения коэффициентов активности компонентов системы Al-X необходимо знать значения регулируемых параметров  $A_{ij}$  и  $A_{ji}$ , где  $i$  – Al,  $j$  – легирующий элемент X; кроме того, необходимо задать молярные доли  $x_i$  и  $x_j$  этих веществ. Для расчета тройной системы Al-Si-X, помимо  $i$  и  $j$ , добавляется компонент  $k$ , соответствующий легирующему элементу X.

Парные регулируемые параметры  $A_{ij}$  и  $A_{ji}$  могут быть рассчитаны в приближении бинарных бесконечно разбавленных растворов [309]:

$$\ln \gamma_i^{x_i \rightarrow 0} = -\ln(1 - A_{j/i}) + A_{i/j}, \quad (20)$$

$$\ln \gamma_j^{x_j \rightarrow 0} = -\ln(1 - A_{i/j}) + A_{j/i} \quad (21)$$

Согласно [310], регулируемый параметр  $A_{ij}$  может быть выражен через  $A_{ji}$  из уравнения (21) следующим образом:

$$A_{i/j} = \exp(1 - A_{j/i} - \ln \gamma_j^{x_j \rightarrow 0}) \quad (22)$$

Несмотря на то, что значения  $\ln \gamma_i^{x_i \rightarrow 0}$  и  $\ln \gamma_j^{x_j \rightarrow 0}$  могут быть получены из экспериментальных данных, с учетом ограниченной доступности последних более предпочтительным для рассматриваемых условий представляется их определение расчетным путем. В работах Т. Фана с сотр. [311-313] уравнение Уилсона в сочетании с расширенной моделью Миедемы [314] использовано для разработки новой методики прогнозирования термодинамической активности компонентов в сложном металлическом расплаве, позволяющей выполнять непосредственные вычисления регулируемых параметров. В этой связи значения регулируемых параметров при температуре 800 °С для рассматриваемых в настоящей работе легирующих элементов взяты по данным Т. Фана.

Расчет уравнений (18) и (19) автоматизирован в программном пакете Microsoft Excel [315], при этом задание системы осуществляется путем изменения значения молярной массы легирующего элемента. К примеру, для двойной системы расчет реализуется при помощи двух таблиц. Первая таблица (рисунок 9, а) состоит из вводимых параметров: молярная масса компонента, регулируемые параметры  $A_{i/j}$  и  $A_{j/i}$ . Данная таблица является интерактивной и исходные данные изменяются автоматически в зависимости от выбранной молярной массы за счет функции «ЕСЛИ». Таблица на рисунке 9 (в) является основной, поскольку именно в ней происходят все вычисления и выводятся их результаты. Данная таблица рассчитывает количество веществ на 100 г сплава с различным процентным соотношением, а также их общее количество, находит молярные доли матрицы и легирующего элемента и вычисляет значение коэффициента активности по уравне-

нию Уилсона. Пример расчетной таблицы для тройной системы Al-Si-X приведен на рисунке 9, б.

	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L
1	<b>КОЭФФИЦИЕНТ АКТИВНОСТИ ДВОЙНОЙ СИСТЕМЫ Al-X</b>											
2	Вводимые параметры			Mg	Cu	Mn	Zn	Ti	Fe	Ni	La	Si
3	Молярная масса La	138,9054	Al/X	0,9555	-2,1763	-5,9026	0,0226	-8,7312	-3,1797	-7,0026	-8,5152	0,9883
4	Регулируемый параметр Al/La	-8,5152	X/Al	-3,7824	-1,3455	-4,4279	0,1608	-8,6617	-2,3570	-5,4411	-14,5021	-5,3041
5	Регулируемый параметр La/Al	-14,5021	M	24,3040	63,5460	54,9380	65,3800	47,8670	55,8450	58,6934	138,9054	28,0855
6	<i>Для автоматического расчета в ячейке B3 нужно выбрать молярную массу необходимого компонента</i>											

*a*

	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K
1	<b>КОЭФФИЦИЕНТ АКТИВНОСТИ ТРОЙНОЙ СИСТЕМЫ Al-Si-X</b>										
2	Вводимые параметры			Mg	Cu	Mn	Zn	Ti	Fe	Ni	La
3	Молярная масса La	138,9054	Al/X	0,9555	-2,1763	-5,9026	0,0226	-8,7312	-3,1797	-7,0026	-8,5152
4	Регулируемый параметр Al/La	-8,5152	X/Al	-3,7824	-1,3455	-4,4279	0,1608	-8,6617	-2,3570	-5,4411	-14,5021
5	Регулируемый параметр Al/Si	0,9883	Si/X	-1,7964	-2,7409	-9,4600	0,8494	-15,7712	-5,6191	-7,6051	-13,6112
6	Регулируемый параметр La/Al	-14,5021	X/Si	-2,4801	-1,9593	-7,9292	-2,1908	-17,1152	-4,6952	-6,2041	-24,2392
7	Регулируемый параметр La/Si	-24,2392	M	24,3040	63,5460	54,9380	65,3800	47,8670	55,8450	58,6934	138,9054
8	Регулируемый параметр Si/Al	-5,3041	<i>Для автоматического расчета в ячейке B3 нужно выбрать молярную массу необходимого компонента, а также в ячейках C11:C12 задать массовый процент для каждого элемента</i>								
9	Регулируемый параметр Si/La	-13,6112									
10		Массовый процент	Количество вещества на 100 г	Общее кол-во	Молярная доля	Составляющие уравнения Уилсона				Ln активности	Коэффициент активности
11											
12											
13	Al	90	3,3356		0,9397						
14	Si	5	0,1780	3,5496	0,0502	0,654227371	0,665004637	0,001850572	0,009963455	-0,022591293	0,977661979
15	La	5	0,0360		0,0101						

*б*

	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L
1	Al	La	Количество вещества Al на 100г сплава	Количество вещества X на 100г сплава	Общее кол-во	Молярная доля Al	Молярная доля X	Уравнение Уилсона			Натуральный логарифм коэффициента активности	Коэффициент активности
2	99	1	3,669180735	0,007199144	3,676379879	0,998041784	0,001958216	0,971997518	0,970481812	0,001961653	-0,000445947	<b>0,999554152</b>
3	98	2	3,632118303	0,014398288	3,646516592	0,996051495	0,003948505	0,944317820	0,942105042	0,003962506	-0,001749729	<b>0,998251801</b>
4	97	3	3,595055872	0,021597432	3,616653304	0,994028338	0,005971662	0,916944931	0,914804742	0,006003747	-0,003863558	<b>0,996143896</b>
5	96	4	3,557993440	0,028796577	3,586790017	0,991971491	0,008028509	0,889863688	0,888520798	0,008086609	-0,006743720	<b>0,993278968</b>
6	95	5	3,520931008	0,035995721	3,556926729	0,989880106	0,010119894	0,863059676	0,863197491	0,010212381	-0,010350195	<b>0,989703184</b>
7	94	6	3,483868577	0,043194865	3,527063442	0,987753306	0,012246694	0,836519175	0,838783101	0,012382400	-0,014646326	<b>0,985460410</b>
8	93	7	3,446806145	0,050394009	3,497200154	0,985590184	0,014409816	0,810229103	0,815229556	0,014598064	-0,019598516	<b>0,980592286</b>
9	92	8	3,409743713	0,057593153	3,467336867	0,983389802	0,016610198	0,784176972	0,792492115	0,016860827	-0,025175970	<b>0,975138302</b>
10	91	9	3,372681282	0,064792297	3,437473579	0,981151187	0,018848813	0,758350839	0,770529085	0,019172208	-0,031350454	<b>0,969135876</b>
11	90	10	3,335618850	0,071991442	3,407610292	0,978873335	0,021126665	0,732739273	0,749301564	0,021533791	-0,038096082	<b>0,962620446</b>

*в*

Рисунок 9 – Общий вид расчетных таблиц для определения термодинамической активности компонентов в двойной (а) и тройной (б) системе и вывод результатов (в)

На рисунке 10 представлены расчетные значения коэффициента активности алюминия при температуре 800 °С в тройной системе Al-Si-X в зависимости от содержания легирующих элементов. Результаты показывают, что увеличение содержания легирующих элементов (за исключением Zn) сопровождается уменьшением коэффициента активности алюминия. По уменьшению степени влияния на снижение коэффициента активности легирующие элементы возможно распределить в следующий ряд: Si > Ti > Ni > Mn > Fe > Cu > Mg. При этом магний в области концентраций до ~10 масс.% повышает термодинамическую активность алюминия, а при более высоких содержаниях снижает ее.

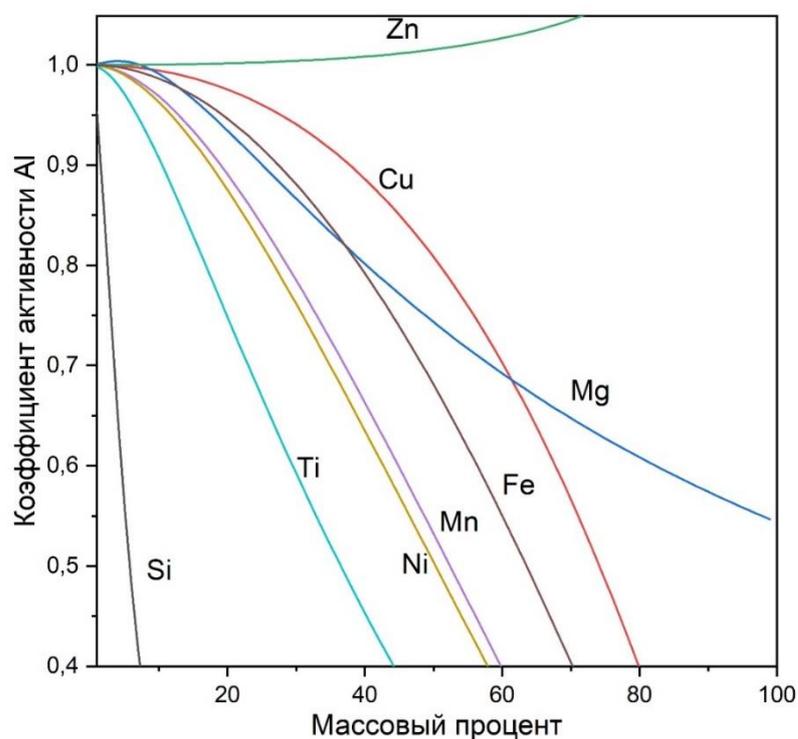


Рисунок 10 – Влияние легирующих элементов на изменение коэффициента активности алюминия в тройной системе Al-Si-X

Приведенные модельные прогнозы могут быть полезны при оценочных расчетах межфазного взаимодействия компонентов литых алюмоматричных композитов, в том числе при прогнозировании химической стабильности экзогенных армирующих компонентов в матричных алюминиевых расплавах при добавлении различных легирующих элементов. В частности, результаты прогнозных расчетов коэффициентов активности могут быть использованы для оценки изменения сво-

бодной энергии Гиббса химических реакций между матричным расплавом и армирующими частицами. При этом влияние легирующих элементов на изменение термодинамической активности может быть заложено в качестве одного из критериев на этапе проектирования компонентных составов матричных сплавов. Данный критерий может быть успешно интегрирован в существующую систему синтеза металломатричных композиционных материалов [316], дополняя ранее разработанные термодинамические критерии [317] и позволяя более обоснованно подойти к выбору компонентов легирующего комплекса и концентрационных диапазонов легирования.

Преимущество изложенных расчетных подходов состоит в том, что независимо от наличия экспериментальных данных они могут быть применены к различным металлургическим системам и позволяют прогнозировать термодинамические данные по известным физическим параметрам элементов. Важной особенностью уравнения Уилсона для многокомпонентного раствора является использование параметров, рассчитываемых из данных для бинарных систем, что существенно упрощает решение и сокращает общие объемы требуемых вычислений. Представленные подходы являются универсальными и могут быть использованы для определения термодинамических параметров многокомпонентных систем при разработке новых металлических материалов и технологий их получения, а также при оптимизации производственных процессов с участием жидкой фазы в различных областях, включая металлургические, литейные, сварочные и другие. Отметим также, что подход, связанный с оценкой термодинамической активности и влиянием различных химических элементов на изменение характера взаимодействия матричных расплавов с экзогенной армирующей фазой может быть использован не только при определении легирующих элементов, но и установлении потенциальных вредных примесей.

Таким образом, предварительная оценка потенциальных вредных примесей может быть проведена на основе анализа характера взаимодействия первичного алюминия с элементами Периодической системы Д.И. Менделеева. На рисунке 11 в виде матрицы Периодической системы приведены элементы, встречающиеся в

чушковым алюминии. Классификация элементов с отнесением их к различным группам осуществлена на основании рассмотрения характера взаимодействия алюминия с элементами с учетом их влияния на формирование фаз в алюминиевых сплавах. При этом принимали во внимание концентрацию элемента-примеси в первичном алюминии и ее влияние на эксплуатационные характеристики литых заготовок.

Элементы в первичном алюминии									
I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII		
H	-	-	-	-	-	-			
Li	Be	B	C	-	O	F			
Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl			
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni
Cu	Zn	Ga	Ge	As	-	-			
-	Sr	Y	Zr	-	-	-			
-	Cd	-	-	Sb	-	-			
-	Ba	La	-	-	-	-			
-	-	-	Pb	-	-	-			

Рисунок 11 – Матрица Периодической системы Д.И. Менделеева с указанием элементов, встречающихся в чушковом алюминии

Ниже представлены общие сведения о характере взаимодействия элементов различных групп Периодической системы с первичным алюминием [318].

**Элементы I группы.** По совокупности рассмотренных критериев и свойств для различных видов функциональных материалов влияние этих примесей может проявляться по-разному. При получении литых композиционных материалов на алюминиевой основе натрий и литий играют положительную роль, снижая поверхностное натяжение расплава и облегчая усвоение экзогенной армирующей фазы. Водород активно взаимодействует с алюминием, образуя с ним эндотермический твердый раствор внедрения. Растворимость водорода при переходе из жидкого в твердое состояние уменьшается с 0,69 до 0,039 см<sup>3</sup>/100 г, вследствие чего в литых заготовках появляется газовая пористость. Наличие пор в литом ме-

талле приводит к его макронеоднородности, поэтому водород в алюминии должен считаться одним из вредных элементов при использовании первичного алюминия для получения литых алюмоматричных композитов. Тем более, в чушковом алюминии различных марок содержание водорода может достигать  $2,85 \text{ см}^3/100 \text{ г}$ .

**Элементы II группы.** Из встречающихся в первичном алюминии элементов II группы ни один не может быть отнесен к группе вредных. Напротив, такие элементы как Mg и Zn по совокупности свойств являются основными легирующими элементами в алюминиевых сплавах. При приготовлении алюмоматричных композиционных материалов магний выступает как поверхностно-активный элемент, улучшая смачиваемость экзогенных керамических частиц. Бериллий, присутствующий в концентрациях до 0,001%, уменьшает вредное влияние железа в алюминии, а также подавляет возможность окисления алюминиево-магниевого сплава. Кальций, стронций, барий и кадмий практически не будут изменять свойств сплава из-за их малых содержаний.

**Элементы III группы.** Вследствие очень малых концентраций присутствующих в алюминии Sc, Y, La, В и Ga указанные элементы следует рассматривать как нейтральные. Бор оказывает рафинирующее и модифицирующее действие на алюминиевые сплавы. В электротехнических материалах на алюминиевой основе бор нейтрализует вредное влияние ванадия, хрома, циркония и титана на удельную электропроводность. При получении литых композиционных материалов бор наряду с титаном, цирконием и другими элементами, образующими тугоплавкие нерастворимые соединения, может использоваться как исходный компонент-прекурсор для получения новых эндогенных армирующих фаз ( $\text{TiB}_2$ ,  $\text{ZrB}_2$ , MoB и др.) в условиях жидкофазного реакционного синтеза.

**Элементы IV группы.** Титан и цирконий образуют с алюминием ограниченные твердые растворы и соединения типа  $\text{Me}_m\text{Al}_n$ . Учитывая, например, что в алюминии марки А85 содержание титана и циркония составляет менее 0,04%, эти металлы будут находиться полностью в твердом растворе на основе алюминия, не изменяя свойств последнего и не ухудшая качество получаемых сплавов. Углерод, присутствующий в алюминии в количествах  $(1-2) \cdot 10^{-4} \%$ , может находиться в ви-

де тончайших карбидных включений, которые не внесут существенных изменений в свойства материала. Следует отметить, что при получении алюмоматричных композиционных материалов кремний, образующий с алюминием сплавы эвтектического состава, способствует снижению краевого угла смачивания и повышает усвоение матричным расплавом экзогенных армирующих частиц. Содержание германия в алюминии ничтожно мало, поэтому его влиянием можно пренебречь. Растворимость свинца в твердом алюминии не превышает 0,2% при монотектической температуре. Поскольку содержание свинца в алюминии, как правило, не выше  $1 \cdot 10^{-3}$  %, этот элемент можно считать нейтральным для композиционных материалов.

**Элементы V группы.** Алюминий может содержать тысячные доли процента ванадия и фосфора и до 0,015% мышьяка и сурьмы. Незначительные содержания элементов данной группы в первичном алюминии и характер их взаимодействия с последним не будут изменять свойств сплавов, что позволяет отнести их к группе нейтральных.

**Элементы VI группы.** Хром, кислород и сера по-разному взаимодействуют с алюминием. Поскольку содержание хрома в первичном алюминии составляет тысячные доли процента, можно ожидать в структуре такого сплава образование только твердого раствора и считать хром нейтральной примесью. В первичном алюминии кислород присутствует в виде нерастворимого оксида в количестве 0,02-0,07%. Замешанный в расплаве оксид алюминия оказывает влияние на физико-механические и технологические свойства алюминиевых сплавов, а также на их газосодержание. Следует отметить, что при использовании специальных технологических приемов мелкодисперсный оксид  $Al_2O_3$  может выполнять роль армирующей фазы для алюмоматричных композиционных материалов. Сера и ее соединения с алюминием неустойчивы в расплаве и не влияют на структуру и свойства литых заготовок.

**Элементы VII группы.** Содержание марганца в алюминии находится в пределах от 0,001 до 0,05%. При таких концентрациях марганец практически всегда находится в твердом растворе с алюминием и не ухудшает свойств сплава.

Источниками фтора и хлора в алюминии являются электролит электролизных ванн и флюсы. Однако вследствие высокой активности этих элементов по отношению к алюминию при их взаимодействии образуются легкокипящие галоиды алюминия, удаляющиеся из расплава при приготовлении сплавов в виде газовых пузырьков. Следует отметить положительную роль продувки алюминия газообразным фтором и хлором для удаления из расплава водорода. По этим причинам и в связи с малой концентрацией влиянием фтора и хлора на свойства сплавов функционального назначения можно пренебречь.

**Элементы VIII группы.** При получении алюмоматричных композиционных материалов методом механического замешивания имеются примеры использования железного порошка в качестве армирующей фазы для повышения триботехнических характеристик сплава. Порошковый никель в составе исходных композиционных смесей также успешно опробован как прекурсор для эндогенных интерметаллидов, реакции синтеза которых в алюминиевом расплаве являются экзотермическими и способствуют смачиванию и усвоению вводимых экзогенных керамических частиц.

### **2.3. Принципы выбора компонентов армирующего комплекса литых композиционных материалов**

Определение армирующих компонентов основано на применении критериального подхода для отсеивания потенциально неподходящих вариантов [319]. На этом этапе используется метод физико-химического анализа, с помощью которого осуществляется прогнозирование характера и механизма взаимодействия фазовых составляющих материала как друг с другом, так и с матричным сплавом. Поскольку литые композиционные материалы состоят по меньшей мере из двух разнородных компонентов (металлическая матрица и керамическая армирующая фаза), вопросы химической и физической совместимости этих компонентов имеют решающее значение при проектировании композитов и изделий из них с учетом заданных условий эксплуатации, а также при разработке технологических про-

цессов их получения. Отсеивание компонентов требует разработки набора надежных и адекватных критериев, позволяющих учесть как вклад различных компонентов в обеспечение требуемого уровня того или иного свойства, так и показатели совместимости матрицы и потенциальных армирующих фаз.

Формирование заданных структурно-морфологических параметров литых композиционных материалов и соответствующего уровня их физико-механических и эксплуатационных свойств будет определяться (наряду с комплексом свойств матричного материала) теплофизическими и механическими свойствами используемых армирующих компонентов. В этой связи при выборе армирующих фаз следует учитывать широкий спектр их характеристик, в качестве основных из которых выделены плотность, модуль упругости, температура плавления, термическая стабильность, совместимость с матричным сплавом, стоимость и доступность для коммерческого использования.

Отдельное внимание необходимо уделить фракционным и морфологическим характеристикам армирующих частиц. Эффективные (макроскопические) свойства дискретно-армированных литых композиционных материалов, в особенности относящиеся к различным процессам при напряжениях и деформациях, в определяющей степени чувствительны к изменениям в объемном содержании армирующей фазы, чем к локальным особенностям их морфологического строения, поэтому при прогнозных оценках допущение о сферичности армирующих частиц можно признать обоснованным. Частицы с мультифракционным гранулометрическим составом могут за счет различных механизмов оказывать модифицирующее воздействие на зерна  $\alpha$ -твердого раствора и за счет этого способствовать дополнительному упрочнению матрицы. В этой связи целесообразным представляется развивать подходы к проектированию композитов, основанные на создании многоуровневой иерархической структуры армирования, содержащей компоненты как экзогенного, так и эндогенного происхождения.

Поскольку разработка материалов под заданные условия эксплуатации изделий в подавляющем большинстве случаев не лимитируется каким-либо одним целевым свойством, а требует учета целой комбинации свойств, критериальный

выбор компонентов литых композиционных материалов предложено осуществлять на основе построения диаграмм распределения. Для эффективного проектирования композитов необходимы надежные данные о свойствах металлической матрицы и армирующих соединений. Универсальные базы данных по свойствам армирующих наполнителей и матричных материалов отсутствуют, что затрудняет поиск компонентов для создания литых композиционных материалов. В этой связи исходные данные для проведения критериального анализа были собраны из широкого круга источников и верифицированы путем сопоставления значений, приводимых различными исследователями. Основные базы данных, использованные при поиске соответствующих значений свойств и характеристик компонентов, приведены в таблице 7.

Таблица 7 – Характеристика информационных ресурсов по свойствам материалов

Наименование	URL	Краткое описание	Режим доступа
AZoM	<a href="http://www.azom.com">www.azom.com</a>	Поисковый портал по свойствам материалов	открытый
ELATE	<a href="http://progs.coudert.name/elate">progs.coudert.name/elate</a>	Онлайн-приложение и база данных по упругим свойствам веществ	открытый
Materials Project	<a href="http://www.materialsproject.org">www.materialsproject.org</a>	Портал и база данных по вычисленным свойствам материалов	открытый
MatWeb	<a href="http://www.matweb.com">www.matweb.com</a>	Поисковая база данных по свойствам материалов	открытый

NIST Chemistry WebBook	webbook.nist.gov/chemistry	Термодинамические свойства неорганических соединений	открытый
Springer Materials	materials.springer.com	Интерактивная полнотекстовая база данных в области материаловедения	по подписке

### 2.3.1. Выбор армирующих компонентов по термодинамической стабильности

Разработку термодинамических критериев выбора армирующих компонентов проводили с учетом обобщений В.М. Воздвиженского [320], А.Г. Морачевского [321] и др. На первом этапе критериального анализа осуществляли оценку различных классов неорганических соединений (карбиды, бориды, оксиды, нитриды, силициды, алюминиды) по **критерию термодинамической стабильности**. Для решения этой задачи были выбраны два показателя: стандартная энтальпия образования соединения из простых веществ  $\Delta H_{298}^0$  и температура плавления  $T_{пл}$ . Стандартная энтальпия образования  $\Delta H_{298}^0$  является фундаментальным термодинамическим свойством, определяющим фазовую стабильность соединения. При анализе учитывали, что чем более отрицательны значения  $\Delta H_{298}^0$ , тем выше устойчивость соединения по отношению к его разложению на простые вещества [322]. Соединения, имеющие  $\Delta H_{298}^0 > 0$ , нестабильны и имеют склонность к распаду. Кроме того, небольшие отрицательные значения  $\Delta H_{298}^0$  (до -50 кДж/моль) также соответствуют соединениям с низкой термодинамической стабильностью. Значения стандартных энтальпий образования соединений использовались не только для сравнения устойчивости соединения и образовавших его простых веществ, но и для сравнительной оценки устойчивости различных соединений между собой.

На рисунках 12-17 приведены диаграммы для выбора различных классов армирующих соединений по критерию термодинамической стабильности. По вер-

тикальной оси отложены отрицательные значения энтальпии образования ( $-\Delta H^0_{298}$ , кДж/моль), по горизонтальной – значения температур плавления соединений ( $T_{пл}$ , °С).

При распределении соединений по степени их температуростойкости принимали во внимание, что в самом общем случае частицы не должны иметь температуру плавления ниже, чем температура матричного расплава при его перегревах. Технологические интервалы температур перегрева и температурно-временной обработки алюминиевых расплавов, как правило, не превышают 1000 °С. Этот показатель был взят за основу при выборе нижней границы температуры плавления соединений, потенциально подходящих для армирования литых металломатричных композитов на основе алюминиевых сплавов. Согласно критерию  $\Delta H^0_{298}/T_{пл}$ , возможно распределить все соединения по трем группам:

I) жаростойкие термодинамически стабильные ( $-\Delta H^0_{298} > 50$  кДж/моль,  $T_{пл} > 1000$  °С);

II) жаростойкие термодинамически нестабильные ( $-\Delta H^0_{298} < 50$  кДж/моль,  $T_{пл} > 1000$  °С);

III) легкоплавкие ( $T_{пл} < 1000$  °С).

При этом соединения группы I могут быть разделены с позиций пригодности для армирования на максимально благоприятные (подгруппа IA) и благоприятные (подгруппа IB) с учетом традиционного определения тугоплавкости Самсоновым Г.В., который относил к категории тугоплавких соединения с температурой плавления выше 1500 °С. Таким образом, разделение на подгруппы осуществляли в зависимости от значений температур плавления соединений:

подгруппа IA — свыше 1500 °С (тугоплавкие соединения);

подгруппа IB — от 1000 до 1500 °С (жаростойкие соединения).

Соединениям из подгруппы IA следует отдавать предпочтение в случае проектирования материалов для изготовления изделий, эксплуатируемых при повышенных температурах. Для конструкционных задач вполне приемлемо использование как соединений из подгруппы IA, так и из подгруппы IB.

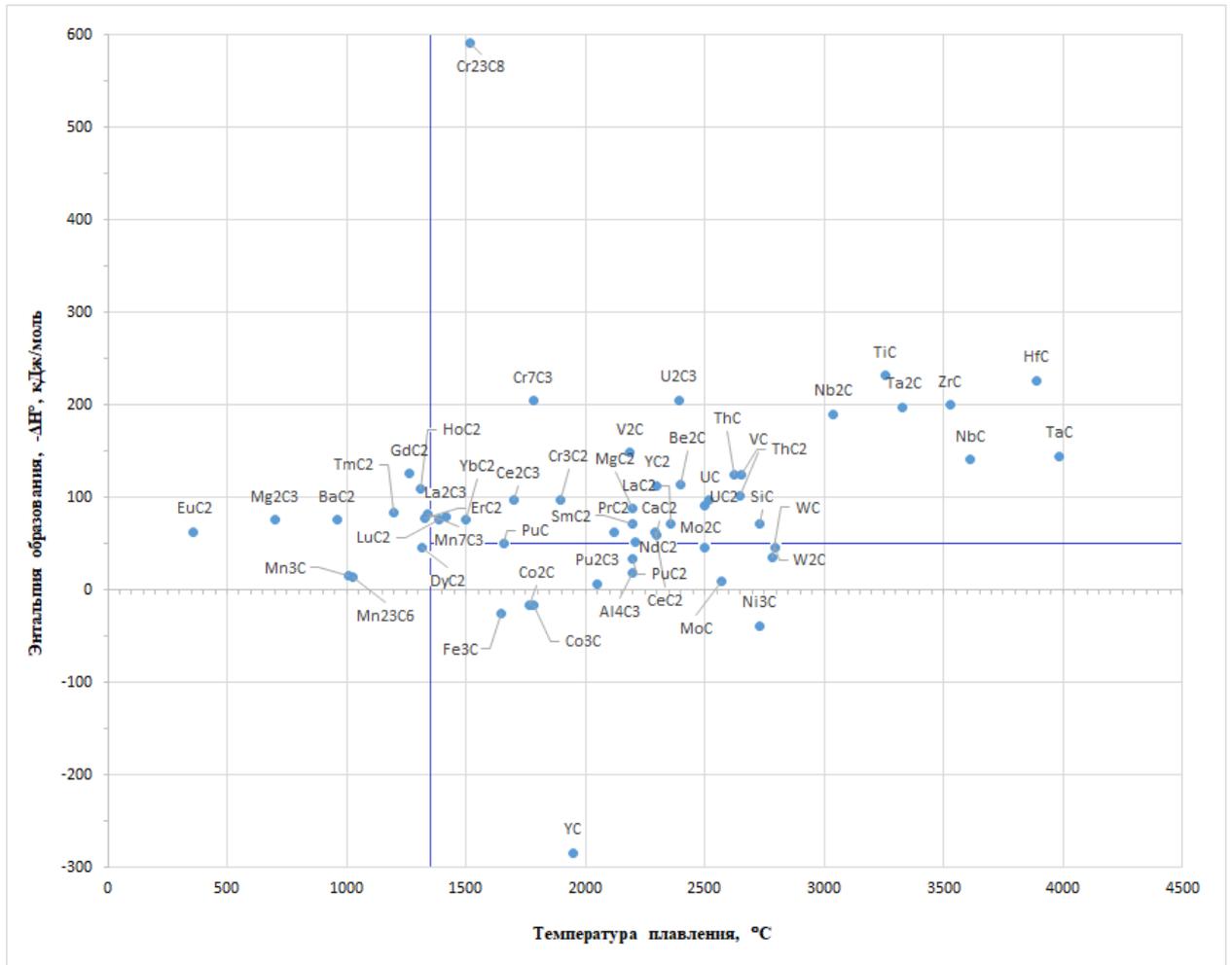


Рисунок 12 – Поле распределения карбидов по критерию  $\Delta H/T_{\text{пл}}$

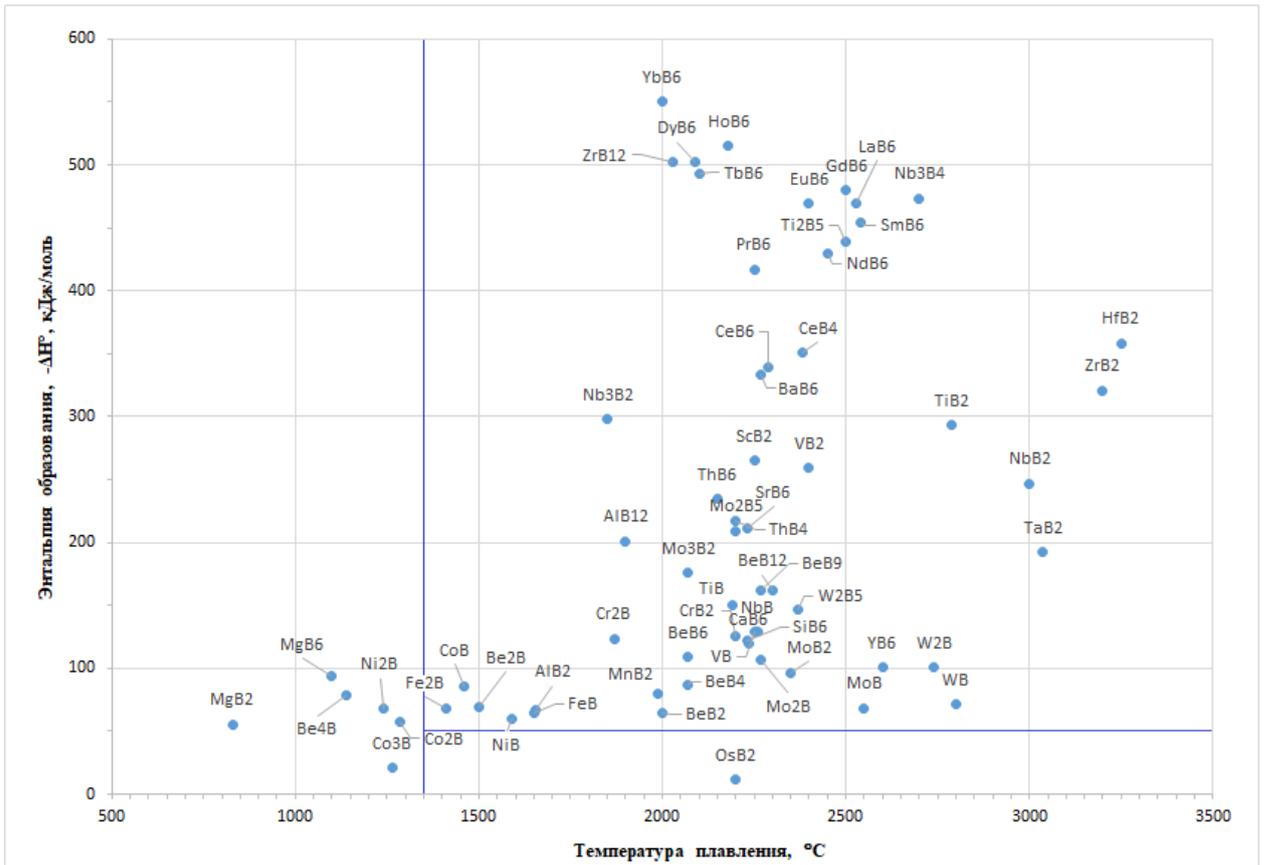


Рисунок 13 – Поле распределения боридов по критерию  $\Delta H/T_{пл}$

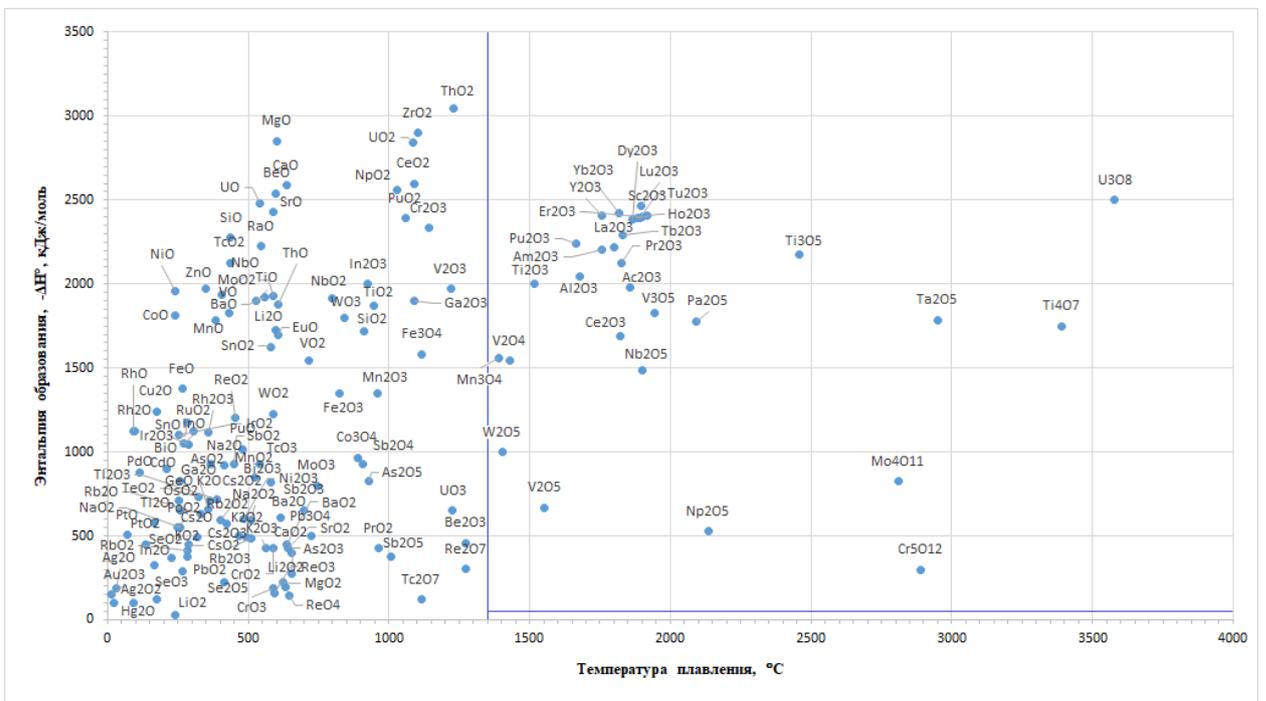


Рисунок 14 – Поле распределения оксидов по критерию  $\Delta H/T_{пл}$

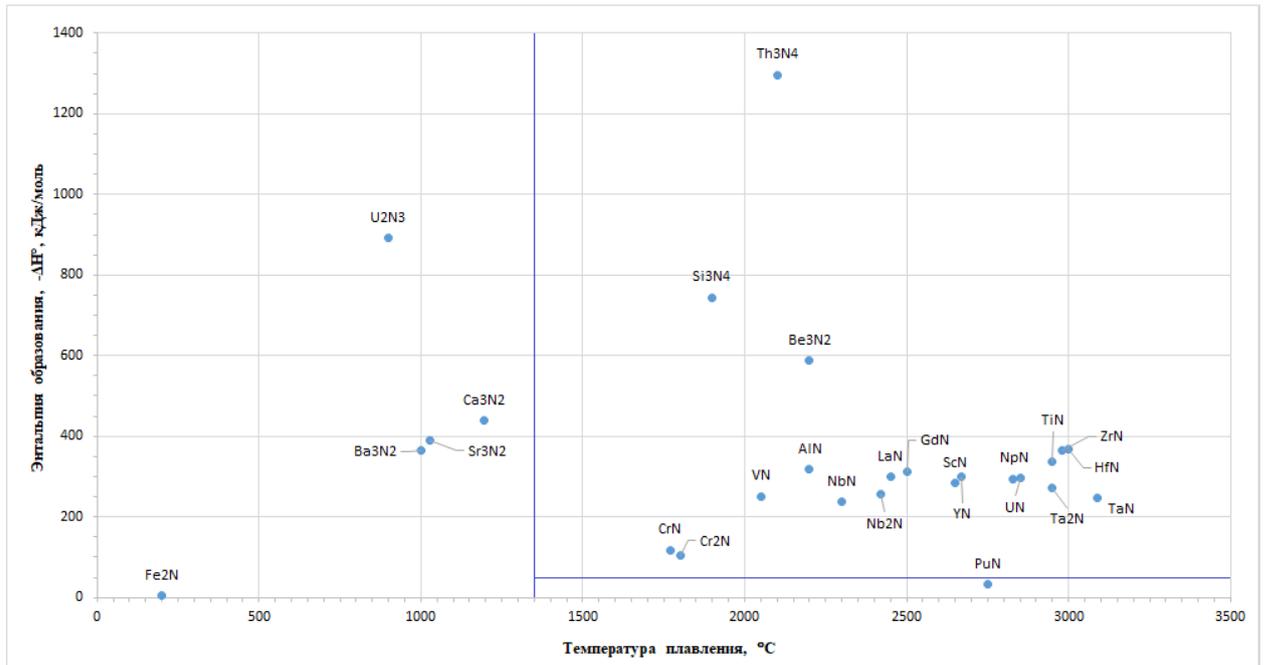


Рисунок 15 – Поле распределения нитридов по критерию  $\Delta H/T_{пл}$

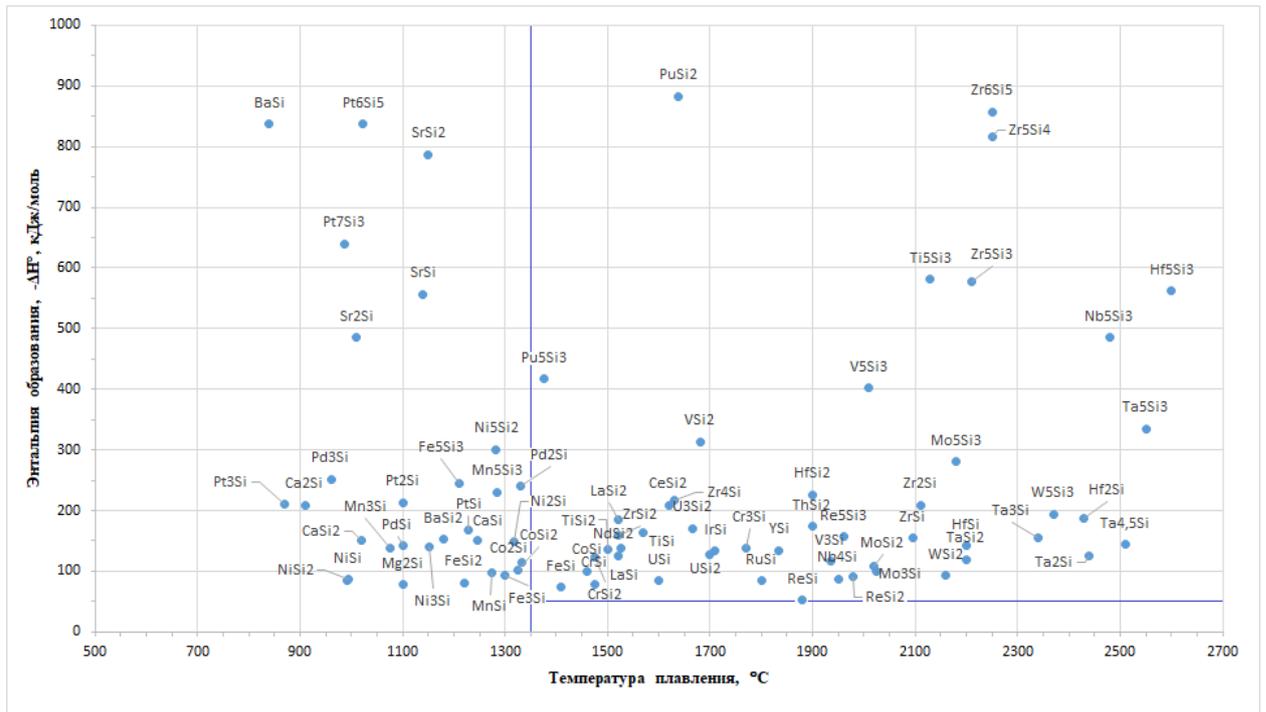


Рисунок 16 – Поле распределения силицидов по критерию  $\Delta H/T_{пл}$

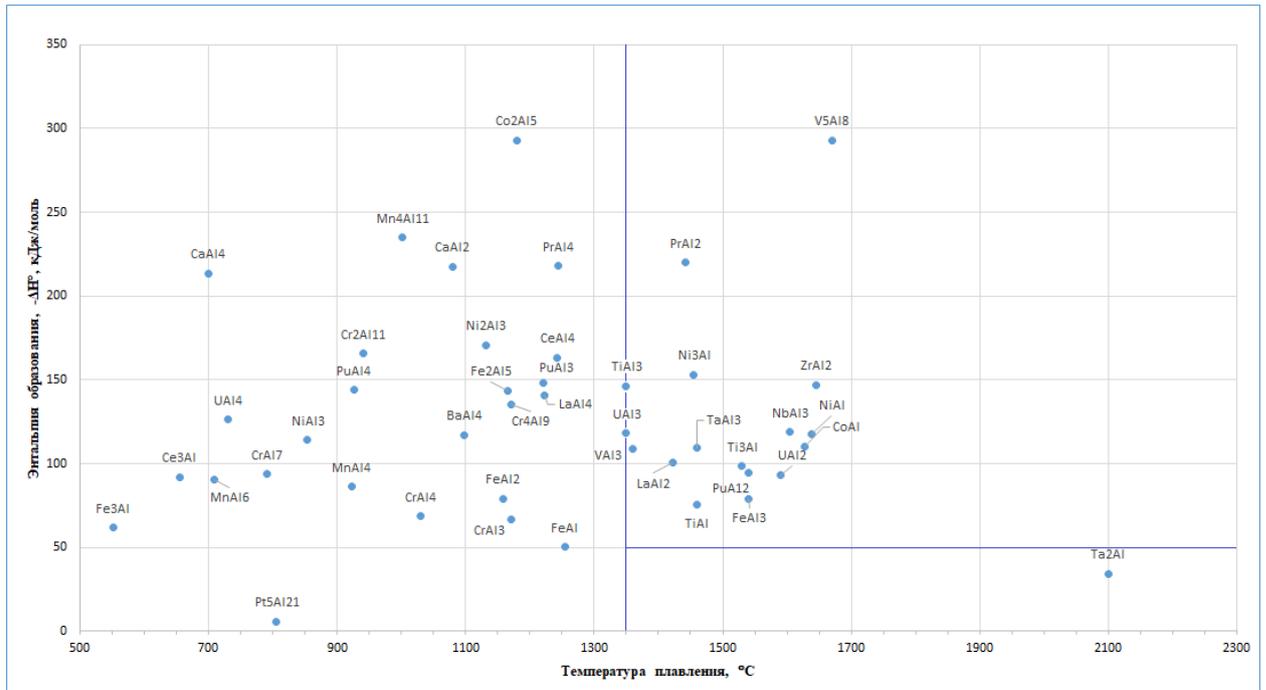


Рисунок 17 – Поле распределения алюминидов по критерию  $\Delta H/T_{пл}$

Большинство карбидов были отнесены к подгруппам IA и IB, что обусловлено высокой термодинамической стабильностью этого класса соединений. В подгруппу IA входят практически все карбиды переходных металлов различной стехиометрии (в т.ч. TiC, ZrC, HfC, VC, TaC, Ta<sub>2</sub>C, NbC и др.), а также карбид кремния SiC и многие карбиды щелочноземельных и редкоземельных металлов (например, MgC<sub>2</sub>, LaC<sub>2</sub>, Y<sub>2</sub>C и др.). К неблагоприятным отнесены такие карбиды, как Al<sub>4</sub>C<sub>3</sub>, FeC<sub>3</sub>, Ni<sub>3</sub>C, Mn<sub>3</sub>C, Mg<sub>2</sub>C<sub>3</sub> и некоторые другие. Почти все рассмотренные бориды также были отнесены к подгруппе IA, что определяет их соответствие критерию термодинамической стабильности. В частности, в эту подгруппу были включены такие бориды, как TiB<sub>2</sub>, ZrB<sub>2</sub>, VB<sub>2</sub>, AlB<sub>2</sub>, LaB<sub>6</sub> и многие другие. При рассмотрении оксидов было выявлено, что большинство соединений имеют температуры плавления ниже 1000 °C и по этому признаку попадают в группу III, являясь неблагоприятными для армирования металломатричных композитов. К подгруппам IA и IB отнесено весьма ограниченное число оксидных соединений, включая Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, V<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, ZrO<sub>2</sub>, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и некоторые малораспространенные вещества. Оценка нитридных соединений по критерию термодинамической стабильности показала, что практически все рассмотренные фазы, для которых были

доступны исходные данные, входят в подгруппу IA, в том числе  $\text{Si}_3\text{N}_4$ ,  $\text{AlN}$ ,  $\text{TiN}$ ,  $\text{ZrN}$ , а также другие нитриды переходных металлов. Большинство рассмотренных силицидов вошли в подгруппы IA и IB, при этом можно отметить такие распространенные и широко применяемые в промышленности соединения, как  $\text{Ti}_5\text{Si}_3$ ,  $\text{MoSi}_2$ ,  $\text{Mg}_2\text{Si}$  и др. Из алюминидов в подгруппу IA включены соединения  $\text{ZrAl}_2$ ,  $\text{NiAl}$ ,  $\text{CoAl}$ ,  $\text{NbAl}_3$ ,  $\text{Ti}_3\text{Al}$ ,  $\text{V}_5\text{Al}_8$ ,  $\text{UAl}_2$ ,  $\text{PuAl}_2$ ,  $\text{FeAl}_3$ . В подгруппу IB входит более широкий спектр алюминидов переходных, щелочноземельных и редкоземельных металлов, в том числе  $\text{TiAl}_3$ ,  $\text{CrAl}_3$ ,  $\text{VAl}_3$ ,  $\text{LaAl}_2$ ,  $\text{LaAl}_4$  и др. При условии соответствия другим критериям они могут быть использованы в качестве эффективных армирующих фаз для литых композиционных материалов на основе алюминиевых и других цветных сплавов.

### 2.3.2. Выбор армирующих компонентов по термомеханической совместимости с матричным материалом

Для анализа **термомеханической совместимости** компонентов литых металлматричных композитов были построены диаграммы, представляющие собой поля распределения потенциальных армирующих соединений в зависимости от их теплопроводности  $\lambda$  и коэффициента термического линейного расширения  $\alpha$  [323]. Степень соответствия коэффициентов термического (линейного) расширения  $\alpha$  матрицы и армирующей фазы является важным фактором при проектировании композиционных материалов для изделий, работающих в условиях циклического теплового нагружения. Высокие остаточные тепловые напряжения, возникающие в изделиях вследствие существенных различий в значениях коэффициентов термического расширения компонентов композитов, а также значений их модулей упругости и модулей сдвига, могут в отдельных случаях приводить к разрушению адгезионных связей на межфазных границах «матрица – частица» [324].

Вместе с тем, большая разница в значениях коэффициентов термического расширения компонентов может быть допустима в случае использования высокопластичных матричных материалов (например, технический алюминий, имеющий

относительное удлинение  $\delta > 35\%$ ). Кроме того, эти значительные различия индуцируют высокую плотность дислокаций в матричном материале вокруг армирующих частиц, способствуя упрочнению композита по дислокационному механизму [325]. Накопление дислокаций вокруг частиц будет происходить в том случае, когда внутреннее напряжение, создаваемое дифференцированным термическим расширением, превысит предел текучести матрицы [326], при этом плотность термически-индуцированных дислокаций будет повышаться с уменьшением размеров армирующих частиц [327].

В то же время, в условиях высоких скоростей охлаждения результирующие внутренние напряжения могут превысить допустимые, что приведет к зарождению и развитию трещин в изделиях из композитов [328]. Таким образом, для каждого вида матричного материала следует задавать критические значения разницы коэффициентов термического расширения матрицы и армирующих фаз. Также необходимо учитывать, что значения эффективного коэффициента термического расширения композиционного материала могут изменяться под влиянием продуктов межфазного взаимодействия, образующихся на границах раздела матрицы и армирующих частиц. Еще одним фактором, влияющим на критические значения  $\Delta\alpha$ , будет форма армирующих частиц; можно предположить, что разница в термическом расширении для частиц сферической формы может быть полностью скомпенсирована, что позволит избежать развития остаточных напряжений в матрице. Учитывая изложенные положения, при выборе компонентов по критерию термомеханической стабильности ориентировались на выполнение следующего условия:  $\Delta\alpha \leq 3 \cdot \alpha_m$ , где  $\alpha_m$  – коэффициент термического линейного расширения материала матрицы (основы матричного сплава).

Не менее значимым свойством для заданных условий является теплопроводность  $\lambda$  (Вт/м·К), определяющая интенсивность теплоотвода от зоны трибоконтакта. В этой связи отношение  $\lambda/\alpha$  принимали в качестве показателя влияния армирующих частиц на температурно-размерную стабильность проектируемых металлматричных композитов и возможность тепловых деформаций материала в условиях термоциклических нагрузок при эксплуатации изделий, в том числе в

условиях работы трибосопряжений. В целом, для различных условий эксплуатации изделий необходимо подбирать различные целевые значения критериальных показателей. Так, особую важность при проектировании композитов для терморегулирования (изготовление теплоотводящих оснований силовой электроники и др.) представляет достижение максимальных значений теплопроводности, что требует использования высокотеплопроводных матриц и армирующих компонентов [329]. Для изделий триботехнического назначения предпочтительными минимальными значениями теплопроводности используемых материалов являются, как правило, 80-100 Вт/м·К. В этой связи при выборе армирующих компонентов следует учитывать их влияние на изменение общей теплопроводности полученного композита.

Распределение различных классов тугоплавких соединений по критерию  $\lambda/\alpha$  приведено на рисунках 18-23.

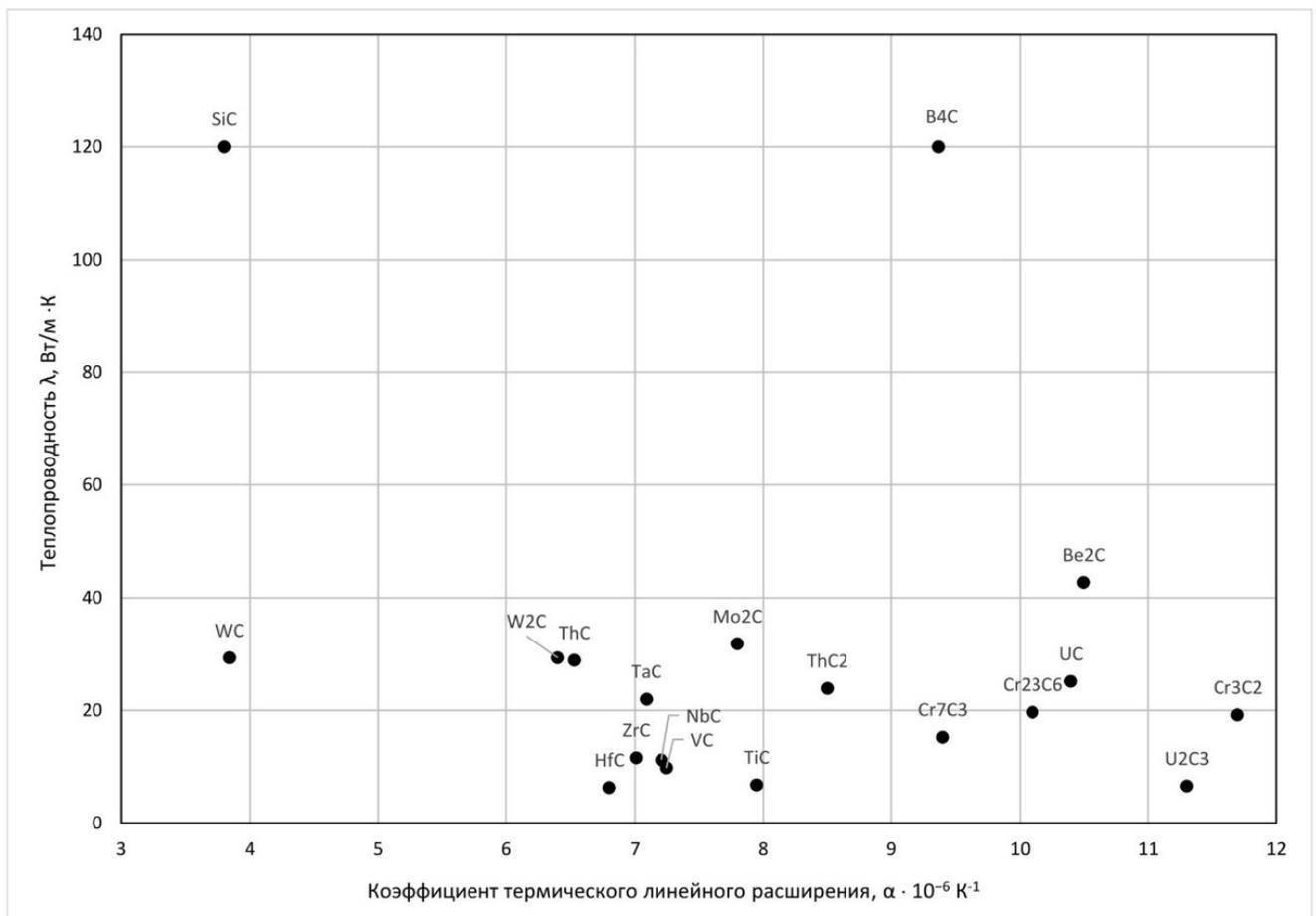
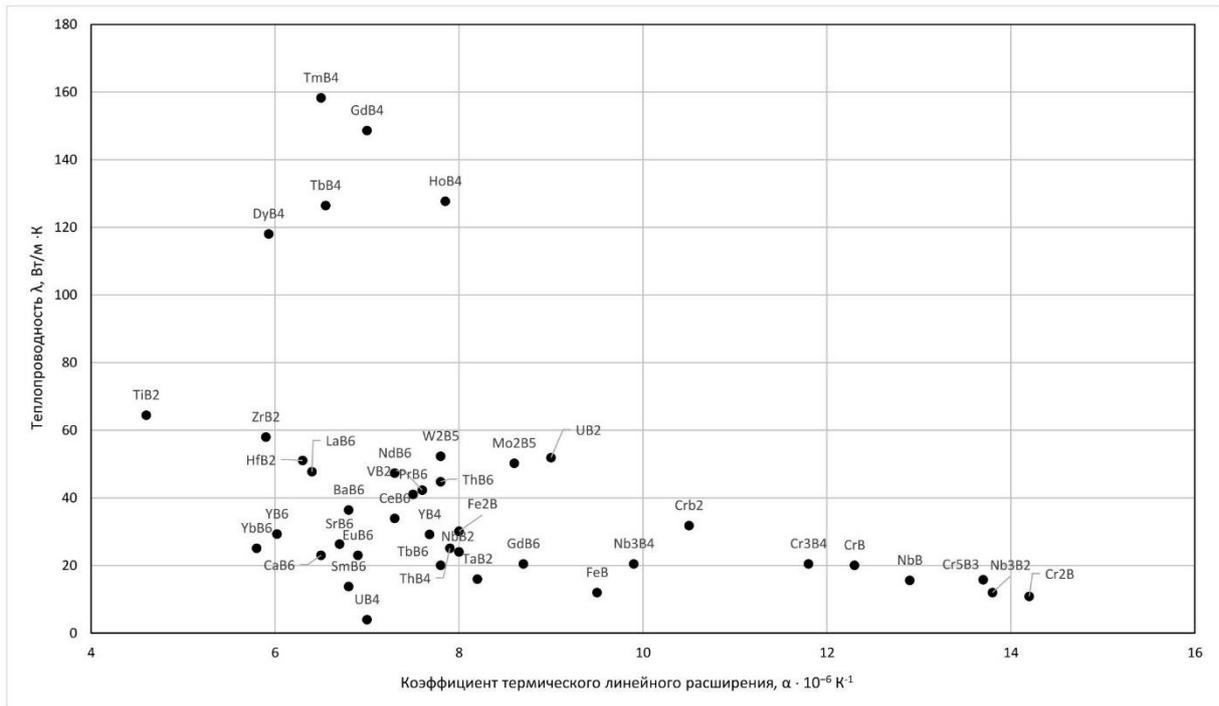
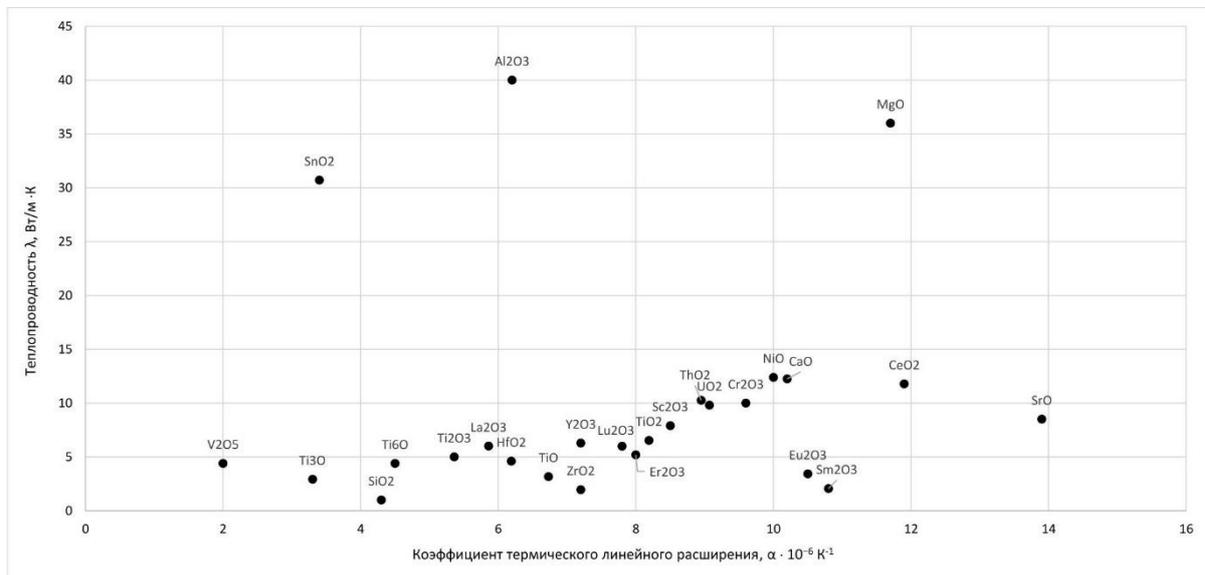


Рисунок 18 – Поле распределения карбидов по критерию  $\lambda/\alpha$

Рисунок 19 – Поле распределения боридов по критерию  $\lambda/\alpha$ Рисунок 20 – Поле распределения оксидов по критерию  $\lambda/\alpha$

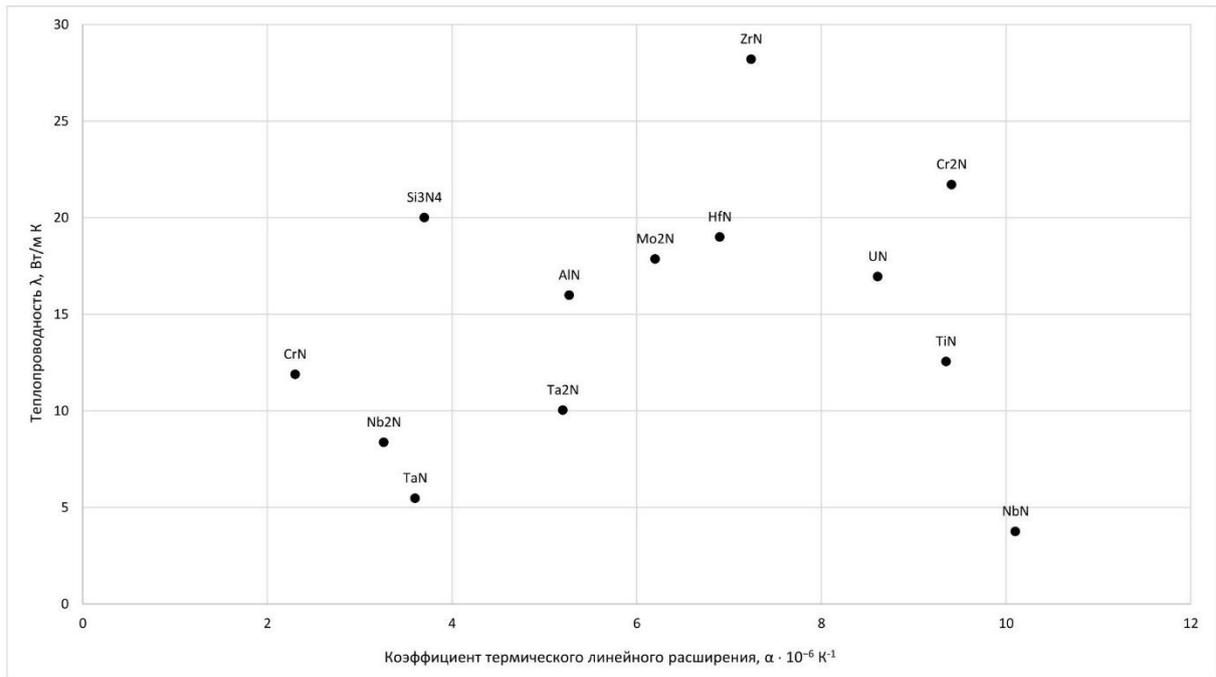


Рисунок 21 – Поле распределения нитридов по критерию  $\lambda/\alpha$

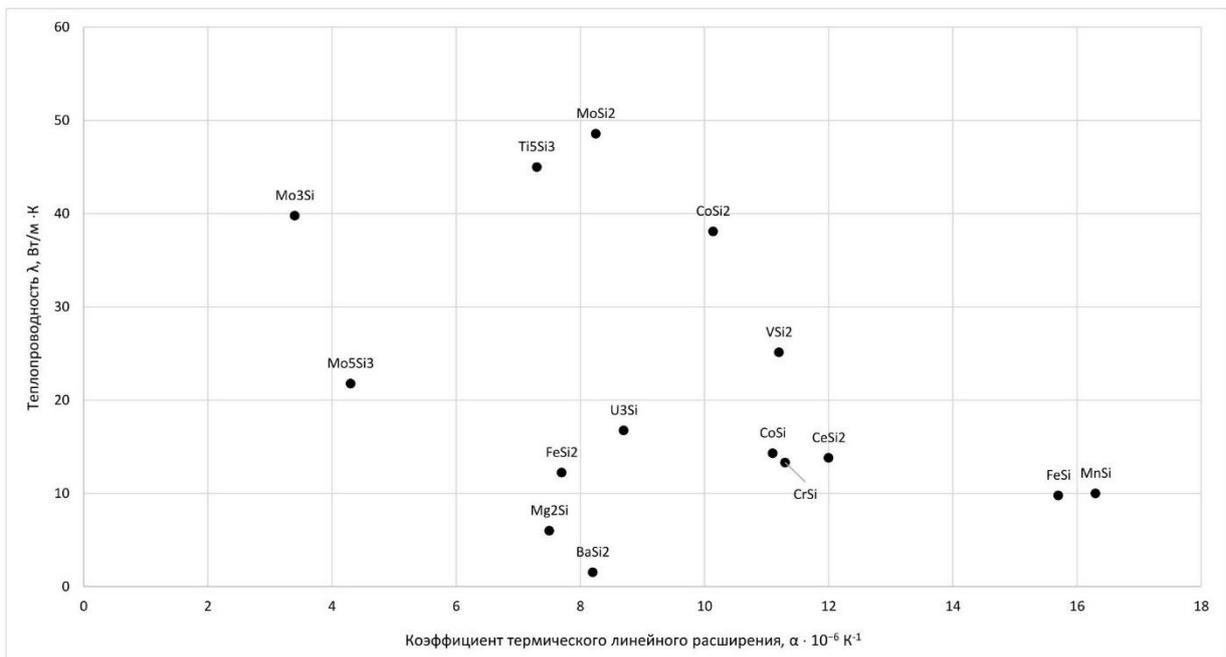


Рисунок 22 – Поле распределения силицидов по критерию  $\lambda/\alpha$

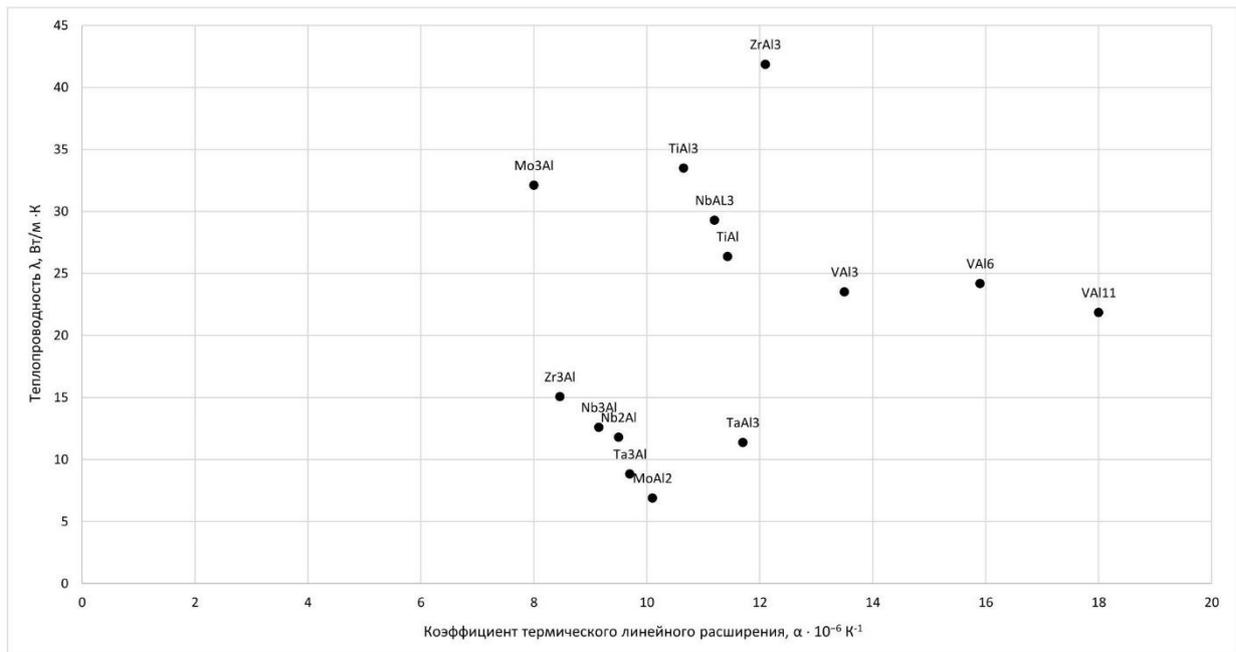


Рисунок 23 – Поле распределения алюминидов по критерию  $\lambda/\alpha$

В общем случае рационально выбирать соединения с низкими значениями коэффициентов термического расширения и высокой теплопроводностью, стремясь к увеличению соотношения  $\lambda/\alpha$ . В этой связи для приведенных условий с позиций критерия термомеханической совместимости можно рекомендовать в качестве предпочтительных армирующих фаз следующие соединения (в порядке уменьшения разницы в значениях коэффициентов термического расширения с алюминием): из карбидов SiC, HfC, ZrC, TaC, NbC, VC, TiC, B<sub>4</sub>C; из боридов TiB<sub>2</sub>, ZrB<sub>2</sub>, YB<sub>6</sub>, HfB<sub>2</sub>, LaB<sub>6</sub>, SmB<sub>6</sub>, VB<sub>2</sub>, NbB<sub>2</sub>, TaB<sub>2</sub>; из оксидов V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZrO<sub>2</sub>; из нитридов CrN, Nb<sub>2</sub>N, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, TaN, AlN, Mo<sub>2</sub>N, HfN, ZrN, TiN; из силицидов Mo<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>, Ti<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>, Mg<sub>2</sub>Si, MoSi<sub>2</sub>, CoSi<sub>2</sub>, VSi<sub>2</sub>; из алюминидов Mo<sub>3</sub>Al, Zr<sub>3</sub>Al, Nb<sub>3</sub>Al, Nb<sub>2</sub>Al, Ta<sub>3</sub>Al, MoAl<sub>2</sub>, TiAl<sub>3</sub>, NbAl<sub>3</sub>, TiAl, ZrAl<sub>3</sub>.

### 2.3.3. Выбор армирующих компонентов по удельной жесткости

Для получения полей распределения потенциальных армирующих соединений по критерию удельной жесткости строили диаграммы в координатах «модуль Юнга (E) – плотность (ρ)» по принципу диаграмм Эшби [330]. Полученные диа-

граммы позволяют осуществлять сопоставительную оценку различных соединений по значениям удельного модуля Юнга для определения фаз с потенциально высоким армирующим эффектом, а также отсеивать нежелательные низкомолекулярные соединения. В рамках данного критерия модуль упругости рассмотрен как характеристика, определяющая деформационное поведение металломатричных композитов в различных условиях макроскопического нагружения, а также как показатель эффективности армирующего действия дисперсных частиц различной природы. На основе анализа модели Халпина-Цая для эффективного (макроскопического) модуля упругости изотропных композитов показано, что наибольшие значения модуля упругости (модуля Юнга) проектируемого композита могут быть достигнуты при использовании армирующих компонентов с максимальными значениями модулей упругости и обеспечении максимально возможных их концентраций в материале. Согласно данным работы [331], для заметного повышения эффективных упруго-прочностных свойств композита рекомендовано выбирать армирующие частицы с модулем упругости не менее 150 ГПа. В связи со значительным разбросом данных по значениям модуля упругости в базах данных при построении оптимизационных диаграмм принимали максимальное значение из приведенных.

Плотность частиц введена как показатель их возможной седиментации или флотации в матричном расплаве в процессе получения композита. В зависимости от разницы в значениях плотностей  $\Delta\rho$  армирующих частиц и расплава матрицы может наблюдаться повышенная склонность композитов к расслоению при выдержке в жидком состоянии, а также при затвердевании отливок в форме при низких скоростях охлаждения. В известной степени седиментационные процессы будут определяться и размерами вводимых частиц, однако при проектировании многофазных композитов с мультифракционным компонентным составом следует учитывать разницу в значениях плотностей, что позволит избежать связанных с этим технологических трудностей и обеспечить получение качественных литых заготовок. В то же время, использование частиц с меньшими значениями плотности позволяет снизить общую эффективную плотность композиционного матери-

ала и, соответственно, массу получаемых изделий. В этой связи для повышения весовой эффективности проектируемых композитов предпочтительно использование частиц с близкой или меньшей плотностью, чем у матричного материала, при обеспечении их усвоения расплавом в условиях жидкофазных технологических процессов. Исходя из обозначенных предпосылок, для выбора армирующих компонентов по критерию удельного модуля упругости принимали верхний предел плотности  $\rho \leq 3 \cdot \rho_m$ , где  $\rho_m$  – плотность материала матрицы (основы матричного сплава) в жидком состоянии (для алюминия  $2,38 \text{ г/см}^3$  при температуре плавления).

Удельная жесткость (отношение  $E/\rho$ ) служит показателем, определяющим возможность снижения массы изделий и конструкций при одновременном повышении их упругих свойств. В этой связи для достижения максимальных значений удельной жесткости металломатричных композитов необходимо стремиться к максимальному увеличению отношения  $E/\rho$ , т.е. к уменьшению плотностей и увеличению модулей упругости исходных компонентов.

Отсевание неорганических соединений различных типов по критерию удельного модуля упругости позволило выделить три группы:

- I) с высоким удельным модулем упругости ( $E \geq 150 \text{ ГПа}$ ,  $\rho \leq 7,14 \text{ г/см}^3$ );
- II) высокомодульные с высокой плотностью ( $E \geq 150 \text{ ГПа}$ ,  $\rho > 7,14 \text{ г/см}^3$ );
- III) низко модульные ( $E < 150 \text{ ГПа}$ ).

Распределение различных классов тугоплавких соединений по критерию  $E/\rho$  приведено на рисунках 24-29.

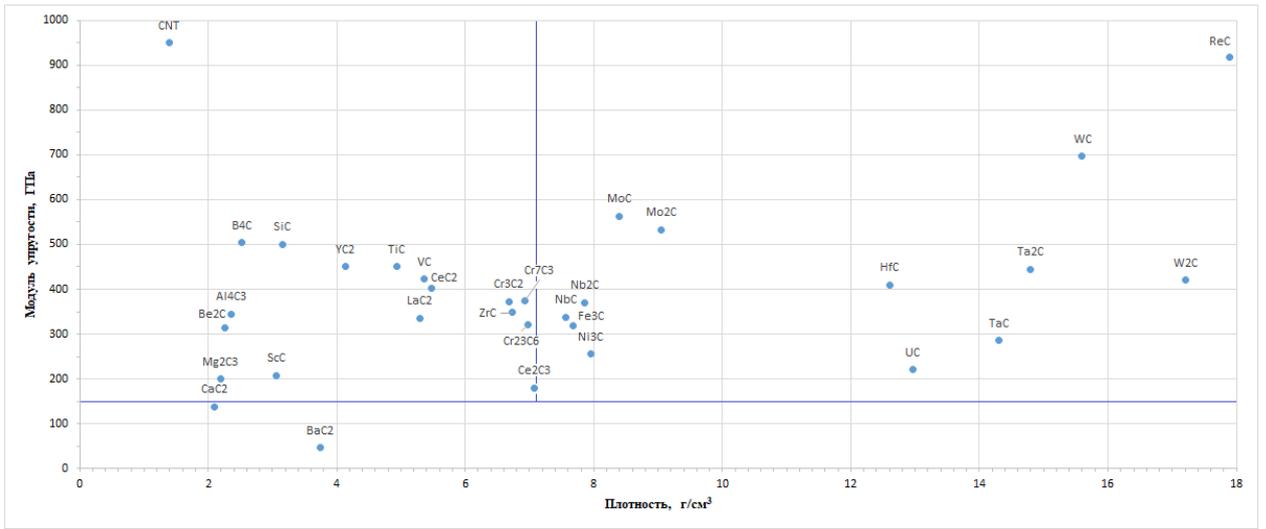


Рисунок 24 – Поле распределения карбидов по критерию  $E/\rho$

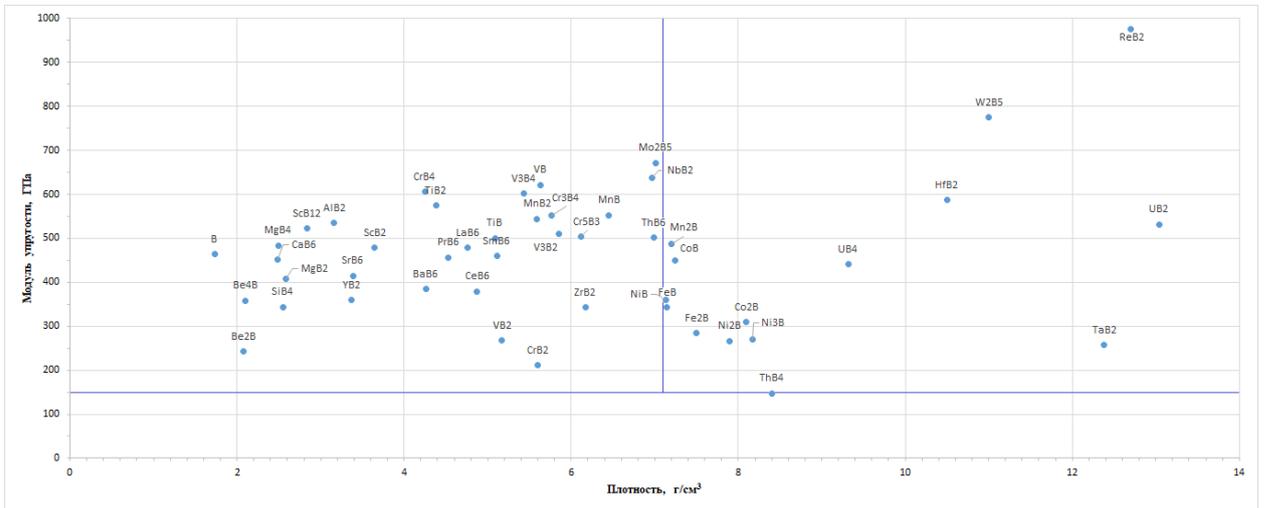


Рисунок 25 – Поле распределения боридов по критерию  $E/\rho$



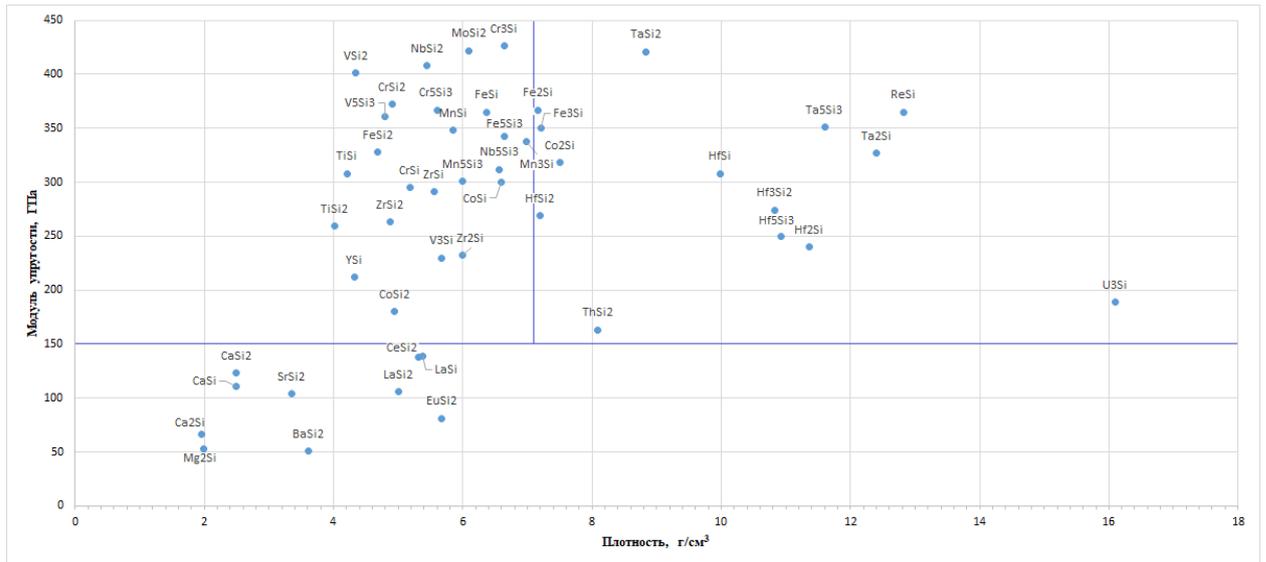


Рисунок 28 – Поле распределения силицидов по критерию  $E/\rho$

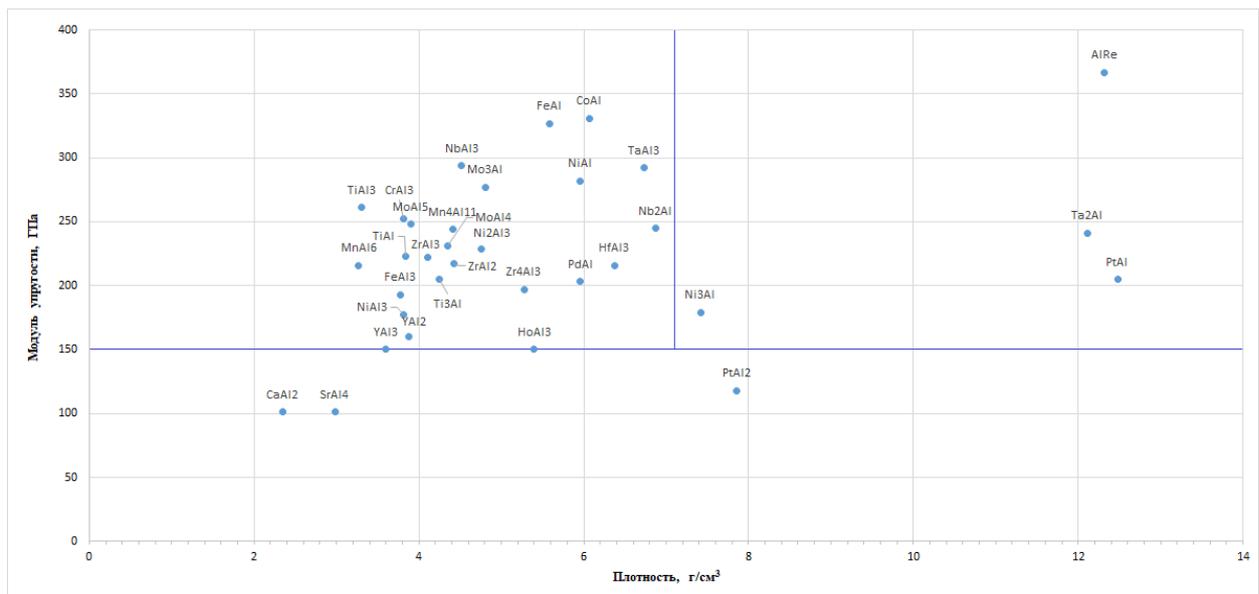


Рисунок 29 – Поле распределения алюминидов по критерию  $E/\rho$

Анализ полученных диаграмм показывает, что с учетом максимизации соотношения  $E/\rho$  предпочтение при выборе армирующих фаз целесообразно отдавать следующим соединениям: из карбидов  $B_4C$ ,  $SiC$ ,  $YC_2$ ,  $TiC$ ,  $VC$ ,  $LaC_2$ ,  $ZrC$ ; из боридов  $AlB_2$ ,  $YB_2$ ,  $ScB_2$ ,  $TiB_2$ ,  $LaB_6$ ,  $SmB_6$ ,  $VB$ ,  $VB_2$ ,  $ZrB_2$ ; из оксидов  $MgO$ ,  $Al_2O_3$ ,  $TiO_2$ ,  $Ti_2O_3$ ,  $VO_2$ ,  $V_2O_3$ ,  $ZrO_2$ ,  $Y_2O_3$ ,  $Cr_2O_3$ ; из нитридов  $AlN$ ,  $Si_3N_4$ ,  $ScN$ ,  $TiN$ ,  $YN$ ,  $VN$ ,  $CrN$ ,  $ZrN$ ; из силицидов  $VSi_2$ ,  $V_5Si_3$ ,  $TiSi_2$ ,  $Ti_5Si_3$ ,  $YSi$ ,  $ZrSi_2$ ,  $NbSi_2$ ,  $MoSi_2$ ,

$\text{Mo}_5\text{Si}_3$ ,  $\text{CoSi}_2$ ,  $\text{Mg}_2\text{Si}$ ; из алюминидов  $\text{TiAl}_3$ ,  $\text{CrAl}_3$ ,  $\text{NbAl}_3$ ,  $\text{Mo}_3\text{Al}$ ,  $\text{ZrAl}_3$ ,  $\text{NiAl}_3$ ,  $\text{YAl}_3$ ,  $\text{Ti}_3\text{Al}$ ,  $\text{TiAl}$ . Таким образом, при анализе по критерию удельной жесткости была отмечена достаточно высокая эффективность использования ряда ранее опробованных армирующих частиц ( $\text{B}_4\text{C}$ ,  $\text{SiC}$ ,  $\text{TiC}$ ,  $\text{ZrC}$ ,  $\text{TiB}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{AlN}$ ,  $\text{Si}_3\text{N}_4$ ). Одновременно было показано, что определенными перспективами для последующего рассмотрения могут обладать многие малоизученные армирующие соединения для металломатричных композитов, например,  $\text{YC}_2$ ,  $\text{YB}_2$ ,  $\text{VO}_2$ ,  $\text{YN}$ ,  $\text{ScN}$ ,  $\text{VN}$  и др.

Сопоставительный анализ химических соединений различных классов по всем приведенным критериям позволяет сформировать следующие группы предпочтительных армирующих компонентов для литых металломатричных композитов: из карбидов  $\text{SiC}$ ,  $\text{B}_4\text{C}$ ,  $\text{TiC}$ ,  $\text{VC}$ ,  $\text{ZrC}$ ; из боридов  $\text{TiB}_2$ ,  $\text{ZrB}_2$ ,  $\text{LaB}_6$ ,  $\text{SmB}_6$ ,  $\text{VB}_2$ ; из оксидов  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Ti}_2\text{O}_3$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ; из нитридов  $\text{AlN}$ ,  $\text{Si}_3\text{N}_4$ ,  $\text{TiN}$ ,  $\text{ZrN}$ ,  $\text{CrN}$ ; из силицидов  $\text{Mo}_5\text{Si}_3$ ,  $\text{MoSi}_2$ ,  $\text{Ti}_5\text{Si}_3$ ,  $\text{VSi}_2$ ,  $\text{NbSi}_2$ ,  $\text{CoSi}_2$ ,  $\text{Mg}_2\text{Si}$ ; из алюминидов  $\text{TiAl}_3$ ,  $\text{ZrAl}_3$ ,  $\text{NbAl}_3$ ,  $\text{Mo}_3\text{Al}$ ,  $\text{TiAl}$ . Проведенный анализ, безусловно, далеко не является исчерпывающим, поскольку учитывает данные о свойствах и характеристиках соединений только из доступных источников. Вместе с тем, представленные оценки могут служить первичным ориентиром для последующего экспериментального поиска составов литых металломатричных композитов, обеспечивающих достижение высоких механических и эксплуатационных свойств. Отметим также, что с позиций возможности промышленного использования будущих композитов отдельное внимание при принятии решений о выборе тех или иных соединений следует уделять экономическим факторам.

#### 2.3.4. Выбор армирующих компонентов по технологической совместимости

Во всех случаях выбора армирующих компонентов следует учитывать, что достижение планируемых структурных параметров металломатричных композитов может существенно ограничиваться технологическими возможностями применяемых методов их получения. В литых металломатричных композитах, полу-

чаемых методами жидкофазного реакционного синтеза, формируются эндогенные армирующие фазы, которые находятся в термодинамическом равновесии с матричным расплавом при температурах получения композиционного материала, что сводит вопрос о технологической совместимости только к подбору соответствующих прекурсоров, обеспечивающих формирование целевых армирующих фаз. В свою очередь, технологическая совместимость экзогенных армирующих частиц с матричным металлическим расплавом может быть оценена по работе адгезии  $W_a$ , либо по энергии активации адгезии между жидкой матрицей и армирующей фазой, либо по экспериментальным данным о значениях краевого угла смачивания поверхности армирующих частиц жидкой матрицей в технологически значимом интервале температур (как правило,  $T_{\text{ликв}} + 150 \dots 300$  °С). Согласно уравнению Дюпре-Юнга, краевой угол смачивания будет уменьшаться с ростом значения работы адгезии и снижением поверхностного натяжения матричного расплава.

В связи с отсутствием надежных теоретических моделей для прогнозирования работы адгезии на основе первопринципных расчетов соединения сравнивали по доступным данным об их смачивании жидкой матрицей. Исходя из представленных в литературе экспериментальных результатов, керамические соединения можно расположить в следующий ряд в порядке увеличения краевого угла смачивания (для сравнительной оценки использованы обобщения Самсонова Г.В., при смачивании чистым алюминием в вакууме или аргоне при 900 °С с выдержкой в течение 15 мин, если не указано иное): SiC (65°, вакуум, при 1000 °С); Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (80-100°, вакуум); TiB<sub>2</sub> (98°, аргон); ZrB<sub>2</sub> (106°, аргон); B<sub>4</sub>C (117° при 670, вакуум); TiC (118°, аргон); VC (130°, вакуум); TiN (135°, аргон); AlN (135-138°, вакуум); ZrC (150°, вакуум); ZrN (167°, аргон). В связи со значительным разбросом публикуемых экспериментальных значений о смачивании керамических соединений жидким алюминием приведенные соображения пригодны только для очень приближенных оценок эффективности использования различных частиц в качестве экзогенной армирующей фазы, однако позволяют сделать некоторые предварительные выводы о возможной номенклатуре соединений, усвоение которых в расплаве возможно при условии подбора оптимальных технологических параметров жид-

кофазного совмещения с матрицей. Кроме того, необходимо отметить, что во многих случаях несоответствие соединений по технологической совместимости может быть успешно преодолено за счет использования различных технологических приемов, которые необходимо подбирать экспериментально для каждого конкретного случая. В этой связи технологическую совместимость было предложено относить к дополнительным критериям.

Вещества, характеризующиеся наибольшей степенью технологической совместимости с матричным материалом в условиях жидкофазных технологических процессов, целесообразно отнести к соединениям, предпочтительным для использования в технологиях экзогенного армирования. Можно предположить, что с учетом имеющихся данных о смачиваемости соединения  $\text{SiC}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiB}_2$ ,  $\text{ZrB}_2$  и  $\text{B}_4\text{C}$  можно вводить в алюминиевые расплавы в виде экзогенных порошкообразных частиц (по ряду позиций это подтверждается ранее опубликованными данными по синтезу экзогенно-армирующих композиций, например, в системах  $\text{Al-SiC}$  и  $\text{Al-B}_4\text{C}$ ). Для других соединений в большинстве случаев более целесообразным представляется подбор соответствующих прекурсоров, обеспечивающих формирование целевых эндогенных армирующих фаз при взаимодействии между собой и с матричным расплавом.

### 2.3.5. Выбор армирующих компонентов по размерному кристаллографическому соответствию

В качестве дополнительного критерия для выбора армирующих фаз, не исключающего возможности использования не удовлетворяющих ему соединений, но позволяющего существенно повысить эффективность армирующего действия компонентов, предложена степень кристаллографического подобия с матрицей.

Размерное кристаллографическое соответствие соединений с матричным материалом будет существенно влиять на взаимодействие их с фронтом кристаллизации в литейно-металлургических процессах получения металломатричных композитов. В частности, частицы, не участвующие напрямую в процессе кри-

сталлизации, могут оттесняться движущимся фронтом кристаллизации в междендритные области, что будет приводить к образованию агломератов. В этой связи предпочтительно использование соединений (прежде всего, эндогенных), способных инициировать гетерогенное зародышеобразование в расплаве матрицы. Помимо прочего, это приведет к модифицирующему действию на структуру матричного сплава, способствуя дополнительному упрочнению. С этой целью проводили сравнительный анализ соединений различных классов по их кристаллогеометрическим характеристикам.

По результатам анализа был сформирован перечень соединений, для которых по меньшей мере в одном из направлений параметры кристаллической решетки близки к параметрам решетки кристаллизующейся матрицы (для алюминия  $a = b = c = 0,4049$  нм). Из рассмотренных выше соединений, отвечающих совокупности предложенных критериев, в данный перечень включены фазы TiC (0,4325 нм), SiC (политип 3C-SiC, 0,4358 нм), ZrC (0,447 нм), Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (0,4805 нм), LaB<sub>6</sub> (0,4155 нм), SmB<sub>6</sub> (0,412 нм), TiN (0,4254 нм), ZrN (0,4618 нм), CrN (0,4157 нм), Al<sub>3</sub>Ti (0,3847 нм), Al<sub>3</sub>Zr (0,3999 нм), Al<sub>3</sub>Nb (0,3844), ZrB<sub>2</sub> (0,3169 нм), TiB<sub>2</sub> (0,3035 нм). Важным преимуществом подхода к оценке соединений по степени кристаллографического подобия является возможность использования первопринципных характеристик соединений, широко доступных в открытых базах данных, например, на платформе Materials Project.

Обобщая проведенный анализ, в качестве перспективных армирующих компонентов литых металломатричных композитов могут быть выбраны следующие соединения: для экзогенного армирования SiC, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, B<sub>4</sub>C; для эндогенного армирования Mg<sub>2</sub>Si, Al<sub>3</sub>Ti, Al<sub>3</sub>Zr, TiB<sub>2</sub>, TiC, ZrB<sub>2</sub>, ZrC. Приведенный перечень компонентов представляет собой основное направление поисковых экспериментальных исследований по синтезу перспективных составов металломатричных композитов. При этом важным фактором при принятии решений об использовании того или иного вида частиц являются их стоимостные показатели и рыночная доступность, для учета которых необходимо сформировать соответствующий критерий.

### 2.3.6. Выбор армирующих компонентов по технико-экономическим показателям

Зачастую при проведении фундаментальных исследований по разработке новых материалов не принимается во внимание фактор дефицитности и доступности исходного сырья, используемого для производства единицы массы создаваемого материала. Вместе с тем, с учетом предполагаемого использования металломатричных композитов в серийном и массовом производстве необходимо при их проектировании задавать определенные ограничения по доступности компонентов. Колебания цен на сырье для производства материалов могут быть в очень широких пределах и практически не поддаются количественным прогнозам, поскольку зависят от очень многих параметров. Поэтому прямой стоимостный анализ при оценке доступности компонентов металломатричных композитов будет неинформативен. В этой связи целесообразно оценивать дефицитность и доступность компонентов на основе анализа потенциальных рисков неопределенности будущих поставок. В наиболее общем случае в качестве факторов, определяющих риски неопределенности с поставками сырья, рассматриваются содержание соответствующих элементов в земной коре, общемировые объемы их извлечения и производства, разведанные запасы и уровень текущего промышленного применения. К примеру, локализация разведанных запасов или производства каких-либо исходных компонентов в определенном географическом регионе создает предпосылки для возникновения монополии на данный вид ресурсов, обуславливая высокие риски установления дискриминационных цен или коммерческих условий. Воздействие геополитических факторов на рыночное предложение материалов оценивается количественно с помощью индекса Херфиндаля-Хиршмана (ННІ) [332]. В традиционном представлении индекс ННІ рассматривается как показатель концентрации рынка и инструмент финансового анализа степени монополизации отдельных отраслей экономики. Применительно к решению задач по разработке новых материалов индекс ННІ может быть использован при оценке степени

геополитического влияния на производство и поставки конкретных видов исходного сырья [333].

Для технико-экономического обоснования выбора компонентов металлматричных композитов на стадии их проектирования нами предложено оценивать различные виды потенциальных армирующих соединений (карбиды, бориды, оксиды и др.) путем построения и анализа диаграмм распределения по показателям оценки добычи и производства конкретных элементов (ННІр) и оценки разведанных запасов элементов (ННІг). Для расчета соответствующих значений ННІр и ННІг использовали данные по объемам производства и запасов элементов по данным Геологической службы США (United States Geological Survey, USGS). При этом значения индексов ННІ для химических элементов использовали для расчета индексов ННІ соединений с учетом молярной доли каждого элемента в соответствии с химической формулой соединения по предлагаемой зависимости:

$$ННІ = ННІ(X_1) \cdot \frac{M_{X_1}}{M_{X_1X_2}} + ННІ(X_2) \cdot \frac{M_{X_2}}{M_{X_1X_2}}, \quad (23)$$

где ННІ( $X_1$ ) и ННІ( $X_2$ ) – индексы Херфиндаля-Хиршмана для элементов  $X_1$  и  $X_2$ , соответственно;  $M_{X_1}$  и  $M_{X_2}$  – молярные массы элементов  $X_1$  и  $X_2$ , соответственно;  $M_{X_1X_2}$  – молярная масса соединения  $X_1X_2$ .

На рисунке 30 приведена диаграмма распределения карбидов по рассчитанным значениям индексов Херфиндаля-Хиршмана по объемам производства и разведанным запасам. Как правило, если хотя бы один из индексов ННІр или ННІг превышает 6000, использование таких компонентов будет высокорисковым с позиций неопределенности будущих поставок. Из рисунка 30 видно, что применение карбидов вольфрама, ниобия и редкоземельных металлов в качестве армирующих фаз при получении литых металлматричных композитов конструкционного назначения будет экономически необоснованным. В то же время, такие хорошо известные армирующие компоненты, как карбид титана или карбид кремния, по значениям индексов ННІр и ННІг находятся в благоприятной зоне, что подтверждает целесообразность их использования по данному критерию. Кроме того,

можно отметить ряд перспективных, но малоизученных армирующих компонентов, использование которых для получения металломатричных композитов может быть экономически оправдано при условии достижения высокого армирующего эффекта. В частности, к таким компонентам могут быть отнесены карбиды многих переходных металлов (тантала, ванадия, гафния и циркония).

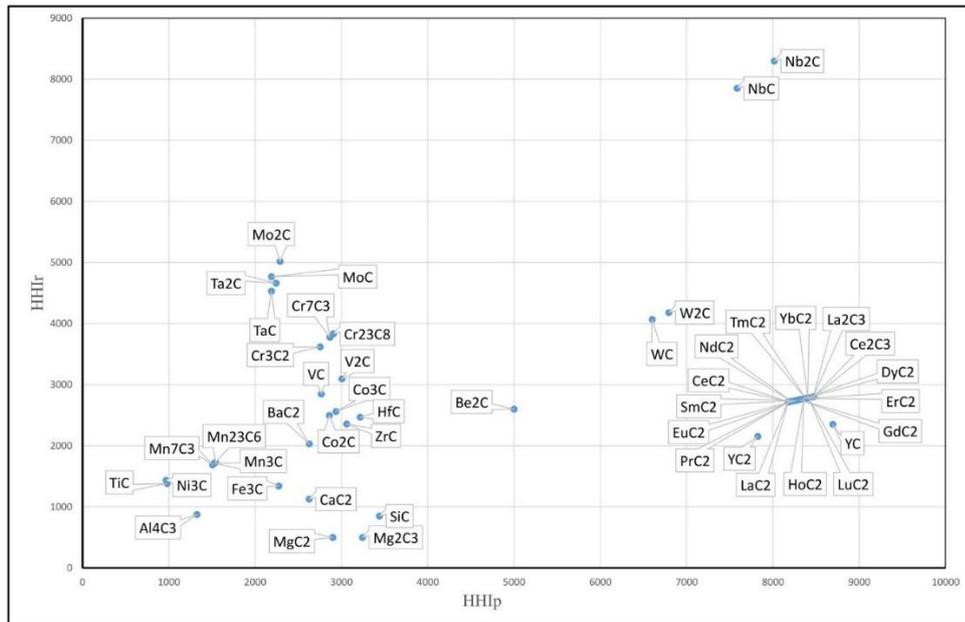


Рисунок 30 – Распределение карбидов по значениям индексов Херфиндаля-Хиршмана по объемам производства (HHp) и разведанным запасам (HHr)

На рисунке 31 приведена диаграмма распределения боридов по рассчитанным значениям индексов Херфиндаля-Хиршмана. Анализ боридов по показателю  $HHr/HHp$  позволяет сделать заключение об экономической нецелесообразности использования боридов осмия ( $OsB_2$ ), ниобия ( $NbB_2$ ,  $NbB$ ,  $Nb_3B_4$ ,  $Nb_3B_2$ ), вольфрама ( $WB$ ,  $W_2B$ ,  $W_2B_5$ ), некоторых боридов бериллия ( $Be_2B$ ,  $Be_4B$ ) и многих боридов редкоземельных металлов. Экономически оправдано использование боридов переходных металлов, за исключением ниобия ( $TiB_2$ ,  $ZrB_2$ ,  $VB$  и др.), а также боридов алюминия и магния.

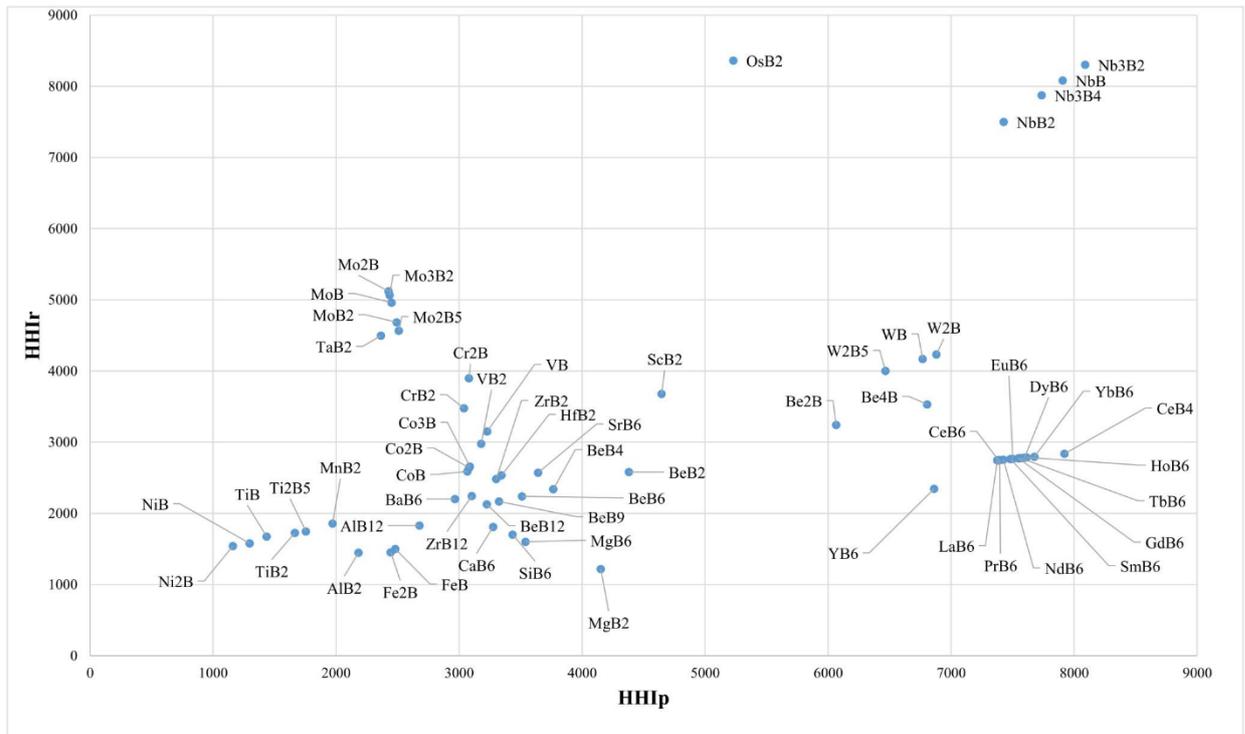


Рисунок 31 – Распределение боридов по значениям индексов Херфиндаля-Хиршмана по объемам производства (HHp) и разведанным запасам (HHr)

На рисунке 32 приведена диаграмма распределения оксидов по показателю  $HHr/HHp$ . Видно, что оксиды характеризуются значительным разбросом значений, при этом в категорию экономически нецелесообразных могут быть отнесены оксиды благородных металлов, а также ниобия, висмута, цезия, вольфрама, редкоземельных элементов. Предпочтительными оксидными соединениями для армирования матричных сплавов при получении литых металломатричных композитов с позиций экономической эффективности следует считать  $Al_2O_3$ ,  $TiO_2$ ,  $SiO_2$ ,  $ZrO_2$ ,  $V_2O_5$ .



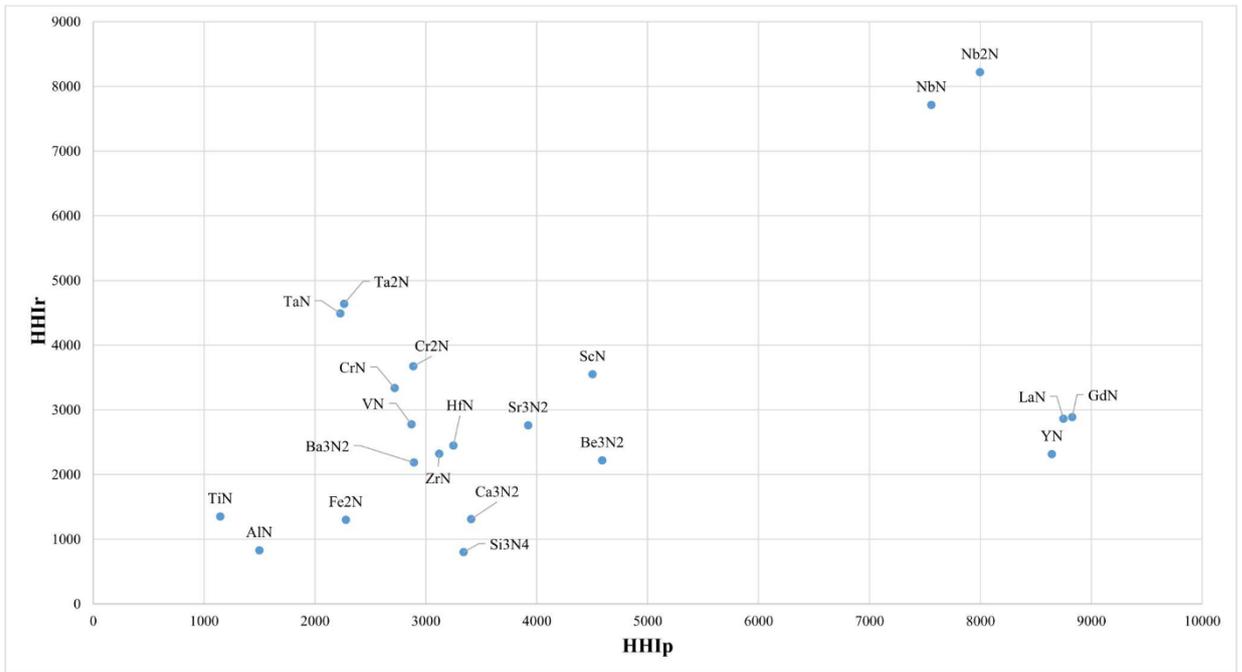


Рисунок 33 – Распределение нитридов по значениям индексов Херфиндаля-Хиршмана по объемам производства (ННр) и разведанным запасам (НННr)

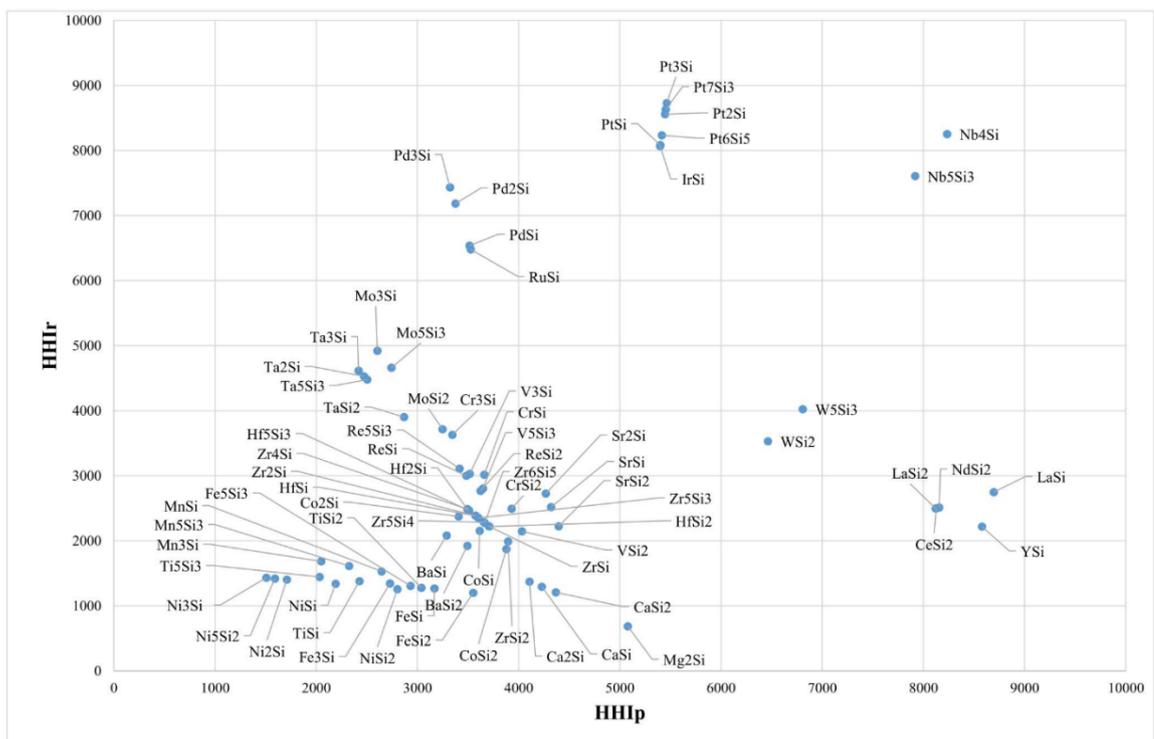


Рисунок 34 – Распределение силицидов по значениям индексов Херфиндаля-Хиршмана по объемам производства (ННр) и разведанным запасам (НННr)

На рисунке 35 приведена диаграмма распределения алюминидов по показателю  $HHr/HHp$ . Превышением критических значений индексов Херфиндаля-Хиршмана характеризуется немногочисленная группа соединений, включающих в основном алюминиды редкоземельных металлов. Предпочтительными для использования в качестве армирующих компонентов при получении литых металломатричных композитов следует признать алюминиды титана и никеля.

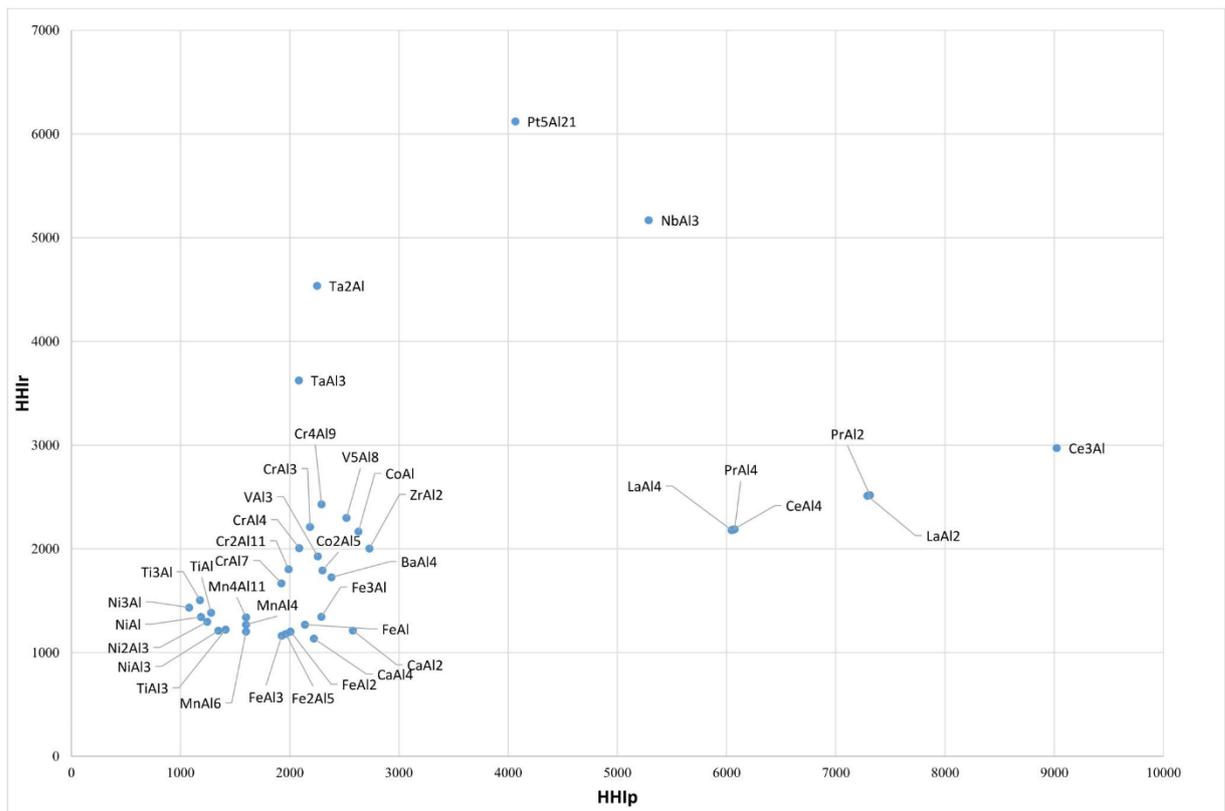


Рисунок 35 – Распределение алюминидов по значениям индексов Херфиндаля-Хиршмана по объемам производства ( $HHp$ ) и разведанным запасам ( $HHr$ )

Таким образом, в комплексе индексы Херфиндаля-Хиршмана по объемам производства и разведанным запасам исходного сырья могут служить одним из индикаторов потенциальной возможности широкого промышленного применения проектируемых металломатричных композитов.

Сопоставительный анализ различных групп соединений по критерию  $HHr/HHp$  свидетельствует о том, что приоритетное внимание с позиций эконо-

мической целесообразности их использования в качестве армирующих фаз при получении литых композиционных материалов должно быть уделено следующим компонентам: из карбидов SiC, B<sub>4</sub>C, TiC, Ni<sub>3</sub>C; из боридов TiB<sub>2</sub>, NiB, AlB<sub>2</sub>; из оксидов Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub>, MgO; из нитридов TiN, AlN; из силицидов Mg<sub>2</sub>Si, Ti<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>, Ni<sub>3</sub>Si; из алюминидов Al<sub>3</sub>Ti, Al<sub>3</sub>Ni.

#### **2.4. Перспективные компоненты для получения литых комплексно-армированных композиционных материалов**

Обобщая проведенный анализ, а также принимая во внимание стоимостные показатели и рыночную доступность, в качестве перспективных армирующих компонентов литых металломатричных композитов конструкционного назначения выбраны следующие соединения: для экзогенного армирования SiC, B<sub>4</sub>C; для эндогенного армирования Mg<sub>2</sub>Si, Al<sub>3</sub>Ti. Предложенный набор компонентов представляет собой основное направление поисковых экспериментальных исследований по синтезу перспективных составов металломатричных композитов, при этом целесообразно рассмотреть не только применение эндогенных или экзогенных частиц в моноварианте, но и оценить эффективность совместного использования эндогенных и экзогенных армирующих компонентов в комплексно-армированных композитах. В ходе дальнейшей работы с учетом физико-химической природы выбранных эндогенных компонентов фазу Al<sub>3</sub>Ti в литой структуре композиционных материалов получали в рамках реакционного подхода, а соединение Mg<sub>2</sub>Si – как фазу кристаллизационного происхождения.

Таким образом, на основе критериального подхода был сформирован перечень рекомендуемых соединений различного типа, использование которых является предпочтительным при получении литых металломатричных композитов. При этом термодинамическая стабильность служит отсеивающим критерием, позволяющим определить заведомо неподходящие соединения, а термомеханическая совместимость и удельная жесткость – оптимизационными критериями выбора армирующих фаз. Дополнительные критерии технологической совместимости и

кристаллографического соответствия позволяют выявить соединения с повышенной эффективностью армирующего действия. Все критерии являются универсальными с позиций применяемых матричных материалов и армирующих компонентов, и их использование ограничивается только доступностью исходных данных о тех или иных свойствах химических соединений. Предложенная методология проектирования литых композиционных материалов позволяет определить перечень потенциальных комбинаций матричных материалов и армирующих частиц, составляя основу для проведения последующих экспериментальных исследований для верификации выбранных компонентных составов и определения концентрационных диапазонов содержания легирующих элементов и армирующих фаз.

## 2.5. Выводы

1. Разработаны методологические принципы проектирования литых композиционных материалов, получаемых в условиях металлургических технологий комплексного экзогенного и эндогенного армирования. В основу предложенной системы выбора компонентов положен многокритериальный подход, базирующийся на применении фундаментальных принципов синтеза литейных сплавов.
2. Для последовательного выбора армирующих фаз и легирующих элементов разработан комплекс основных и дополнительных количественных критериев, обобщающих определенный набор характерных свойств и характеристик веществ и соединений (термодинамическая стабильность, термомеханическая совместимость, удельная жесткость, технологическая совместимость, степень кристаллографического соответствия, экономическая целесообразность). По каждому из критериев проведен детальный анализ широкого спектра неорганических соединений для установления потенциальной возможности их использования в качестве армирующих фаз при получении литых комплексно-армированных композиционных материалов.

3. Для сопоставительного анализа различных классов тугоплавких соединений по соответствующим критериям и определения конкретной номенклатуры потенциальных армирующих компонентов построены диаграммы распределения химических соединений в координатах взаимосвязанных параметров. На основе многокритериального отсеивания и ранжирования определена номенклатура соединений, перспективных для использования в технологиях экзогенного и эндогенного армирования алюминиевых сплавов.

### **ГЛАВА 3. Физико-химические основы и технологические принципы получения литых комплексно-армированных композиционных материалов системы Al-Al<sub>3</sub>Ti-X (где X = SiC, B<sub>4</sub>C) с эндогенными фазами реакционного происхождения**

#### **3.1. Термодинамическое моделирование межфазного взаимодействия при получении литых комплексно-армированных композиционных материалов с эндогенными фазами реакционного происхождения**

Для термодинамического моделирования фазовых равновесий в исследуемых системах использовали программное обеспечение Thermo-Calc v.5.0. Применительно к равновесной кристаллизации рассчитывали политермические и изотермические разрезы, поверхности ликвидус, а также зависимости доли фаз от температуры и концентрации элементов. Применительно к неравновесной кристаллизации строили кривые по модели Шейля–Гулливера, в которой приняты непрерывная диффузия в жидкой фазе и отсутствие диффузии в твердой фазе ( $D_{\text{ж}} \rightarrow \infty$ ,  $D_{\text{тв}} \rightarrow 0$ ). При таких условиях кристаллизация сплава любого состава начинается при его температуре равновесного ликвидуса, а заканчивается при температуре плавления самого легкоплавкого компонента.

Для автоматизации расчетов термодинамических характеристик многокомпонентных систем литых композиционных материалов использована оригинальная программная разработка [334]. Применяемое программное обеспечение разработано с использованием современных методов проектирования компьютерных программ на основе модульного и объектно-ориентированного подходов. Для создания расчетных модулей использована интегрированная среда разработки Microsoft Visual Studio (язык программирования C#). Основу алгоритма составил распространенный метод термодинамических расчетов по М.И. Темкину и Л.А. Шварцману. Метод позволяет определить численные значения констант равновесия  $K$  для заданного набора уравнений химических реакций в многокомпонентной системе через вычисление изменения изобарно-изотермических потенциалов  $\Delta G$ .

Схема реализованного алгоритма вычислений представлена на рисунке 36 [335]. Исходными данными для выполнения расчетов в программе служат стандартные значения термодинамических характеристик реагентов, заимствуемые в соответствующих справочных изданиях и электронных базах данных по термодинамическим свойствам индивидуальных веществ (Springer Materials (The Landolt-Bornstein Database), NIST Chemistry Webbook, NASA Thermo Build и др.). С использованием программы создан комплекс баз данных, содержащих сведения о расчетных термодинамических характеристиках процессов межфазного взаимодействия карбидных, боридных и нитридных фаз с алюминием (свидетельства о регистрации баз данных №2019620783, №2019620841, №2019620807).



Рисунок 36 – Схема алгоритма термодинамических вычислений

### 3.1.1. Термодинамическое описание фазовых равновесий в базовых системах Al-Ti-Si-C и Al-Ti-B-C

В системе Al-SiC в случае включения карбидов Al-Si-C,  $Al_4C_3$  и кремния в расчет формирование равновесной фазы SiC не происходит во всем рассматриваемом температурном и концентрационном интервале (рисунок 37, а). При подавлении карбидов Al-Si-C,  $Al_4C_3$  и включении кремния в расчет фаза SiC существует в технологически значимом интервале получения и жидкофазной переработки композитов, но по достижении температуре ее доля должна закономерно снижаться за счет неизбежного формирования эвтектического кремния (рисунок 37, б). Аналогичное происходит при увеличении углерода или снижении кремния, за счет чего формируется свободный углерод. Выбранные концентрации Si и C обеспечивают стабильное существование 10 об.% SiC во всем интервале кристаллизации.

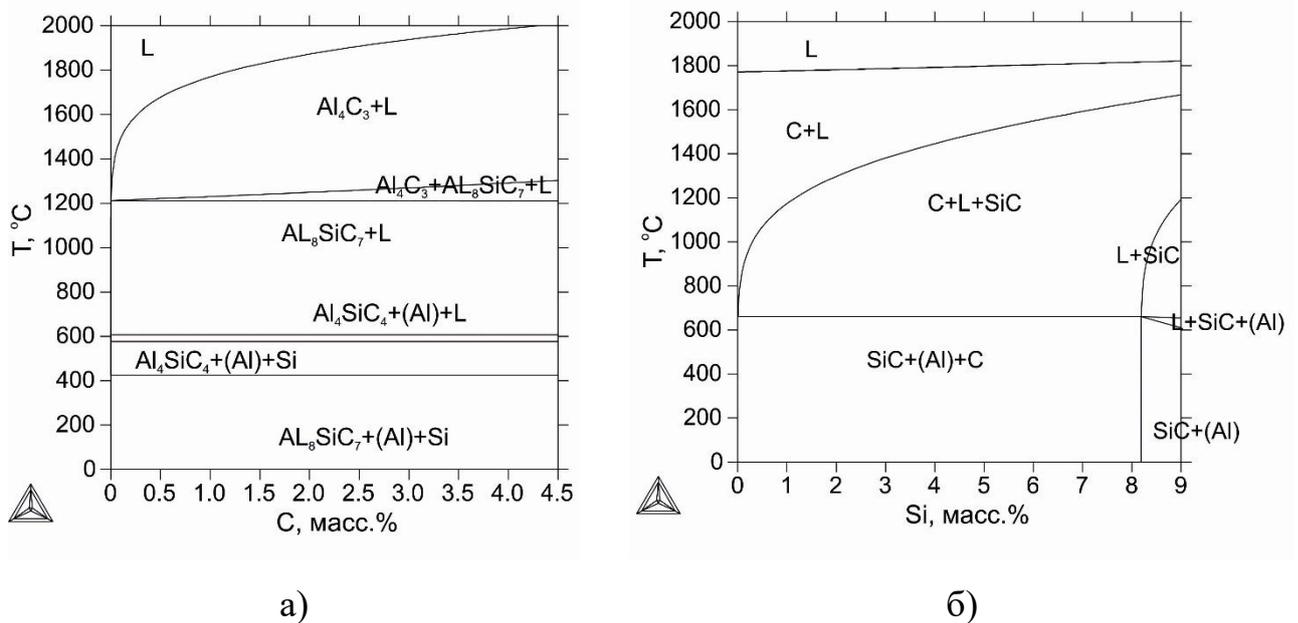


Рисунок 37 – Политермический разрез диаграммы состояния Al-Si-C без подавления фазы  $Al_4C_3$  (а) и с подавлением ее формирования (б)

В системе Al- $B_4C$  в случае включения фазы  $Al_4C_3$  в расчет с ее формирования начинается кристаллизация сплавов, содержащих свыше 1 масс.% C (рисунок

38, а). Несмотря на то, что при меньших концентрациях С первично формируется фаза  $B_4C$ , дальнейшее снижение температуры провоцирует формирование боридов алюминия, которые связывают бор и оставляют избыток углерода, который, в свою очередь, неизбежно образует с алюминием карбид  $Al_4C_3$  во всем рассматриваемом концентрационном интервале до 10 масс.% В и 5 масс.% С. Указанное явление не позволяет должным образом зафиксировать долю фазы  $B_4C$  в технологически значимом диапазоне и по окончании кристаллизации легированных сплавов. После подавления формирования фазы  $Al_4C_3$ , при отклонении от выбранной концентрации, обеспечивающей 10 об.%  $B_4C$ , в сторону увеличения бора, закономерно образуются бориды алюминия, а в сторону снижения – свободный углерод (рисунок 38, б). Аналогично в случае увеличения углерода появляется свободный углерод, а в случае снижения – бориды алюминия. Можно отметить, что указанные отклонения от формирования исключительно  $B_4C$  распространяются на весь интервал кристаллизации предполагаемого композита.

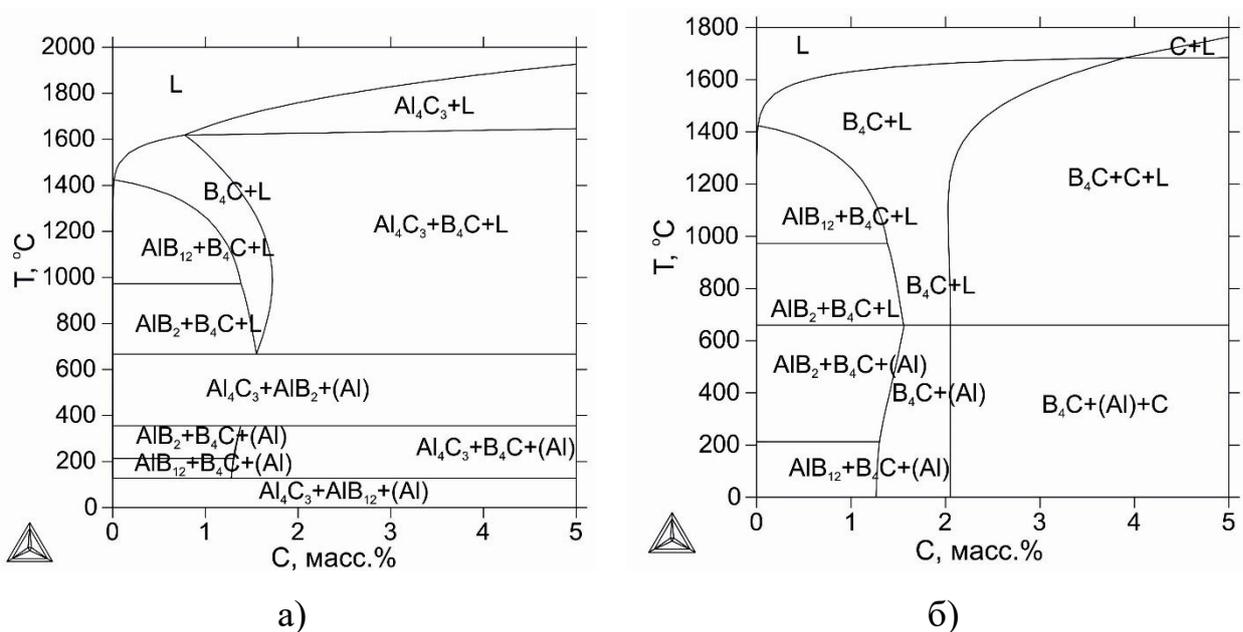


Рисунок 38 – Политермический разрез диаграммы состояния Al-B-C без подавления фазы  $Al_4C_3$  (а) и с подавлением ее формирования (б)

В системе Al-Ti-SiC взаимодействие титана с элементами карбида кремния начинается при температуре выше  $1800\text{ }^\circ C$  с образованием карбида титана, кото-

рый в процессе кристаллизации растворяется с образованием фазы  $Al_3Ti$  и, вероятно, восстановлением некоторого количества  $SiC$  (рисунок 39, а). С другой стороны, учитывая что технологически значимый диапазон температур не превышает  $950\text{ }^\circ\text{C}$ , формирования высокотемпературного карбида титана можно избежать, что должно сделать поведение сплавов указанной системы схожей с поведением двойных сплавов  $Al-Ti$ . Последнее подразумевает окончание кристаллизации в области  $(Al)+Al_3Ti$ , к которой при комплексном армировании добавляется карбид кремния.

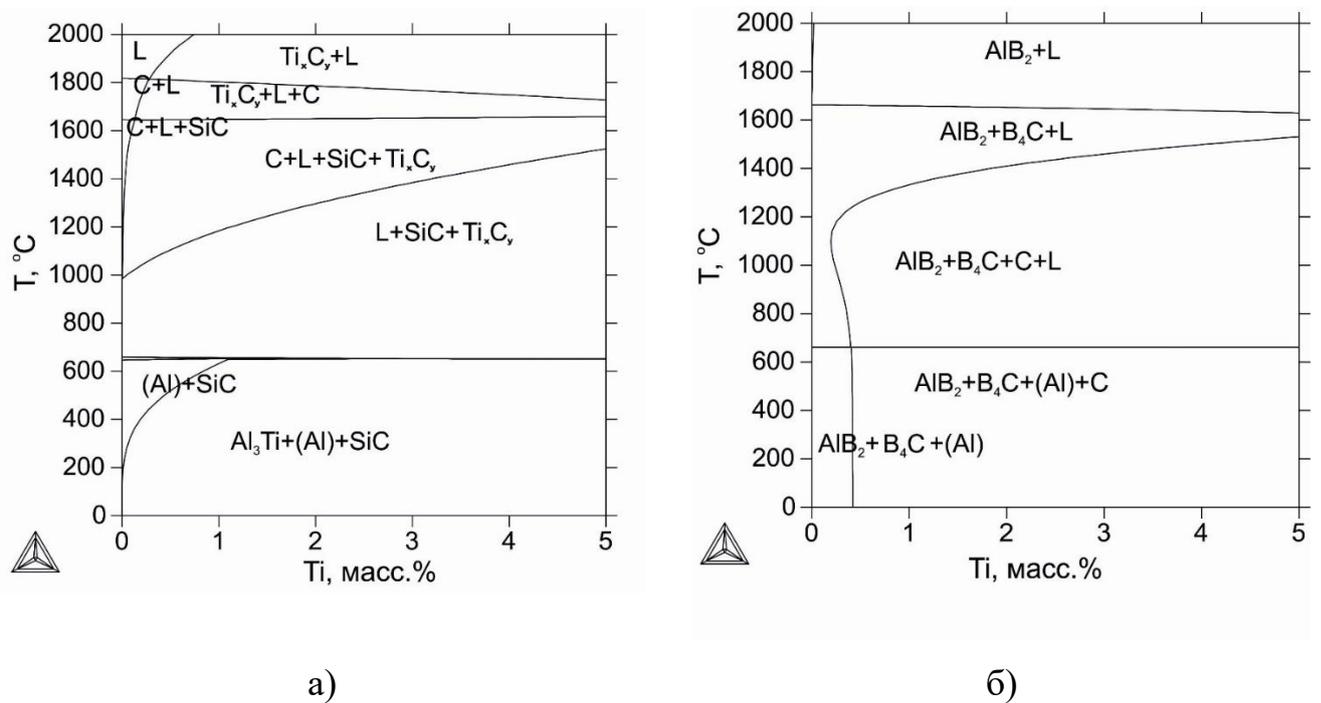


Рисунок 39 – Политермические разрезы диаграмм состояния  $Al-Si-C-Ti$  (а) и  $Al-B-C-Ti$  (б) в диапазоне концентраций титана от 0 до 5 масс.%

В системе  $Al-Ti-B_4C$  вследствие формирования диборида титана диаграмма состояния значительно отличается от двойной диаграммы состояния  $Al-Ti$  (рисунок 39, б). При содержании  $Ti$  менее 0,5% кристаллизация заканчивается в тройной области  $(Al)+TiB_2+B_4C$ . В случае более высокого содержания выделяется свободный углерод. В обоих случаях очевидна вероятность снижения содержания армирующей добавки вследствие взаимодействия экзогенных фаз с расплавом.

3.1.2. Термодинамика межфазных взаимодействий при химических реакциях между компонентами в литых композиционных материалах типа Al-Al<sub>3</sub>Ti-X (где X = SiC, B<sub>4</sub>C)

Понимание процессов взаимодействия компонентов алюмоматричных композиционных материалов наряду с анализом экспериментальных данных требует рассмотрения соответствующих тройных и более сложных фазовых диаграмм [336]. Диаграмма состояния Al-Si-C, являющаяся базовой для двойных литых композиционных материалов системы Al-SiC, к настоящему времени детально изучена [337]. Изотермический разрез диаграммы состояния Al-Si-C в плоскости концентрационного треугольника при температуре 900 °С приведен на рисунке 40.

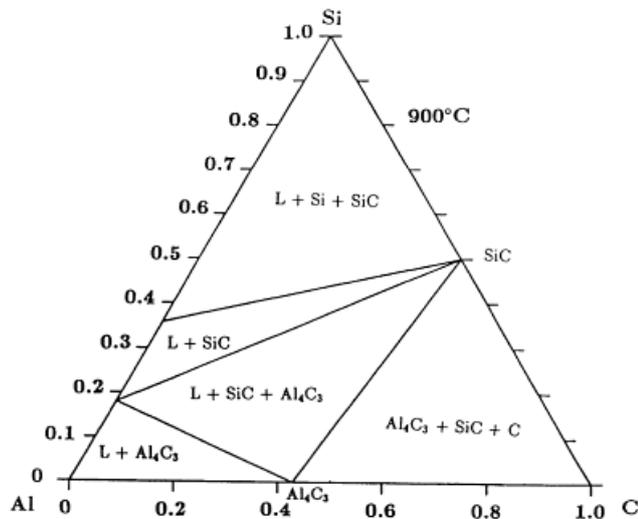


Рисунок 40 – Изотермический разрез диаграммы состояния системы Al-Si-C при температуре 900 °С [338]

По данным [336], фазы (Si), (C), SiC и Al<sub>4</sub>C<sub>3</sub> могут находиться в равновесии с Al в алюминиевом углу системы Al-Si-C. Кроме того, установлено существование тройных промежуточных соединений Al<sub>4</sub>SiC<sub>4</sub> (Al<sub>4</sub>C<sub>3</sub>·SiC) и Al<sub>8</sub>SiC<sub>7</sub> (2Al<sub>4</sub>C<sub>3</sub>·SiC), которые могут находиться в равновесии с алюминием при темпера-

турах от 1630 до 2000 °С. В интервале температур от 1400 до 1630 °С результатом взаимодействия между алюминием и SiC будет только одна тройная фаза Al<sub>4</sub>SiC<sub>4</sub>, образующаяся по следующим моновариантным превращениям [339]:



При температурах от 650 до 1400 °С наиболее вероятным является протекание моновариантной эвтектической реакции



По данным работ [336, 340] в таблице 8 приведены кристаллографические характеристики фазовых составляющих, формирующихся в системе Al-Si-C.

Таблица 8 – Кристаллографические характеристики фаз в системе Al-Si-C

Фаза	Температура, °С	Символ Пирсона	Пространственная группа	Параметры решетки		
				тип	<i>a</i> , нм	<i>c</i> , нм
(Al)	< 660	<i>cF4</i>	<i>Fm3m</i>	куб.	0,4049	-
(C)	< 3827 (субл.)	<i>hP4</i>	<i>P6<sub>3</sub>/mmc</i>	гекс.	0,2464	0,6711
(Si)	< 1415	<i>cF8</i>	<i>Fd3m</i>	куб.	0,5429	-
Al <sub>4</sub> C <sub>3</sub>	< 2156	<i>hR21</i>	<i>R3m</i>	ромб.	0,3335	0,8542
α-SiC	< 2730	<i>hP12</i>	<i>P6<sub>3</sub>mc</i>	гекс.	0,3078	15,12
β-SiC	< 1700	<i>cF8</i>	<i>Fd3m</i>	куб.	0,4359	-
Al <sub>4</sub> SiC <sub>4</sub>	< 1920	<i>hP16</i>	-	гекс.	0,3277	2,1676
Al <sub>8</sub> SiC <sub>7</sub>	< 2085	<i>hR11</i>	-	гекс.	0,3313	1,9242

Карбид кремния может существовать в кубической (C), гексагональной (H) и ромбоэдрической (R) кристаллических структурах. Полиморфизм SiC отличается формированием схожих кристаллических структур – политипов, общее количество которых составляет более 250. Наиболее часто встречающимися модификациями являются α-SiC (политипы 2H, 4H и 6H), имеющий гексагональную решетку.

ку, и  $\beta$ -SiC (3C) с гранцентрированной кубической решеткой. Уникальные физико-механические свойства карбида кремния, обуславливающие его широкое промышленное применение, определяются высокой прочностью связи Si-C.

В общем виде взаимодействие карбида кремния с металлическими расплавами может быть представлено следующими реакциями:

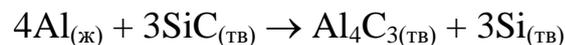


где символ в круглых скобках означает присутствие в растворе, а символ без скобок – выделение изолированной фазы. Виды металлов-основ литых композиционных материалов по характеру взаимодействия с SiC систематизированы в таблице 9.

Таблица 9 – Классификация металлов по характеру взаимодействия с SiC

Тип	Схема взаимодействия	Металл
I	Отсутствие взаимодействия	Au, Ag, Sn, Pb, Ge
II	$\text{Me} + \text{SiC} \rightarrow \text{Me}_x\text{Si}_y + \text{C}$	Ni, Fe, Cu, Co
III	$\text{Me} + \text{SiC} \rightarrow \text{Si} + \text{Me}_x\text{C}_y$	V, Al, Nb
IV	$\text{Me} + \text{SiC} \rightarrow \text{Me}_x\text{Si}_y + \text{Me}_x\text{C}_y$	Zr, Hf, Cr, Ta, W, Ti, Mo

Согласно [341], активное химическое взаимодействие карбида кремния с алюминиевым расплавом начинается при температурах выше 650°C по реакции

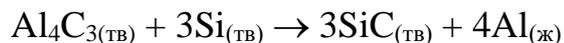


Соединение  $\text{Al}_4\text{C}_3$  резко снижает механические свойства изделий из литых композиционных материалов и реагирует с влагой окружающей среды [342]:



С повышением температуры от 650°C до 727°C количество кремния в жидкой фазе увеличивается с 1,5 ат.% до 4,8±0,5 ат.%, соответственно. Предполагается [343], что при достижении в расплаве концентрации кремния, близкой к равно-

весной (5 ат. %), реакция взаимодействия SiC с алюминиевым расплавом становится термодинамически невозможной, и осуществляется обратная реакция



с выделением кристаллов  $\alpha$ -SiC и  $\beta$ -SiC. После затвердевания матричного расплава граница раздела представлена кристаллами карбида алюминия и  $\alpha$ -твердым раствором Al(Si,C).

Таким образом, с термодинамической и кинетической точек зрения литые композиционные материалы представляют собой системы с развитой сетью внутренних границ раздела фаз, при их получении активно протекают диффузионные процессы и различные химические реакции на межфазных границах [344]. Для получения литых композиционных материалов с высокими заданными свойствами необходимо обеспечивать такой уровень взаимодействия между компонентами, при котором исключается деградация армирующей фазы и, как следствие, ухудшение или потеря необходимых эксплуатационных свойств. Это достигается за счет разработки новых технологий получения литых композиционных материалов, включающих выбор технологических параметров плавки и литья, рациональных принципов легирования матричных сплавов.

В присутствии титана характер взаимодействия в системе Al-Ti-SiC может существенно изменяться. Согласно диаграмме состояния Ti-Al (рисунок 41), твердый раствор титана в алюминии образуется при 665 °С в результате перитектической реакции между жидким сплавом, содержащим 0,15% Ti, и соединением  $\text{TiAl}_3$  [345]. Максимальная растворимость титана в твердом алюминии при температуре перитектической реакции составляет 1,32 масс.% (0,75 ат.%) [346]. Фаза  $\text{TiAl}_3$  (37,2 % Ti) имеет область гомогенности 36,5 – 37,5 % Ti и образуется по перитектической реакции при 1337 °С с участием  $\gamma$ -фазы, представляющей собой твердый раствор алюминия в TiAl [347].

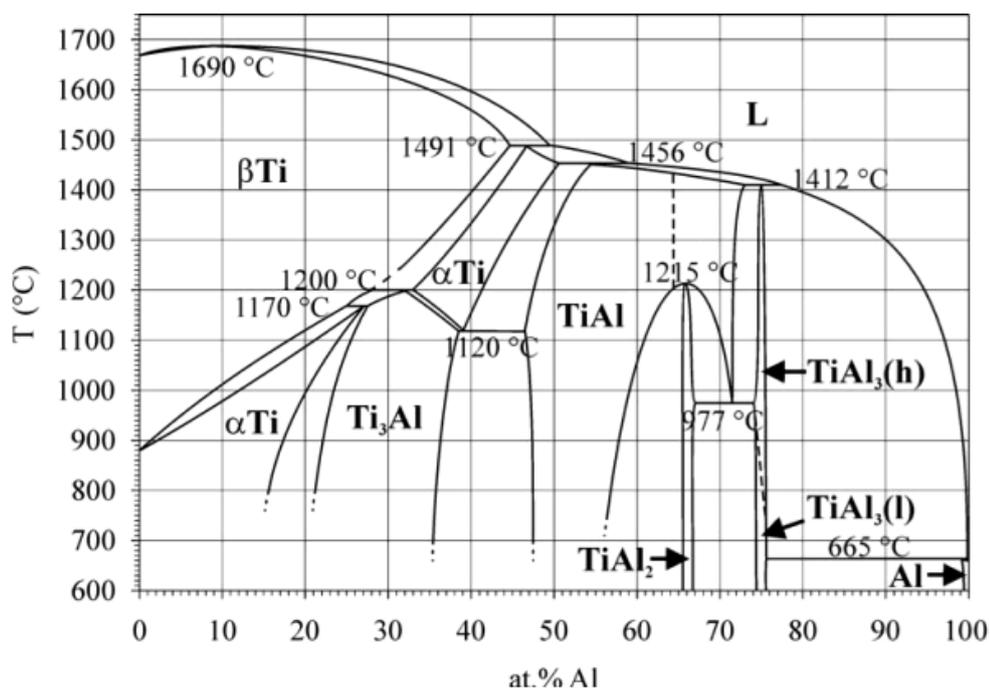


Рисунок 41 – Диаграмма состояния Ti-Al [345]

Титан как прекурсор для эндогенных армирующих фаз при получении комплексно-армированных композиционных материалов может активно взаимодействовать как с алюминием, так и с карбидом кремния. Исследование системы Ti-SiC показало [348], что интенсивное взаимодействие между этими компонентами начинается с температуры 900 °C. Микрорентгеноспектральный анализ указывает на преимущественную диффузию элементов карбида кремния в титан. Высказано предположение, что диффузионная зона состоит из силицида титана  $Ti_5Si_3$  и карбида титана  $TiC$ . Наряду с этими фазами, в системе Ti-SiC возможно образование соединения  $TiSi_2$  [349]. Электронографический анализ образцов, полученных гидравлическим прессованием смеси из частиц SiC и порошка титана и отожженных в проточном аргоне при температурах от 600 до 1300 °C в течение 5-100 ч, выявил зоны, состоящие из двойных фаз  $TiC$  и  $Ti_5Si_3$ , а также случайные включения тройной фазы  $Ti_3SiC_2$  [350].

На основании приведенной информации, для термодинамических расчетов выбран ряд потенциально возможных химических реакций в системе Al-Ti-SiC, для которых были выведены уравнения зависимости изобарно-изотермических потенциалов  $\Delta G_T^0$  и констант равновесия  $\lg K$  от температуры (таблица 10).

Таблица 10 – Температурные зависимости изобарно-изотермических потенциалов и констант равновесия реакций взаимодействия компонентов в системе Al-Ti-SiC

№	Реакция	$\Delta G^0_T$ , Дж/моль	$\lg K$
1	$4Al_{(ж)} + 3SiC_{(ТВ)} \rightarrow Al_4C_{3(ТВ)} + 3Si_{(ТВ)}$	$-39748 - 143,725 \cdot T$	$8688,087/T + 31,415$
2	$3Al_{(ж)} + Ti_{(ТВ)} \rightarrow Al_3Ti_{(ТВ)}$	$-142256 - 60,003 \cdot T$	$31094,208/T + 13,115$
3	$Al_{(ж)} + Ti_{(ТВ)} \rightarrow AlTi_{(ТВ)}$	$-75312 + 9,7608 \cdot T$	$16461,639/T - 2,134$
4	$Ti_{(ТВ)} + SiC_{(ТВ)} \rightarrow TiC_{(ТВ)} + Si_{(ТВ)}$	$-138490,4 + 2,802 \cdot T$	$30271,126/T - 0,613$
5	$Ti_{(ТВ)} + 2SiC_{(ТВ)} \rightarrow TiSi_{2(ТВ)} + 2C_{(ТВ)}$	$-31380 + 53,209 \cdot T$	$6859,016/T - 11,630$
6	$8Ti_{(ТВ)} + 3SiC_{(ТВ)} \rightarrow 3TiC_{(ТВ)} + Ti_5Si_{3(ТВ)}$	$-995792 + 220,723 \cdot T$	$217659,46/T - 48,246$
7	$5Ti_{(ТВ)} + 3SiC_{(ТВ)} \rightarrow Ti_5Si_{3(ТВ)} + 3C_{(ТВ)}$	$-424676 + 187,853 \cdot T$	$93438,05/T - 41,329$

По данным [351], расчет численных значений  $\lg K$  и  $\Delta G^0_T$  по приведенным уравнениям дает приближенные результаты, когда важен не столько конечный числовой результат, сколько знак и масштаб величины изобарно-изотермического потенциала изучаемой реакции. Поэтому полученные уравнения могут быть использованы для иллюстрации зависимости  $\lg K$  и  $\Delta G^0_T$  от температуры.

Для различных значений температуры можно вычислить величины стандартных изобарно-изотермических потенциалов и констант равновесия исследуемых реакций и построить графические зависимости  $\lg K = f(T)$  и  $\Delta G^0_T = f(T)$ . Такие графики дают очень удобный и быстрый способ оценки термодинамической возможности протекания химических реакций в широком интервале температур. Одновременное нанесение на одну диаграмму  $\Delta G^0_T = f(T)$  ряда прямых для нескольких реакций дает возможность оценить не только направление реакций и величину изобарно-изотермического потенциала каждой из них, но и путем сравнения выяснить более или менее благоприятные термодинамические условия для их протекания и большую или меньшую стабильность образующихся продуктов реакций. Построение графиков  $\Delta G^0_T = f(T)$  основывается на допущении о неизменности суммы теплоемкостей исходных и образующихся по реакции веществ. Принятие условия  $\Delta c_p = 0$  влечет за собой принятие и следствий из него, т.е.

неизменности с изменением температуры значений энтальпии и энтропии системы при протекании реакции, т.е.  $\Delta H = \text{const}$ ,  $\Delta S = \text{const}$ . Принятые допущения позволяют сделать вывод о прямолинейном характере изменения изобарно-изотермического потенциала с температурой (рисунок 42, а). В свою очередь, зависимости  $\lg K = f(T)$  выражаются кривыми, имеющими гиперболический характер (рисунок 42, б). Обозначения на графиках соответствуют номерам химических реакций в таблице 10.

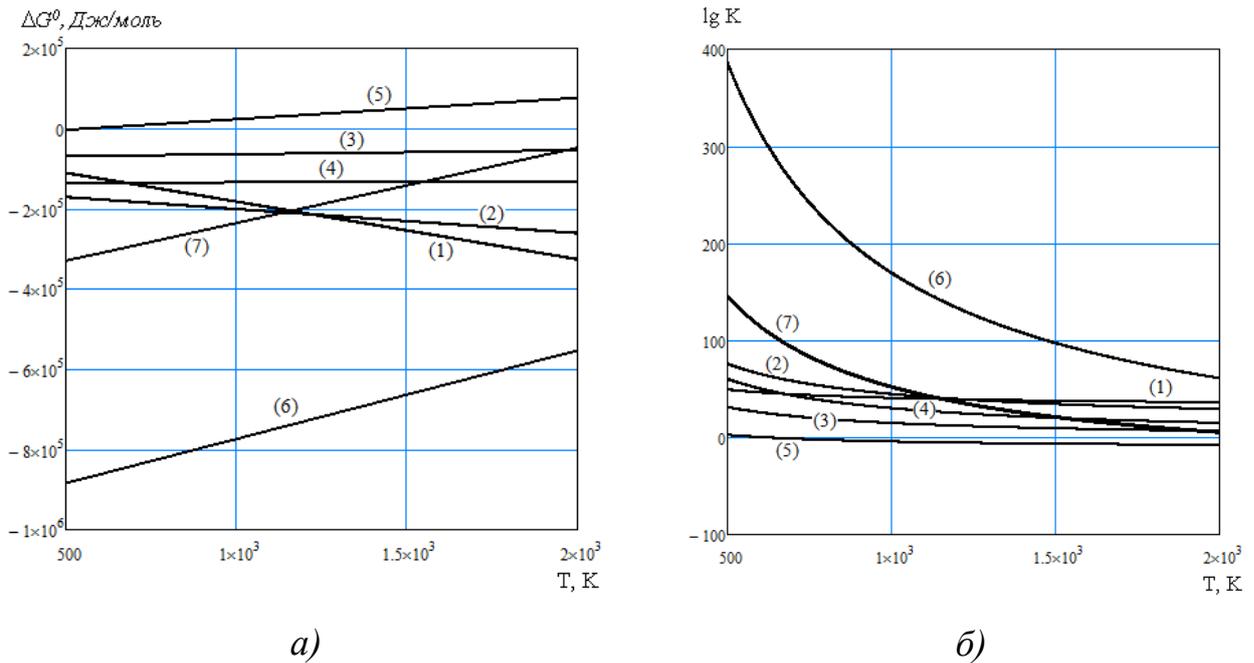
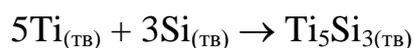
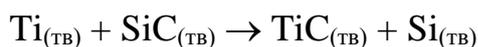


Рисунок 42 – Температурные зависимости  $\Delta G^{\circ}_T$  (а) и  $\lg K$  (б) для системы Al-Ti-SiC

Полученные результаты указывают на более активное взаимодействие SiC с титаном, чем с алюминием, в интервале температур 500-2000 К. Реакция (7) протекает более интенсивно, чем реакция (1), поскольку она более удалена от состояния равновесия. В результате этой реакции образуются карбид титана (TiC) и силицид титана (Ti<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>), формирующие переходную диффузионную зону. Предположительно [192], образование карбида титана происходит в результате диффузии атомов титана в частицы карбида кремния, а затем диффузия кремния через тонкий диффузионный слой карбида титана в титан обеспечивает формирование силицида титана. Таким образом, реакция (7) может протекать в два этапа:



Вместе с тем, значительный избыток алюминия способствует преимущественному протеканию реакции образования  $\text{Al}_4\text{C}_3$  (1), также имеющей большие отрицательные значения изобарно-изотермического потенциала при рассматриваемых температурах. В результате реакции возникает трехфазное моновариантное равновесие между непрореагировавшим карбидом кремния  $\text{SiC}$ , карбидом алюминия  $\text{Al}_4\text{C}_3$  и тройной жидкой фазой  $\text{Al-Si-C}$  при очень низком содержании углерода. После затвердевания матричного сплава граница раздела представлена кристаллами карбида алюминия и  $\alpha$ -твердым раствором  $\text{Al}(\text{Si},\text{C})$ . В работе [352] показано, что карбид алюминия образуется после диссоциации  $\text{SiC}$  в алюминиевом расплаве из обогащенного углеродом раствора в виде изолированных кристаллов с гексагональной огранкой.

Анализ расчетных данных показывает, что в рассмотренной системе возможна деградация экзогенной армирующей фазы, происходящая как за счет взаимодействия порошкообразного титана с частицами карбида кремния по реакции (7), так и за счет образования карбида алюминия по реакции (1). В связи с этим, необходимо строго контролировать температурные и временные режимы получения литых композиционных материалов, а также определять рациональные концентрации дополнительного легирования для формирования барьерных слоев благоприятных соединений на межфазных границах.

### 3.1.3. Влияние легирующих элементов на межфазное взаимодействие компонентов в системе $\text{Al-Al}_3\text{Ti-X}$ (где $X = \text{SiC}, \text{B}_4\text{C}$ )

Понимание процессов фазообразования в присутствии различных легирующих элементов позволяет целенаправленно управлять формированием структуры литых алюмоматричных композитов, содержащих экзогенные армирующие компоненты. Влияние легирующих элементов ( $\text{Si}, \text{Mg}, \text{Cu}, \text{Ti}$ ) на взаимодействие компонентов и формирование фазового состава при получении литых компози-

онных материалов с экзогенными частицами SiC и B<sub>4</sub>C моделировали с использованием методологии CALPHAD (CALculation of PHase Diagrams) [353,354]. Построение политермических разрезов проводили с использованием программы Thermo-Calc v.5.0 по схеме Al – [Si, Mg, Cu или Ti] – [SiC или B<sub>4</sub>C]. Исходя из наличия основных фаз, необходимых для расчета, были выбраны базы данных и сделаны допущения о невозможности формирования отдельных фаз. Например, в случае композита на основе SiC не предполагается разложение двойного соединения при относительно низких температурах с формированием эвтектического кремния. По этой причине были намеренно подавлены соответствующие фазы. На основании стехиометрического соотношения В:С и Si:С в соединениях B<sub>4</sub>C и SiC были выбраны соответствующие концентрации элементов. Информация о использованных базах данных, выбранных составах и принятых допущениях представлена в таблице 11.

База данных TTAL5 при указанных содержаниях элементов В и С не содержит фазы B<sub>4</sub>C, поэтому выбор был сделан в пользу базы TCAL4. В свою очередь, несмотря на то что в TCAL4 имеется фаза SiC, при попытке расчета с указанными содержаниями Si и С происходит ошибка. Последнее наиболее вероятно связано с неполноценностью базы данных применительно к конкретному содержанию 10 % SiC.

Сечения диаграмм строились исходя из концентрации элементов и температуры. Общий вид сечения представлял собой фрагмент диаграммы состояния, позволяющий оценить равновесный фазовый состав при изменении температуры с линии ликвидус до комнатной температуры. В случае наличия сложных фазовых превращений, сопровождающихся значительным количеством областей фазовых равновесий, область, отвечающая за эти трансформации, была увеличена и представлена в виде фрагмента диаграммы с характерными температурами и составом легирующего компонента.

Таблица 11 – Исходные данные и допущения, принятые при моделировании

Система Al-X-Z		База данных	Содержание элементов, масс.%		Подавление формирования фаз
X	Z		Армирующая фаза (Si, C, B)	Матричный сплав (Si, Mg, Cu, Ti)	
SiC	Cu	TTAL5	8,4% Si; 3,5% C	0-6% Cu (5% Cu в сплаве AM5)	Al <sub>4</sub> C <sub>3</sub> , Al <sub>4</sub> SiC <sub>4</sub> , Al <sub>8</sub> SiC <sub>7</sub> , SILICON
	Mg			0-14% Mg (6,5% Mg в сплаве AMг6л)	
	Ti			0-5% Ti	
B <sub>4</sub> C	Si	TCAL4	7,39% B; 2,0% C	0-14% Si (12% Si в сплаве АК12оч)	Al <sub>4</sub> C <sub>3</sub>
	Cu			0-6% Cu (5% Cu в сплаве AM5)	
	Mg			0-14% Mg (6,5% Mg в сплаве AMг6л)	
	Ti			0-5% Ti	

При моделировании системы Al-SiC-Cu показано, что высокотемпературная фаза SiC стабильна во всем интервале кристаллизации и не образует соединений с алюминием или медью (рисунок 43, а). В диапазоне температур 700-950 °С возможно формирование графита, который растворяется при приближении к линии, отвечающей формированию алюминиевого твердого раствора. Аналогично двойным сплавам температура солидус достаточно снижается с увеличением меди, и становится практически постоянной при более 4,5 мас.% Cu. При содержании меди 5 мас.% полного растворения фазы Al<sub>2</sub>Cu, согласно диаграмме и проведенному расчету, добиться невозможно. Тем не менее, ее количество меняется значительно с 8,95 мас.% при комнатной температуре до 1,38 мас.% при температуре вблизи

солидус. Характер неравновесной кристаллизации значительно не отличается от равновесной за исключением того, что фаза  $\text{Al}_2\text{Cu}$  образуется из жидкости.

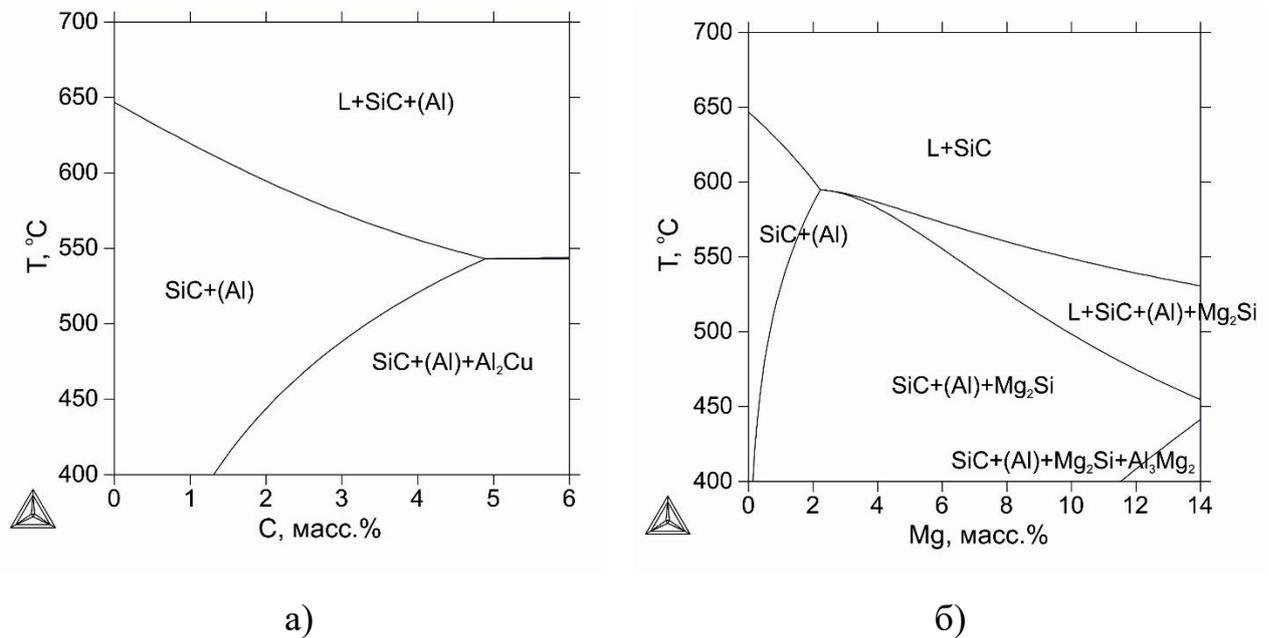


Рисунок 43 – Политермические разрезы диаграмм состояния Al-Si-C-Cu (а) и Al-Si-C-Mg (б)

В системе Al-SiC-Mg можно было ожидать взаимодействия магния с кремнием, что сказалось на образовании фазы  $\text{Mg}_2\text{Si}$  сразу после твердого раствора (Al) (рисунок 43, б). Кристаллизация заканчивается с образованием фазы  $\text{Al}_3\text{Mg}_2$ . При этом температура ее образования, а следовательно и область гомогенности, увеличиваются с увеличением магния, что отвечает за увеличение доли  $\text{Al}_3\text{Mg}_2$ . Следует отметить, что аналогичные параметры снижаются в случае  $\text{Mg}_2\text{Si}$ . Карбид кремния сохраняется в составе фазовой смеси в процессе кристаллизации. При 6 масс.% Mg при комнатной температуре фазовый состав соответствует четырехфазной области  $\text{Al}_3\text{Mg}_2+\text{SiC}+\text{Mg}_2\text{Si}+(\text{Al})$ . С повышением температуры до уровня близкого к линии солидус, фаза  $\text{Al}_3\text{Mg}_2$  полностью растворяется, в то время как доля  $\text{Mg}_2\text{Si}$  изменяется незначительно и составляет в указанном диапазоне порядка 0.6 мас.%. Неравновесная кристаллизация подразумевает формирование относительно низкотемпературных фаз  $\text{Al}_3\text{Mg}_2$  и  $\text{Mg}_2\text{Si}$  из жидкой фазы.

В системе Al-B<sub>4</sub>C-Si с добавлением кремния происходит преимущественно высокотемпературное формирование фазы Al<sub>8</sub>C<sub>7</sub>Si, которая при некоторых концентрациях кремния проявляет нестабильность и переходит в фазу Al<sub>4</sub>C<sub>4</sub>Si (рисунок 44). Тем не менее, образование обеих фаз очевидно приводит к формированию свободного бора, который взаимодействует с алюминием с формированием диборида. Таким образом, в кремнийсодержащей системе армирующей добавка B<sub>4</sub>C проявляет высокую активность и распадается. Тем не менее, этот распад не является полным, и фаза B<sub>4</sub>C присутствует во всем рассматриваемом интервале содержания кремния. При 12 масс.% кремния при комнатной температуре и температуре близкой к солидусу, фаза B<sub>4</sub>C отсутствует. Помимо изменения долей фаз, происходит превращение из Al<sub>8</sub>C<sub>7</sub>Si в Al<sub>4</sub>C<sub>4</sub>Si что провоцирует увеличение доли фазы AlB<sub>2</sub>. Неравновесная кристаллизация вследствие сложных фазовых превращений содержит порядка 15 ступеней, которые в том числе включают в себя формирование карбида кремния при окончании кристаллизации.

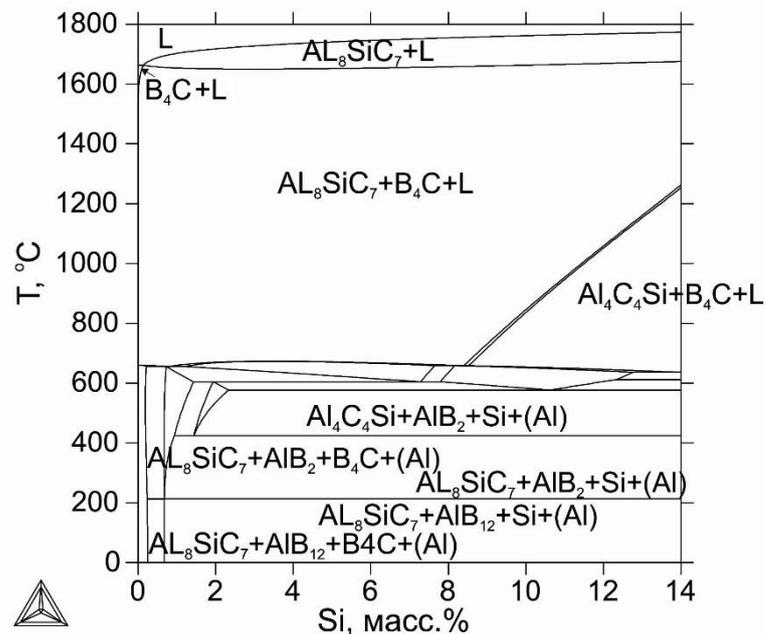


Рисунок 44 – Политермический разрез диаграммы состояния Al-B-C-Si

Качественно диаграмма состояния Al-B<sub>4</sub>C-Cu выглядит аналогичной диаграмме Al-SiC-Cu (рисунок 45, а). Температура сольвус монотонно повышается, а

температура солидус снижается с повышением содержания меди, что говорит о сужении двухфазной области (Al)+ $B_4C$ . При содержании меди 5% возможна температурная обработка на твердый раствор при 550 °С. Вследствие этого, при данной температуре ожидается получение двухфазной микроструктуры, состоящей из (Al) и  $B_4C$ . Интересно, что при неравновесной кристаллизации происходит образование свободного графита и диборида алюминия, в том числе в технологически значимом диапазоне. Однако со снижением температуры, по-видимому, происходит обратное формирование  $B_4C$ . При этом, в отличие от равновесной кристаллизации, фаза  $Al_2Cu$  образуется из жидкости.

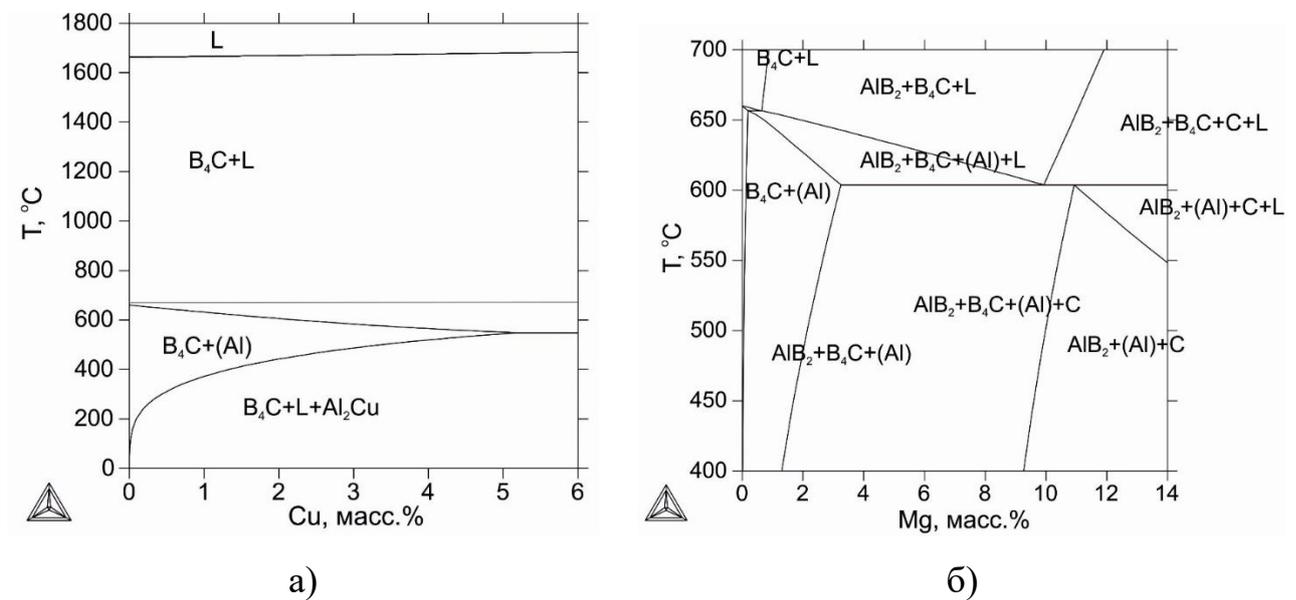


Рисунок 45 – Политермические разрезы диаграмм состояния Al-B-C-Cu (а) и Al-B-C-Mg (б)

В системе Al- $B_4C$ -Mg с увеличением содержания магния происходит формирование диборида магния (рисунок 45, б). Температура его выделения последовательно увеличивается и достигает немного выше 1000 °С при 13 масс.% Mg. Учитывая то, что эта фаза присутствует вплоть до окончания кристаллизации, снижая количество фазы  $B_4C$ , происходит также формирование свободного углерода. Важно отметить, что вследствие указанных эффектов, при более чем 8 масс.% Mg, фаза  $B_4C$  отсутствует в фазовой смеси, отвечающей за конец кристал-

лизации. При 6 масс.% Mg основная разница между фазовым составом при 25 и 600 °C состоит в изменении содержания фаз. В частности, следует отметить значительное снижение доли свободного углерода и диборида магния, что позволяет частично восстановить количество  $V_4C$  с 2 до 5,2 мас.%. Интересно, что неравновесная кристаллизация показывает формирование фазы  $Al_3Mg_2$  и заметное снижение температуры солидус, что также сопровождается полным исчезновением  $V_4C$ .

Выполненные прогнозные оценки влияния легирующих элементов на фазовый состав композиционных материалов с экзогенными армирующими фазами могут быть полезны при выборе направлений экспериментального поиска путей управления процессами межфазного взаимодействия компонентов на стадии проектирования составов алюмоматричных композитов, получаемых металлургическими методами. В частности, полученные данные позволяют проследить возможный состав продуктов взаимодействия на межфазных границах, а также оценить вероятность интенсификации или подавления процессов деградации экзогенной армирующей фазы при добавлении тех или иных легирующих элементов.

### **3.2. Выбор технологических схем получения литых комплексно-армированных композиционных материалов с эндогенными фазами реакционного происхождения**

Возможности для реализации технологических решений по получению гибридных металломатричных композитов металлургическими методами основаны на комбинации эндогенного и экзогенного армирования частицами различной физико-химической природы в условиях жидкофазного реакционного синтеза. Синтезируемые сплавы обладают двумя уровнями упрочнения матрицы, т.е. содержат эндогенные армирующие фазы, образующиеся при протекании реакций *in-situ* в матричном расплаве между реакционно-активными прекурсорами либо при первичной кристаллизации интерметаллидных соединений, и экзогенные армирующие фазы, условия для смачивания и усвоения которых создаются при протекании экзотермических реакций синтеза эндогенных фаз. Такой подход позволяет

существенно расширить потенциальные возможности для целенаправленного управления структурой металломатричных композитов с точки зрения формирования заданных свойств и обеспечить более высокую эффективность их последующего применения. По сравнению с моноармированными композиционными материалами, гибридное армирование обеспечивает возможность повышения эффективности армирующего действия компонентов за счет их совместного влияния, что позволяет снизить предельные концентрации армирующих частиц при сохранении необходимого уровня достигнутых свойств композитов.

Экспериментальный подбор рациональных вариантов ввода механоактивированных порошковых смесей в матричные алюминиевые расплавы осуществляли по двум направлениям: механическое замешивание смеси в расплав с помощью импеллера и ввод брикетированной смеси по технологии жидкофазного реакционного синтеза (СВС-процесс в расплаве) [355,356]. Во всех случаях в качестве компонентов шихты использовали первичные металлические шихтовые материалы, применяемые при получении стандартных марочных литейных сплавов, а также металлические и неметаллические порошки различного фракционного состава и морфологии.

При использовании метода механического замешивания порошковых смесей для получения литых металломатричных композитов армирующие частицы вводили в матричные расплавы путем засыпки на лопасти вращающегося импеллера. В этой серии экспериментов отработывали конструктивно-технологические параметры, непосредственно влияющие на степень усвоения армирующих частиц и на равномерность их распределения в объеме расплава, к наиболее значимым из которых были отнесены конструктивное исполнение замешивающего узла, частота вращения импеллера и температурно-временные параметры механического замешивания. Для решения этой задачи использовали опытную установку, состоящую из электрической печи сопротивления шахтного типа, станины для закрепления основных элементов замешивающего устройства, электродвигателя и патрона для закрепления сменных импеллеров различной конфигурации, подъемного и дозирующего устройств. Выбор вариантов конфигурации замешивающего

устройства осуществляли на основе анализа зарубежных технических решений по конструктивному исполнению импеллеров для реализации технологических процессов типа “stir casting” (в частности, [357-359] и др.). Был изготовлен комплект сменных импеллеров из нержавеющей стали AISI 316 с четырьмя плоскими лопастями, расположенными наклонно к вертикальной оси, при этом опробованы пять вариантов конструкции лопастного узла с различным углом наклона лопасти (15, 30, 45, 60 и 90 град).

В режиме предварительных экспериментов оценивали влияние угла наклона лопасти импеллера на усвоение расплавом порошковых смесей, содержащих экзогенную и реакционно-активную составляющие. При угле наклона 15 град фиксировалась значительная седиментация частиц и их локализация ниже лопастного узла (так называемый «конус осаждения»), что свидетельствовало о наличии «застойных» (неактивных) зон над лопастями импеллера. Лопастной узел с углом наклона 30 град показал отсутствие «застойных» зон в емкости тигля и высокую степень усвоения частиц (более 80%) при использовании рациональных температурно-временных режимов замешивания. Большой угол наклона лопастей приводил к резкому уменьшению осевого потока и повышению сдвигового давления, что ухудшает степень усвоения частиц (по-видимому, за счет отбрасывания на стенки тигля) и увеличивает потребляемую мощность. В этой связи дальнейшие эксперименты по оптимизации параметров замешивания порошковых смесей проводили с использованием импеллера, лопастной узел которого имеет угол наклона лопастей 30 град, что создает смешанный радиально-осевой поток расплава без образования глубокой воронки. Отмеченные особенности характерны для порошковых навесок во всем опробованном диапазоне фракционных составов вводимых частиц (от 10 до 300 мкм).

Опытные плавки по отработке температурно-временных параметров получения литых металломатричных композитов проводили в алуновом тигле емкостью до 1 кг (по алюминию) в электрической печи сопротивления GRAFICARBO. Матричный сплав перегревали до заданных температур (800, 850, 900 °C), снимали шлак и подавали на поверхность расплава навеску порошковой смеси при по-

стоянном перемешивании четырехлопастным импеллером со скоростью от 150 до 450 об/мин с варьируемой продолжительностью (от 5 до 15 мин). Импеллер погружали в расплав на глубину, составляющую 1/4 от высоты тигля. Температурные режимы плавки контролировали в течение всего эксперимента погружной термопарой ХА с использованием регистратора ВиЭР-104К. По завершении ввода частиц перемешивание импеллером продолжали в течение 5 мин при одновременном возвратно-поступательном перемещении импеллера по вертикальной оси для устранения возможной структурной неоднородности, затем импеллер извлекали, с поверхности расплава снова снимали шлак и разливали полученную композиционную суспензию при температуре 750°C в вертикальную стальную изложницу для получения слитков диаметром 20 мм и высотой 100 мм. Начальная температура изложницы была постоянной (25°C) во всех сериях экспериментов для обеспечения идентичных условий кристаллизации слитков.

На подготовительной стадии порошки экзогенных частиц прокаливали в печной атмосфере при температуре 650-700°C в течение 1 ч для удаления адсорбированной влаги и активации поверхности частиц. Реакционно-активные порошки прекурсоров просушивали в течение 1 ч при 100-120°C. При этом исходили из предположения, что присутствие различных загрязнений на поверхности армирующих частиц (к примеру, адсорбированных газов, влаги и т.п.) сопровождается уменьшением их поверхностной энергии и в итоге приводит к тому, что частицы не смачиваются расплавленным алюминиевым сплавом и отторгаются расплавом. Таким образом, применение термически обработанных частиц обеспечивает возможность получения литой структуры с более плотной адгезионной связью на межфазных границах.

В качестве экзогенных добавок использовали коммерчески доступные порошки карбида кремния и карбида бора (фракции ~63 мкм); в качестве прекурсоров для образования эндогенных армирующих фаз применяли порошки переходных металлов, в частности, титана (фракции 50 и 300 мкм), реагирующие с расплавом с образованием соответствующих алюминидов. На основе данных по влиянию легирующих элементов на межфазное взаимодействие, в качестве матрицы

использовали промышленные литейные алюминиевые сплавы систем Al-Si и Al-Mg, в частности, АК12 и АМг2, а также первичный алюминий А99 в качестве модельного матричного материала. Порошковые смеси готовили в планетарной шаровой мельнице Fritsch Pulverisette 6 (Германия) при скорости вращения 300 об/мин и отношении массы смеси к массе шаров 1:20. Было установлено, что соотношение экзогенной (условно инертной) и реакционно-активной составляющей в порошковой смеси существенно влияет на усвоение вводимых частиц расплавом. В частности, были опробованы соотношения активной и инертной составляющих как 1 : 1; 1,5 : 1 и 2 : 1. Увеличение доли реакционной составляющей в смеси до соотношения 2 : 1 способствует более полному усвоению всей смеси матричным расплавом, в то время как высокая доля условно инертной фазы может препятствовать взаимодействию прекурсоров с расплавом. По-видимому, превышение некоторого критического содержания экзогенных частиц в смеси приводит к тому, что керамические частицы, внедряющиеся в процессе предварительной механической активации порошков в более пластичные металлические частицы, блокируют прямой контакт реакционно-активных частиц с матричным расплавом.

В сериях экспериментов по предварительной отработке технологических параметров механического замешивания частиц в расплав последовательно варьировали температуру матричного расплава, время замешивания и частоту вращения импеллера [360]. Фиксировали взаимосвязь указанных факторов с усвоением частиц матричным расплавом и с общим качеством получаемых композитов (равномерность распределения частиц, наличие пористости и других литейных дефектов). Степень усвоения армирующих частиц оценивали путем взвешивания неусвоенного сыпучего остатка порошковой смеси и сравнения результатов с исходной навеской, а также с фазовым составом полученных образцов алюмоматричных композитов. Взвешивание осуществляли на высокоточных аналитических весах Adventurer Pro с точностью до 0,0001 г. Состав неусвоенного остатка и фазовый состав полученных алюмоматричных композитов определяли с использованием автоматического рентгеновского дифрактометра D8 ADVANCE (Bruker AXS, Германия). Пористость композитов в литом состоянии определяли как раз-

ницу между теоретической плотностью, рассчитанной по линейному правилу аддитивности, и фактической плотностью, определенной путем гидростатического взвешивания. Замешивание при температуре 800 °С на всех опробованных скоростях замешивания (от 150 до 450 об/мин) обеспечивало степень усвоения частиц менее 50% (рисунок 46). Повышение температуры замешивания до 850 °С сопровождалось увеличением степени усвоения до 90% при скорости вращения импеллера 300 об/мин. Дальнейшее увеличение температуры до 900 °С не приводило к повышению степени усвоения частиц.

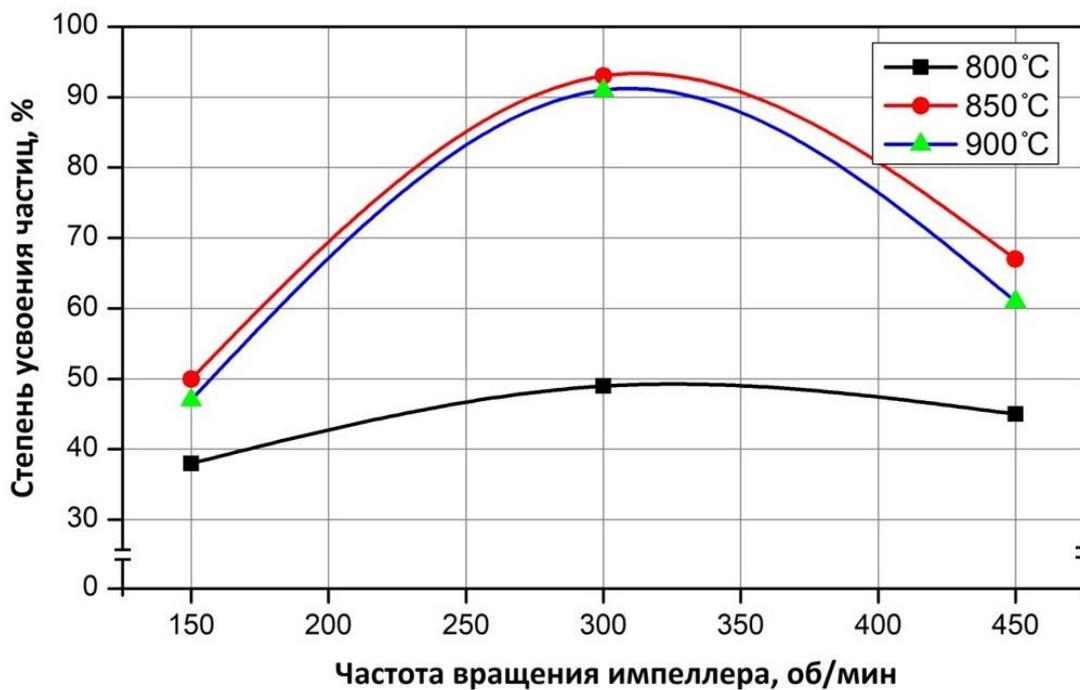


Рисунок 46 – Влияние температуры замешивания (°С) и частоты вращения импеллера (об/мин) на степень усвоения армирующих частиц карбида бора (%) алюминиевым расплавом

При предварительных экспериментах принимали во внимание, что недостаточная продолжительность замешивания может приводить к неравномерному распределению армирующих частиц в объеме расплава, а избыточная продолжительность повышает стоимость изготовления композита из-за дополнительных

энергетических затрат, снижает качество расплава за счет его газонасыщения и окисления при длительном интенсивном перемешивании, а также приводит к короблению и деформации лопастного узла импеллера вследствие продолжительного воздействия высоких температур и силовых нагрузок. Опытным путем было установлено, что деформирование лопастного узла начинается при продолжительности замешивания более 15 мин и сопровождается ухудшением равномерности распределения частиц. Каких-либо значительных различий в степени усвоения частиц при времени замешивания 5 мин и 10 мин в проведенных сериях экспериментов не было зафиксировано. Частота вращения импеллера является одним из наиболее значимых параметров, определяющих не только равномерность распределения армирующих частиц в расплаве, но и непосредственную возможность получения металломатричного композита. Было выявлено, что низкие скорости замешивания (150 об/мин) приводят к образованию конгломератов порошкообразных частиц в момент их ввода и сохранению этих конгломератов при последующем перемешивании, при этом степень усвоения частиц не превышала 40...50% в зависимости от прочих параметров замешивания. Увеличение скорости замешивания до 300 об/мин позволило повысить степень усвоения частиц до 90...93% при температуре 850 °С. Повышение скорости замешивания до 450 об/мин или до более высоких значений во всем рассматриваемом температурном диапазоне приводило к снижению степени усвоения до показателей 60...67% с образованием шлаково-порошковой взвеси над поверхностью расплава, а также сильным его вспениванием, что сопровождалось образованием крупных пор в структуре слитков. При этом фиксировали тенденцию к отбрасыванию частиц к стенкам тигля с образованием непропитываемых агломератов. Таким образом, наилучшим сочетанием параметров для опробованных условий получения алюмоматричных композитов механическим замешиванием порошковых смесей с позиций обеспечения максимальной степени усвоения частиц являются температура замешивания 850 °С, время замешивания от 5 до 10 мин, частота вращения импеллера 300 об/мин.

Другой опробованный вариант ввода порошковых смесей предусматривал предварительное брикетирование порошков экзогенной и реакционно-активной составляющей (рисунок 47). При этом подготовленные порошковые смеси дозировали, заворачивали в алюминиевую фольгу и компактировали в цилиндрические брикеты диаметром 10 мм и высотой 8...10 мм (в зависимости от насыпной массы) до остаточной пористости 30...35% на лабораторном гидравлическом прессе Carver 3664 (США).

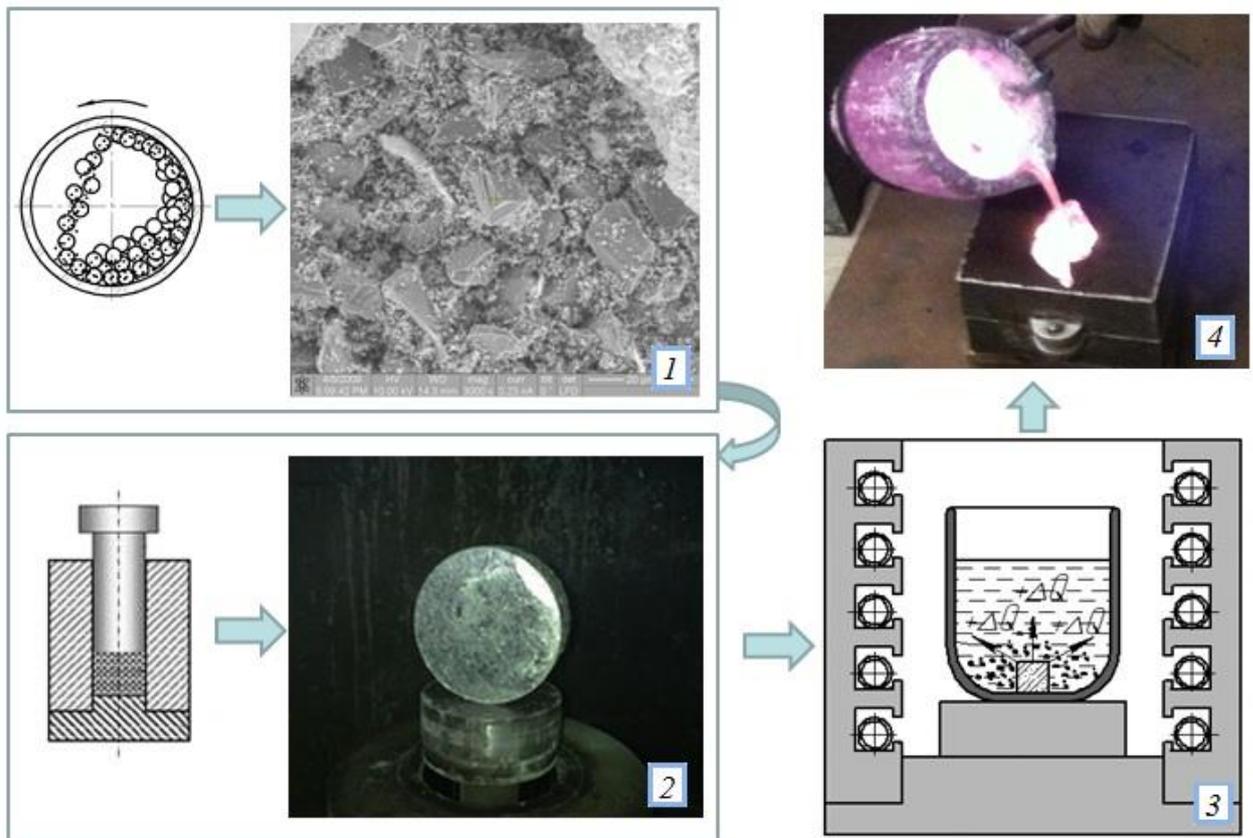


Рисунок 47 – Этапы процесса получения металломатричных композиционных материалов методом жидкофазного реакционного синтеза: 1 – смешивание исходных порошков; 2 – брикетирование композиционной смеси; 3 – ввод прессованных брикетов в матричный расплав с последующим перемешиванием и выдержкой; 4 – заливка расплава в форму

Ввод порошковых смесей в виде компактных брикетов при использовании рациональных режимов позволяет достичь повышенной степени усвоения частиц

в сравнении с традиционным методом механического замешивания, поскольку брикеты при подаче сразу уходят под зеркало расплава. При последующей изотермической выдержке объемный нагрев порошковых брикетов, погруженных в матричный расплав, инициирует интенсивное экзотермическое взаимодействие, сопровождающееся образованием эндогенных армирующих фаз [361]; при этом возникают большие локальные градиенты температур, что резко снижает контактный угол смачивания на межфазных границах и способствует усвоению экзогенных частиц. Присутствие в составе порошковых брикетов частиц переходных металлов, активно реагирующих с расплавом с образованием интерметаллидных фаз, обеспечивает необходимые условия для распада брикетов на отдельные фрагменты и, далее, на изолированные включения, распределяющиеся по объему расплава по механизму термоиндуцированного дрейфа вследствие конвективного массопереноса. Фактически, используемый подход занимает промежуточное положение между традиционной металлургией литейных сплавов и порошковой металлургией, сочетая элементы этих двух технологий (жидкофазное состояние матричного материала, ввод твердых порошков, реакционно-активные прекурсоры и т.д.) [362]. Одновременно с этим, данные решения имеют и характерные особенности металлургии литых композиционных материалов, в частности, взаимодействие металлических расплавов с армирующими компонентами при постоянном присутствии жидкой и твердой фаз. При этом предварительная механическая активация облегчает протекание реакций взаимодействия между компонентами порошковых смесей в расплаве, расширяя технологические возможности процесса жидкофазного реакционного синтеза при получении алюмоматричных композитов [363].

Время изотермической выдержки расплава после ввода порошковых брикетов варьировали от 5 до 60 мин, температуру выдержки изменяли от 800 до 950 °С. Было зафиксировано, что минимальное время выдержки, необходимое для полного распада брикетов при соотношении доли реакционно-активных и экзогенных компонентов как 2 : 1, составляет 15 мин при 900 °С. При меньшей продолжительности выдержки в расплаве присутствуют непрореагировавшие фраг-

менты брикетов, в то время длительная выдержка (более 30 мин) приводит к росту интерметаллидных фаз до крупных размеров (более 150-200 мкм). Снижение доли реакционно-активной составляющей в смеси до соотношений 1,5 : 1 и 1 : 1 приводило к подавлению процесса распада брикетов. Достичь полного распада и растворения брикетов с указанными соотношениями за счет увеличения продолжительности выдержки до 60 мин и температуры расплава до 950 °С не удалось. Таким образом, экспериментально подтверждено, что выдержка от 15 до 30 мин при 900 °С при вводе в алюминиевые расплавы порошковых брикетов технологически целесообразна при жидкофазном получении комплексно-армированных металломатричных композитов Al-Al<sub>3</sub>Ti-SiC и Al-Al<sub>3</sub>Ti-B<sub>4</sub>C.

### **3.3. Особенности поведения комплексно-армированных композиционных материалов как литейных материалов**

Возможность практического использования литых композиционных материалов для изготовления фасонных отливок во многом определяется их литейными свойствами. Так, жидкотекучесть металлов и сплавов обуславливается их вязкостью и поверхностным натяжением, которые, в свою очередь, зависят от химического состава и температуры заливки сплавов. Физическая природа жидкотекучести литых композиционных материалов более сложна и зависит от многих факторов, которые могут быть связаны со свойствами и строением отдельных компонентов сплавов в жидком состоянии (т.е. видом и составом композиционного сплава, теплоемкостью, теплопроводностью, особенностями кристаллизации и т.д.). Как правило, жидкотекучесть литых композиционных материалов понижается с увеличением объемной доли армирующих частиц и уменьшением их размеров. Вязкость жидкости, содержащей взвешенные монодисперсные частицы, принято рассматривать как функцию от процентного содержания присутствующих частиц, и в общем случае вязкость повышается с увеличением их объемной доли [364]:

$$\eta = \eta_0 \cdot (1 + k \cdot V_p), \quad (24)$$

где  $\eta$  и  $\eta_0$  – значения динамической вязкости композиционного и неармированного расплава, соответственно, Па·с;  $V_p$  – объемная доля армирующих частиц;  $k = 2,5$  для сферических частиц [365]. Последнее выражение известно как уравнение Эйнштейна для вязкости суспензий и дает приемлемые результаты только в области низких концентраций дисперсных частиц (до ~1 об.%).

Зависимость вязкости расплава от содержания дисперсных частиц в области средних и высоких концентраций имеет более сложный характер [366]:

$$\frac{\eta}{\eta_0} = A + B \cdot V_p + C \cdot V_p^2, \quad (25)$$

где  $A = 1$ ;  $B = 2,5$ ;  $C = 6,2$ .

В работе [367] предложена следующая зависимость для прогнозной оценки жидкотекучести литых композиционных материалов:

$$L = \frac{(\rho_m \varphi_m + \rho_p \varphi_p) \cdot a \nu}{2h \cdot (T_m - T_0)} \left[ H_m (1 - \varphi_p) + (C_m W_m + C_p W_p) \cdot \Delta T \right], \quad (26)$$

где  $L$  – жидкотекучесть,  $\rho$ ,  $\varphi$ ,  $C$ ,  $H$ ,  $W$  – плотность, объемная доля, удельная теплоемкость, скрытая теплота и массовая доля матричного сплава ( $m$ ) и армирующих частиц ( $p$ ), соответственно;  $a$  – радиус канала,  $\nu$  – скорость движения расплава,  $h$  – коэффициент теплопередачи на границе контакта металл-форма,  $\Delta T$  – перегрев расплава,  $T_m$  – температура плавления матричного металла,  $T_0$  – температура литейной формы.

Приведенная зависимость показывает, что на жидкотекучесть композиционного расплава наряду с объемной долей армирующих частиц также оказывают влияние их теплофизические характеристики и плотность. Уравнение дает удовлетворительные результаты лишь при оценочных расчетах жидкотекучести двухкомпонентных литых композиционных материалов, армированных экзогенными частицами. При этом не учитывается влияние следующих факторов на жидкотекучесть композитов [368]: осаждение и сегрегация частиц, а также постепенное затвердевание при потоке композитов в каналах; оттеснение частиц движущимся расплавом.

щимся фронтом кристаллизации при течении композитов в каналах; газовые пузыри и оксидные пленки в композитном расплаве; химическое взаимодействие между частицами и матричным металлом; размер, форма и площадь поверхности частиц; вязкость композиционной суспензии.

Для феноменологического описания механизмов формирования жидкотекучести композиционных материалов необходимо проанализировать воздействующие факторы. Известно, что все факторы, определяющие жидкотекучесть металлического расплава, в общем случае можно разделить на металлургические, такие как химический состав, уровень перегрева, скрытая теплота кристаллизации, вязкость, поверхностное натяжение, и литейные, такие как конфигурация отливки, скорость охлаждения, материал формы, характеристики ее поверхности и т.д. Для металломатричных композитов дополнительно следует учитывать факторы, относящиеся к присутствующим армирующим компонентам, такие как дисперсность, форма, объемная доля и др. По экспериментальным данным [369], жидкотекучесть композитов уменьшается с уменьшением размеров армирующих частиц при одинаковом значении их объемной доли, что объясняется увеличением общей площади поверхности частиц и возрастанием сопротивления потоку жидкости.

Морфологические характеристики армирующих частиц также будут оказывать влияние на жидкотекучесть композиционного расплава, при этом увеличение степени отклонения от идеальной сферической формы частиц будет приводить к большему падению жидкотекучести при заданных значениях температуры и объемной доли частиц. Кроме того, поскольку распределение армирующих частиц в расплаве не является идеально равномерным, эффекты агломерации частиц могут быть причиной уменьшения жидкотекучести композитов.

Присутствие армирующих частиц в композиционных материалах изменяет механизм кристаллизации расплава и затвердевания отливки. Предположительно, невысокие объемные доли частиц в алюминиевых сплавах не будут сопровождаться значимым изменением времени затвердевания в сравнении с неармированным состоянием, что можно объяснить компенсирующим эффектом за счет уменьшения общего количества теплоты, рассеиваемой вследствие снижения эф-

фективной теплопроводности композиционных суспензий. При высоком объемном содержании армирующей фазы вводимые частицы могут влиять на общее время затвердевания в значительной степени.

Работа по выводу аналитической формы уравнения, описывающего влияние различных факторов на жидкотекучесть металломатричных композитов, проведена совместно с В.Н. Шаршиным. В расчете меры жидкотекучести примем длину  $L$  прутка круглого сечения, периметром  $P$  и объемом  $V$ , который образуется при затвердевании после заполнения стандартной прутковой пробы Руффа жидкометаллической композицией. Для этого рассмотрим теплотехнические условия процесса: при отсутствии потерь тепла в окружающую среду количество тепла, которое было внесено в форму с расплавленным металлом  $Q_1$  или выделившееся внутри формы при его затвердевании  $Q_2$  должно быть всё поглощено формой и равно  $Q_3$ , т.е.

$$Q_1 + Q_2 = Q_3 \quad (27)$$

где:

$Q_1 = V \cdot \rho \cdot c \cdot (t_{\text{зал}} - t_0)$  – теплота перегрева жидкого металла, где  $\rho$  и  $c$  — плотность и удельная массовая теплоёмкость жидкого композиционного сплава;  $t_{\text{зал}}$  и  $t_0$  — температура заливки и температура нулевой жидкотекучести композиции;

$Q_2 = V \cdot \rho \cdot L$  – теплота кристаллизации, где  $L$  — удельная теплота кристаллизации расплава в жидкометаллической композиции;

$Q_3 = \alpha \cdot F \cdot (t_n - t_\phi) \cdot \tau$  – тепло, воспринимаемое формой, где  $\alpha$  - коэффициент суммарной теплоотдачи от расплава к поверхности формы,  $F$  – тепловоспринимающая поверхность формы,  $F = P \cdot l$ ;  $P$  — периметр канала,  $l$  – длина заполненного канала формы до места остановки потока;  $t_n$  – температура поверхности формы во время остановки потока,  $t_\phi$  – начальная температура формы,  $\tau$  – время от начала заливки до остановки потока расплава.

После подстановки в формулу (27) выражений, определяющих значения теплот  $Q_1$ ,  $Q_2$  и  $Q_3$ , получим

$$V\rho c(t_{\text{зал}} - t_0) + V\rho L = \alpha F(t_n - t_\phi)\tau \quad (28)$$

После преобразований:

$$(V/\tau)\rho[c(t_{\text{зал}} - t_0) + L] = \alpha F(t_{\text{п}} - t_{\text{ф}}) \quad (29)$$

или

$$(V/\tau)\rho[c(t_{\text{зал}} - t_0) + L] = \alpha Pl(t_{\text{п}} - t_{\text{ф}}) \quad (30)$$

В выражении (30)  $l$  – длина металлического прутка, полученного в пробе; фактически, это и есть жидкотекучесть. Поэтому выразим отсюда  $l$ , предварительно заменив её обозначение на общепринятое для жидкотекучести  $\lambda$ :

$$\lambda = (V/\tau) \cdot (\rho/\alpha \cdot P)[c(t_{\text{зал}} - t_0) + L]/(t_{\text{п}} - t_{\text{ф}}) \quad (31)$$

Аналогичная формула была получена по описанной выше методике в 60-х годах проф. А.А. Рыжиковым. Поэтому она в различных модификациях давно и широко известна в теории литейных процессов как формула А.А. Рыжикова. Как указывал сам автор, эта формула мало пригодна для практических расчётов, но удобна для получения аналитических зависимостей, поскольку дает качественное представление о влиянии различных тепловых и технологических факторов на жидкотекучесть.

Несмотря на то, что эта формула была получена для металлических расплавов, поскольку она не содержит режимных параметров течения жидкости, её с успехом можно использовать и для анализа влияния теплофизических свойств и технологических параметров литья на жидкотекучесть жидкометаллических композиций.

В частности, данная формула может быть использована при анализе влияния температуры перегрева композиции выше температуры нулевой жидкотекучести матричного сплава  $\Delta t_{\text{пер}} = t_{\text{зал}} - t_0$  на жидкотекучесть композиции. В соответствии с формулой (31), с увеличением температуры перегрева жидкотекучесть композиции повышается. Что подтверждается результатами многочисленных исследований при литье «стабильных композиций», формирование которых было завершено ещё на стадии приготовления.

Здесь необходимо отметить, что формула (31), как и все иные аналогичные формулы, не учитывает влияние внутренних процессов и реакций, протекающих в

самой жидкометаллической композиции в процессе литья, на её структуру и реологические свойства, способных радикально изменить механизм течения композиции. В случае протекания таких реакций влияние температуры перегрева на течение композиции будет описываться иными зависимостями.

Аналогично влияет на жидкотекучесть и начальная температура нагрева формы  $t_f$ . В соответствии с законом Фурье, чем выше начальная температура формы, тем меньше градиент температур и теплопередача от расплава к форме и, следовательно, дольше сохраняется теплосодержание расплава – больше жидкотекучесть.

Что касается влияния плотности жидкометаллической композиции на жидкотекучесть. В трудах классиков ничего об этом не известно, скорее всего, нет никакого влияния или очень слабое. Здесь можно отметить лишь следующее: во-первых, известно, что с увеличением плотности жидкости увеличивается инерционность движения потока этой жидкости и, следовательно, можно ожидать увеличения жидкотекучести, во-вторых, если рассматривать плотность как параметр, определяющий, в том числе, теплоаккумулирующую способность сплава, то следует ожидать увеличения жидкотекучести с увеличением плотности композиции. Поэтому зависимость жидкотекучести жидкометаллической композиции от плотности, отражённую в формуле (31), следует признать справедливой.

Теплосодержание жидкометаллической композиции существенным образом зависит от теплоёмкости  $c_{эфф}$  образующих её фаз. Поэтому, в полном соответствии с (31), чем больше теплоёмкость  $c = c_{эфф}$ , тем выше жидкотекучесть.

Чем больше удельная теплота кристаллизации базового сплава  $L$ , тем больше тепла выделится при образовании новых кристаллов твёрдой фазы, дольше сохранится «живучесть композиции» и будет больше жидкотекучесть до предела, соответствующего достижению критической доли суммарной твёрдой фазы (кристаллы твёрдого раствора матрицы + армирующие частицы).

Чем больше секундный весовой расход  $Q = V/\tau$ , тем больше кинетическая энергия струи и больше жидкотекучесть.

С другой стороны, чем больше коэффициент суммарной теплопередачи от расплава к форме  $\alpha$ , а также, чем больше величина периметра рабочей части полости формы  $P$ , тем выше скорость охлаждения и затвердевания жидкометаллической композиции и, следовательно, меньше жидкотекучесть.

Вместе с тем, эта формула не учитывает влияние перепада давлений в начале и конце потока, обеспечивающего течение любой жидкости и, в особенности, насыщенной суспензии, к которым относятся и жидкометаллические композиции, а также сопротивление течению потока, вызванного внутренним трением, обусловленным вязкостью.

Между тем, значение вязкости в данном случае настолько велико, что может практически нивелировать роль указанных выше теплофизических факторов, поскольку остановка потока может произойти задолго до образования критического объёма новой фазы или перемерзания внутреннего сечения канала.

С целью устранения указанных недостатков проведём модификацию формулы А.А. Рыжикова (31) применительно к анализу жидкотекучести жидкометаллических композиций.

Для этого воспользуемся формулой Пуазейля, полученной для определения секундного расхода вязкой суспензии:

$$Q = V/\tau = \pi R^4 \cdot \Delta P / (8\eta\lambda) \quad (32)$$

где  $V$  — объём суспензии, протекающий по каналу за время  $\tau$ ;  $R$  — радиус канала;  $\Delta P$  — перепад давлений в начале и конце потока;  $\eta$  — вязкость суспензии;  $\lambda$  — длина заполненного канала в форме или жидкотекучесть.

Поскольку формула французского физика и физиолога Пуазейля была получена для описания течения вязкой суспензии в ламинарном режиме, её допустимо использовать и для описания течения жидкометаллической композиции, которая в простейшем случае, собственно, и представляет собой вязкую суспензию.

Подставим формулу (32) в уравнение (28) и после несложных преобразований получим:

$$\lambda = [\Delta P \cdot \rho \cdot \pi R^4 / (8\alpha \cdot \eta \cdot F)] \cdot [c(t_{\text{зал}} - t_0) + L] / (t_{\text{п}} - t_{\text{ф}}) \quad (33)$$

Анализ формулы (33) позволяет дополнительно установить влияние целого ряда других важных факторов на жидкотекучесть жидкометаллических композиций. В частности, самым значительным фактором оказывается радиус канала: в соответствии с (33), зависимость жидкотекучести от размера канала носит квадратичный характер. Указанная зависимость настолько значительна, что на первый взгляд кажется сомнительной. Тем не менее, она напрямую следует из формулы Пуазейля, которая была получена в 1841 году и была многократно проверена экспериментально на различных вязких суспензиях. Кроме того, согласно (33), жидкотекучесть прямо пропорциональна перепаду давлений в начале и конце потока  $\Delta P$ . Отсюда следуют важные практические выводы для технологии литья жидкометаллических композиций.

В случае, если композицию заливают в форму только под действием металлостатического напора, то  $\Delta P = P_1 - P_2 = (P_{\text{атм}} + \rho gh) - P_{\text{атм}} = \rho gh$ , где  $g$  — ускорение силы тяжести,  $h$  — металлостатический напор расплава в стояке. Для варианта заливки алюмоматричной композиции плотностью, например,  $\rho = 3 \text{ г/см}^3$  под металлостатическим напором расплава в стояке 10 см, перепад давлений будет составлять ориентировочно 3000 Па или 0,003 МПа. Между тем, данного металлостатического напора расплава в стояке может быть недостаточно для обеспечения необходимой текучести композиции. В этом случае, согласно (33) можно дополнительно применить вакуумирование формы. Это позволит существенно повысить  $\Delta P$  и, следовательно, может способствовать увеличению жидкотекучести.

В частности, только вакуумирование формы до уровня  $P_2 = 0,01 \text{ МПа}$  позволит создать перепад давлений  $\Delta P = P_1 - P_2 = 0,101 + 0,003 - 0,01 = 0,094 \text{ МПа}$ . Таким образом, в соответствии с формулой (33) вакуумирование формы до уровня 0,01 МПа позволит увеличить жидкотекучесть жидкометаллической композиции практически в 30 раз. В связи с этим, представляет интерес изучить возможность применения для производства отливок из литых композиционных материалов технологии литья с противодавлением в формы, предварительно заполненные инертным газом.

Следующим важным фактором является обратно пропорциональная зависимость жидкотекучести жидкометаллической композиции от её вязкости. Эта зависимость находится в полном соответствии с существующими представлениями о влиянии вязкости на жидкотекучесть жидкометаллических композиций. Согласно (33), с увеличением вязкости жидкотекучесть жидкометаллической композиции снижается. Между тем, в формуле (31) параметр вязкости отсутствует. Однако с учетом условий ее применимости это не является недостатком, поскольку формула Рыжикова А.А. получена для металлических расплавов, вязкость которых согласно данным Пикунова М.В. и др. не оказывает существенного влияния на жидкотекучесть, хотя это является дискуссионным вопросом.

Важным преимуществом формулы (33) по сравнению с формулой (31) является более качественная зависимость жидкотекучести жидкометаллической композиции от величины тепловоспринимающей поверхности формы: в формуле (33) представляет собой площадь контакта с формой, а в формуле (31) это только величина периметра поверхности контакта.

Наряду с изложенным, проведенный анализ свидетельствует о необходимости учета особенностей формирования литейных свойств металломатричных композитов при проектировании литниковых систем [370]. Литниковые системы, применяемые для стандартных литейных алюминиевых сплавов, не всегда пригодны для литья металломатричных композитов на их основе. Это обусловлено высокой чувствительностью литых композитов к турбулентности, возникающей на дне стояка, когда металл входит в зумпф и меняет направление в питателе, и приводящей к появлению пор и раковин в отливках [371]. С учетом пониженной жидкотекучести композиционных расплавов предпочтение следует отдавать вариантам конструкции литниковых систем, обеспечивающих кратчайший путь расплава до полости формы и создающих условия для ламинарного режима заполнения формы.

### 3.4. Формирование структуры и свойств литых комплексно-армированных композиционных материалов с эндогенными фазами реакционного происхождения

Экспериментально показано, что комбинирование традиционных литейно-металлургических методов и процесса самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) эндогенных соединений в условиях жидкофазного совмещения реакционно-активных порошковых прекурсоров с матричными расплавами является перспективным подходом к получению металломатричных композитов гибридного состава [372]. Полученные данные о количественном фазовом составе и кристаллогеометрические параметры идентифицированных фаз в образцах моноармированных металломатричных композитов Al – 10% Al<sub>3</sub>Ti и Al – 5% В<sub>4</sub>С в сравнении с комплексно-армированными композитами Al – 10% Al<sub>3</sub>Ti – 5% В<sub>4</sub>С приведены в таблице 12. Соответствующие дифрактограммы образцов композитов приведены на рисунках 48–50.

Таблица 12 – Количественный фазовый состав моноармированных и комплексно-армированных композиционных материалов и кристаллогеометрические параметры идентифицированных фаз

Номинальный состав	Фаза	Количество, %	Пространственная группа	Параметры решетки		
				тип	<i>a</i> , нм	<i>c</i> , нм
Al – 10% Al <sub>3</sub> Ti	$\alpha$ -Al	90,65	Fm-3m	куб.	0,4049	-
	Al <sub>3</sub> Ti	9,35	I4/mmm	тетр.	3,8537	8,5839
Al – 5% В <sub>4</sub> С	$\alpha$ -Al	94,38	Fm-3m	куб.	0,4049	-
	C <sub>1.99</sub> B <sub>12.88</sub>	0,98	R-3m	гекс.	5,6530	12,1560
	В <sub>4</sub> С	4,64	R-3m	ромб.	5,6003	12,0860
Al – 10% Al <sub>3</sub> Ti – 5% В <sub>4</sub> С	$\alpha$ -Al	86,21	Fm-3m	куб.	0,4049	-
	Al <sub>3</sub> Ti	9,13	I4/mmm	тетр.	3,8537	8,5839
	В <sub>4</sub> С	4,65	R-3m	ромб.	5,6003	12,0860

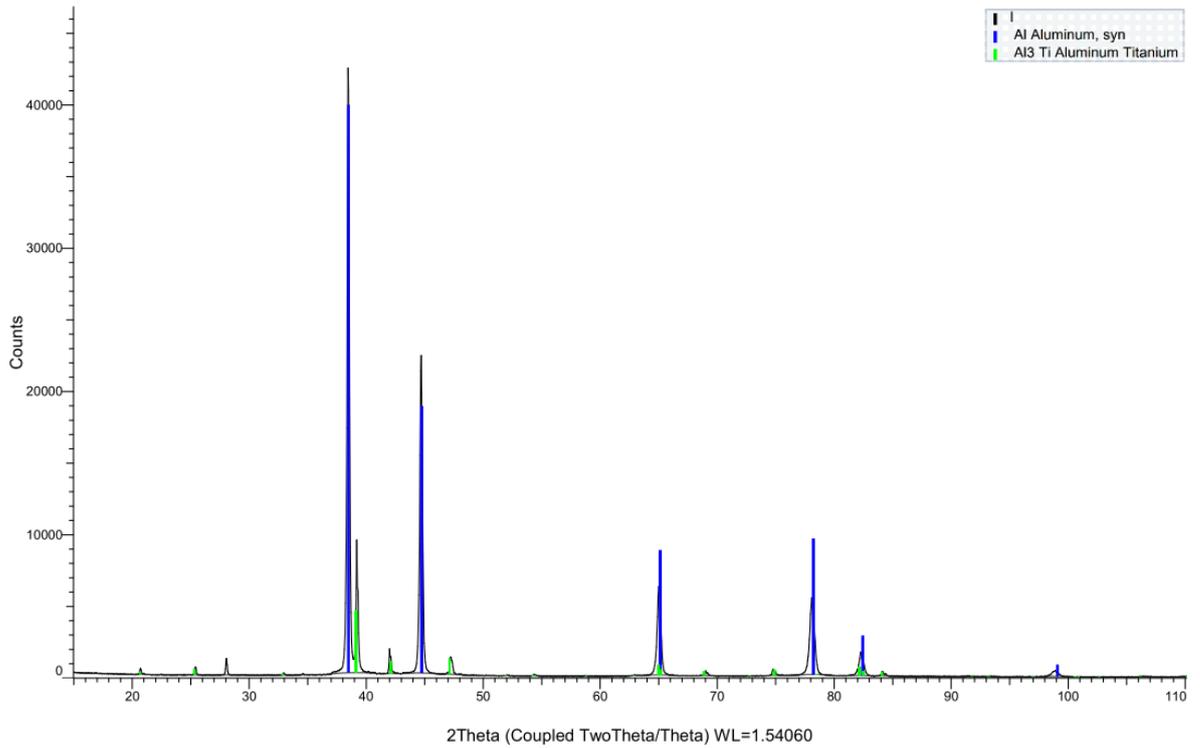


Рисунок 48 – Дифрактограмма моноармированного металломатричного композита Al – 10% Al<sub>3</sub>Ti

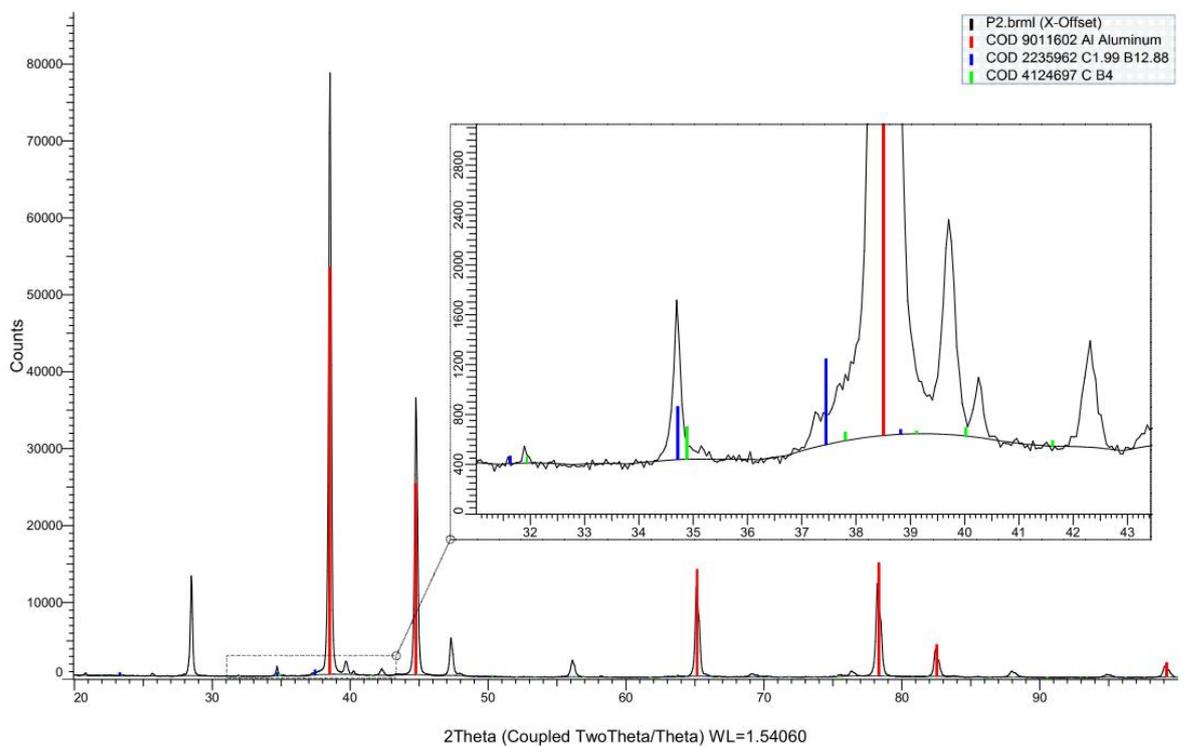


Рисунок 49 – Дифрактограмма моноармированного металломатричного композита Al – 5% B<sub>4</sub>C

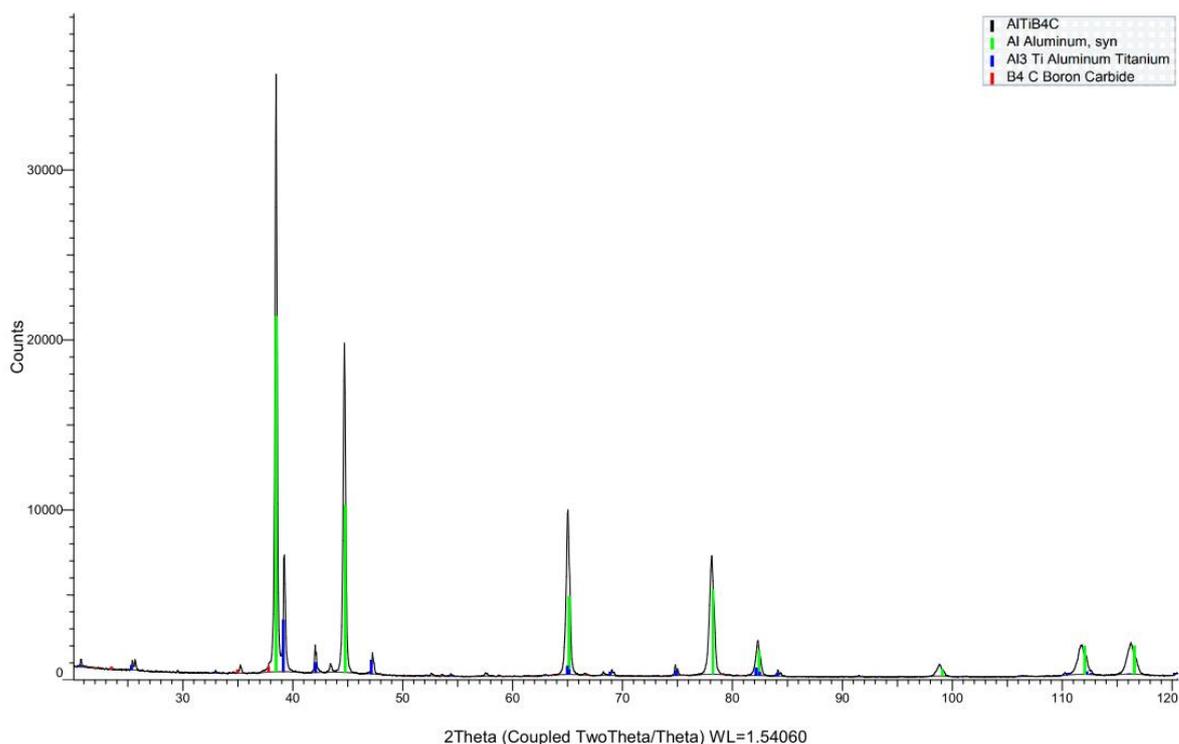


Рисунок 50 – Дифрактограмма комплексно-армированного металломатричного композита Al – 10% Al<sub>3</sub>Ti – 5% B<sub>4</sub>C

Анализ полученных данных о качественном и количественном фазовом составе рассматриваемых композитов свидетельствует о полном протекании процессов формирования целевых интерметаллидных фаз Al<sub>3</sub>Ti и о сохранении вводимых экзогенных частиц карбида бора. В процессах получения моноармированных композитов Al-B<sub>4</sub>C время контакта частиц с расплавом было сравнительно небольшим (~5 мин), поэтому формирование нежелательного карбида алюминия вследствие взаимодействия B<sub>4</sub>C с алюминиевым расплавом не происходило. Вместе с тем, продолжительный контакт жидкого алюминия и B<sub>4</sub>C при высоких температурах может сопровождаться частичной или полной деградацией карбида бора по реакции [373]:



При этом в образце Al-B<sub>4</sub>C обнаружено метастабильное соединение, идентифицированное как C<sub>1.99</sub>B<sub>12.88</sub> (COD 2235962). С этих позиций гибридные металломатричные композиты Al – 10% Al<sub>3</sub>Ti – 5% B<sub>4</sub>C находятся в более благоприятных условиях, поскольку изменение свободной энергии Гиббса в системе Al-Ti-

$B_4C$  с образованием  $TiB_2$  значительно более отрицательно, чем при образовании  $Al_4C_3$ , что свидетельствует о повышении термодинамической стабильности  $B_4C$  в алюминиевом расплаве в присутствии титана. В образцах гибридных композитов не обнаружены какие-либо метастабильные или промежуточные соединения, образование которых свидетельствовало бы о частичной деградации  $B_4C$  или о неполном взаимодействии порошкового титана с алюминиевым расплавом.

Сопоставительный анализ структуры композитов  $Al-Al_3Ti-SiC$  и  $Al-Al_3Ti-B_4C$  показывает, что, независимо от применяемых технологических подходов, в рассмотренных условиях применение порошков карбида бора как экзогенного компонента порошковых смесей во всех случаях дает лучшие результаты с позиций усвоения частиц расплавом, чем применение карбида кремния. Предполагается, что при повышенных температурах в отсутствие защитной атмосферы на частицах  $B_4C$  возможно формирование тонких оксидных слоев  $B_2O_3$ , который мог бы способствовать повышению смачиваемости частиц расплавом; однако экспериментальных подтверждений это предположение пока не получило. Распределение частиц карбида бора в литой структуре композитов было более равномерным, чем при использовании частиц карбида кремния. Общее качество получаемых литых образцов также существенно изменялось в зависимости от типа применяемой экзогенной составляющей. При замешивании порошковых смесей с экзогенными частицами карбида кремния в структуре композитов присутствовали агломераты частиц  $SiC$  с пустотами внутри; пористость композитов  $Al-10Al_3Ti-5SiC$  составляла в среднем 8,31% при механическом замешивании смесей и 6,25% при вводе смесей в брикетированном виде, в то время как для аналогичных условий пористость композитов  $Al-10Al_3Ti-5B_4C$  составляла 3,6% и 2,85%, соответственно. В целом, сохранение экзогенных частиц в литых образцах свидетельствует о целесообразности использования предложенных технологических решений для получения алюмоматричных композитов на основе исследуемых систем, однако необходимо продолжать дальнейший экспериментальный поиск путей повышения качества материалов.

Отметим, что частицы  $Al_3Ti$  следует рассматривать в качестве одного из весьма перспективных армирующих компонентов для получения эндогенно-армированных и гибридных металломатричных композитов вследствие их малой плотности, высокого модуля упругости и износостойкости, превосходной удельной прочности и жесткости при повышенных температурах. Литые эндогенно-армированные композиты с частицами  $Al_3Ti$  на практике можно получать в результате прямой химической реакции между твердым титановым порошком и алюминиевым расплавом [374]. Подобный подход к получению композиционных материалов имеет значительные преимущества: хорошее смачивание армирующей фазы, чистые межфазные границы между наполнителем и матрицей без присутствия каких-либо нежелательных продуктов взаимодействия.

На рисунке 51 приведены для примера снимки структуры образцов алюмоматричных композитов системы  $Al-Al_3Ti$  в литом состоянии. Количественная оценка параметров микроструктуры проведена по рисунку 51(а). На рисунке 52 представлена гистограмма распределения частиц  $Al_3Ti$  по размерам. Видно, что гистограмма достаточно хорошо аппроксимируется логнормальным распределением. Средний линейный размер образовавшихся частиц алюминидных фаз составил 11,42 мкм. Общая доля площади, занимаемая частицами на рассматриваемом изображении, оценивается в 10,27%. Степень равномерности распределения частиц, рассчитанная по разработанной методике (изложена в главе 5), составляет 0,369, что значительно лучше аналогичного показателя для экзогенно-армированных композиционных материалов. Важно отметить, что в рассматриваемом случае такой показатель равномерности распределения частиц достигается без использования специального оборудования (импеллерные устройства и т.п.). Средние значения твердости образцов алюмоматричных композитов в литом состоянии составили 141,6 НВ, в то время как твердость неармированной матрицы находилась на уровне 92 НВ.

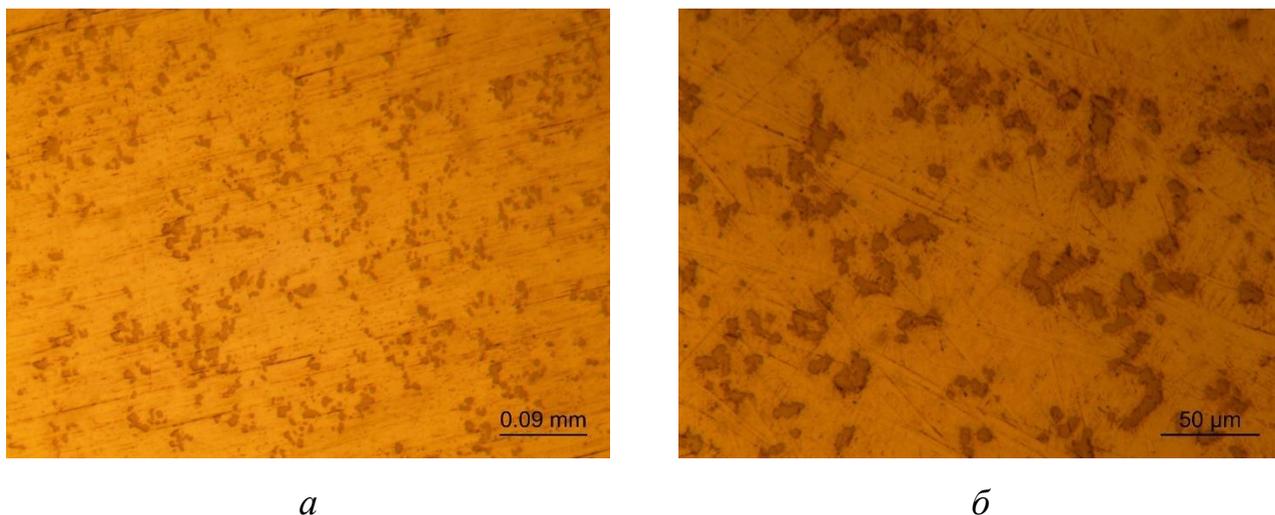


Рисунок 51 – Репрезентативные изображения структуры алюмоматричных композитов системы Al-Al<sub>3</sub>Ti в литом состоянии при увеличениях x100 (а) и x200 (б)

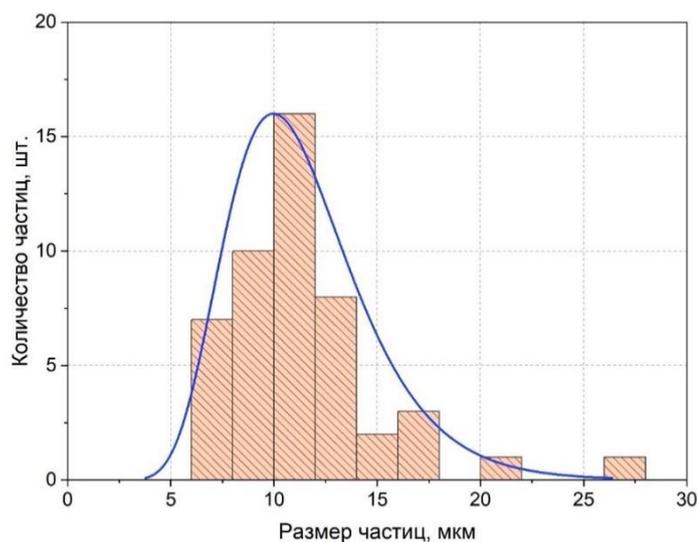


Рисунок 52 – Гистограмма распределения частиц Al<sub>3</sub>Ti по размерам (по диаметру Ферета) и аппроксимирующая кривая

Реакционное взаимодействие между титаном и алюминием имеет большое влияние на скорость образования и морфологию частиц Al<sub>3</sub>Ti. Прямой реакционный синтез в системе Al<sub>(жс)</sub> – Ti<sub>(тв)</sub> зависит только от температуры и времени процесса. Образующиеся при взаимодействии частицы самопроизвольно распределяются по всему объему расплава. По мере насыщения матричного расплава образующейся дисперсной фазой расплав переходит в твердожидкое «тестообразное»

состояние с высокой вязкостью, что обусловлено примерно трехкратным ростом объемной доли интерметаллических фаз в композите по отношению к доле введенного порошкового титана. Учет обозначенного явления важен для получения металлматричных композитов с заданной долей армирующей фазы для последующего применения в процессах гравитационного литья. Визуально прохождение реакции в расплаве может быть подтверждено выделением энергии в форме теплоты и яркого свечения. Протекание реакции во всех случаях сопровождалось повышением общей температуры расплава на 30-50 °С.

Сопоставительный анализ результатов изучения микроструктуры композитов с эндогенными фазами  $Al_3Ti$  и существующих представлений о механизме взаимодействия порошкообразных частиц титана с алюминиевым расплавом, в частности [375], приводит к необходимости рассмотрения процессов формирования частиц  $Al_3Ti$  с учетом положений теории диффузии (рисунок 53).

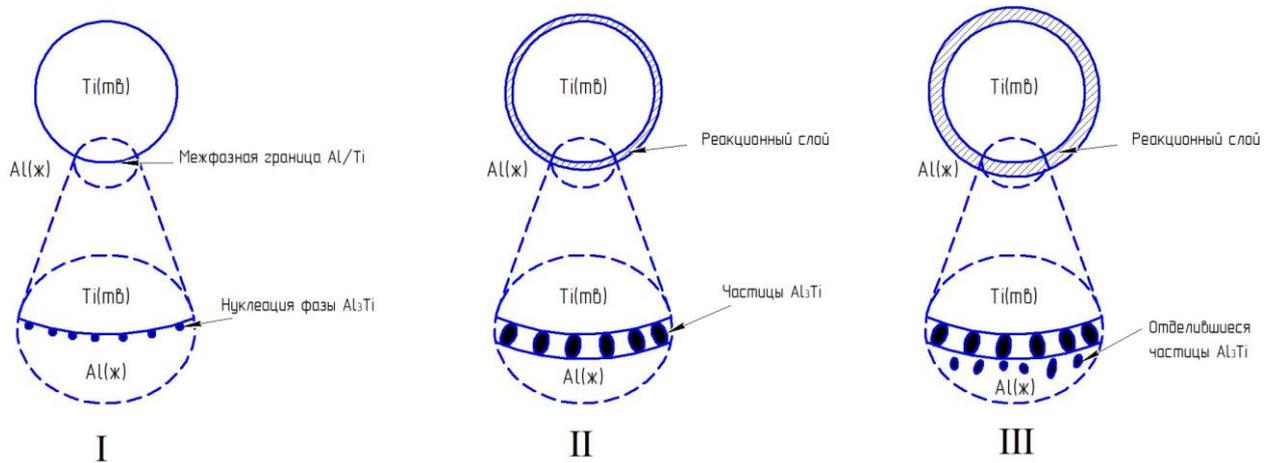


Рисунок 53 – Схематическое изображение, поясняющее механизм образования армирующих частиц  $Al_3Ti$ : стадия I – зарождение частиц  $Al_3Ti$ ; стадия II – рост частиц  $Al_3Ti$ ; стадия III – отделение частиц  $Al_3Ti$  и их распространение по объему расплава

На первом этапе твердый титан, контактирующий с жидким алюминием, образует диффузионную пару  $Al_{(ж)} - Ti_{(м)}$ . Скорость реакционного взаимодействия будет определяться коэффициентом диффузии титана в расплаве алюминия,

который для иллюстрации процессов эволюции фаз в системе Al-Ti можно оценить с использованием уравнения Аррениуса:

$$D = D_0 \cdot \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right), \quad (34)$$

где  $D_0$  – постоянная диффузии,  $Q$  – энергия активации диффузии,  $R$  – универсальная газовая постоянная,  $T$  – температура реакции. Принимая по данным работы [376]  $D_0 = 4,29 \cdot 10^{-7} \text{ м}^2/\text{с}$ ,  $Q = 36300 \text{ Дж/моль}$ ,  $R = 8,31 \text{ Дж/моль}\cdot\text{К}$ ), представим коэффициент диффузии титана в алюминиевом расплаве следующим образом:

$$D_{\text{Ti/Al}} = 4,29 \cdot 10^{-7} \cdot \exp\left(-\frac{36300}{8,31 \cdot T}\right) \quad (35)$$

Полученное соотношение представим в виде графической зависимости  $D_{\text{Ti/Al}} = f(T)$  в интервале температур 950-1150 К (рисунок 54). Полученные оценки вполне ожидаемо свидетельствуют о том, что значение  $D_{\text{Ti/Al}}$  возрастает с увеличением температуры, следовательно, скорость реакции между твердым титаном и алюминиевым расплавом будет повышаться при повышении температуры.

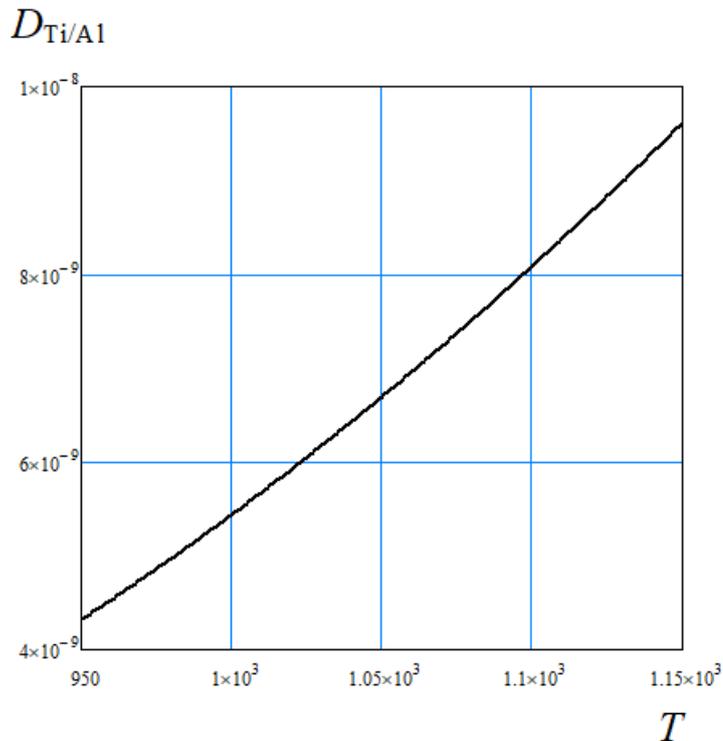


Рисунок 54 – Зависимость коэффициента диффузии твердого титана в жидком алюминии ( $D_{\text{Ti/Al}}$ ) от температуры ( $T$ , К)

По данным двойной диаграммы состояния системы Ti-Al, растворимость титана в жидком алюминии сравнительно низкая в технологически значимом интервале температур (700-850 °С). Твердый раствор титана в алюминии образуется при 665 °С в результате перитектической реакции между жидкостью, содержащей 0,15% Ti, и соединением Al<sub>3</sub>Ti. Фаза Al<sub>3</sub>Ti (37,2 % Ti) имеет область гомогенности 36,5 – 37,5 % Ti и образуется по перитектической реакции при 1337 °С. Процессы первичной диффузии атомов титана через поверхность раздела Al/Ti в алюминиевый расплав приводят к образованию пересыщенного раствора вблизи поверхности раздела, что приводит к зарождению фазы Al<sub>3</sub>Ti на поверхности твердой титановой частицы.

С увеличением продолжительности взаимодействия между компонентами фаза Al<sub>3</sub>Ti будет продолжать свой рост вследствие дальнейшей диффузии. При этом отмечается, что частицы Al<sub>3</sub>Ti обычно имеют приоритетный рост в направлении <110>. В результате в процессе роста фаз Al<sub>3</sub>Ti в реакционном слое появляются некоторые межчастичные расстояния. Учитывая относительную хрупкость соединения Al<sub>3</sub>Ti, это будет приводить к возникновению растягивающих напряжений и сравнительно легкому отрыву отдельных алюминидных частиц от реакционного слоя с их последующим вовлечением в конвективные течения и распределением по объему расплава.

Все образующиеся продукты реакционного взаимодействия алюминия с титаном при температурах 700-850 °С являются твердыми. Достаточно важное значение при этом следует уделять степени развития удельной поверхности частиц титана, дефектности его кристаллической структуры. Последнее особенно важно, поскольку дефектные участки структуры (границы зерен, дислокации, зоны концентрации примесей) принято рассматривать как основные пути диффузии внутри вещества. В этой связи предварительная механическая активация порошковых прекурсоров будет облегчать протекание процессов межфазного взаимодействия с матричным расплавом.

Реакция взаимодействия алюминиевого расплава с твердым порошкообразным титаном является экзотермической и протекает в режиме самораспространяющегося высокотемпературного синтеза:



Тепловыделение при реакции вызывает локальный разогрев зоны реакции и общее повышение температуры расплава, что способствует интенсификации процессов взаимодействия и повышает степень усвоения экзогенных армирующих частиц. Образующиеся алюминидные фазы и присутствующие экзогенные частицы вовлекаются в конвективные тепловые течения, возникающие вследствие температурных градиентов при локальном и объемном тепловыделении, и равномерно распределяются по матричному расплаву.

Для управления процессами структурообразования литых композиционных материалов с эндогенными армирующими фазами реакционного происхождения опробовано использование экзогенных алюмооксидных наночастиц ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 50 нм) [377,378]. К примеру, структура алюмоматричных композитов с исходными составами Al – 5 масс.% Cu – 5 масс.% Ti и Al – 5 масс.% Cu – 5 масс.% Ti – 0.25 масс.%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (нано) в литом состоянии представлена на рис. 1. Сравнительный анализ полученных металлографических изображений свидетельствует об уменьшении средних размеров эндогенных армирующих соединений  $\text{Al}_3\text{Ti}$  при добавлении алюмооксидных наночастиц с 20-30 мкм до 7-10 мкм и изменении их морфологии на более округлую и компактную. При этом фиксировали значительное сокращение крупных скоплений интерметаллических частиц в структуре композита.

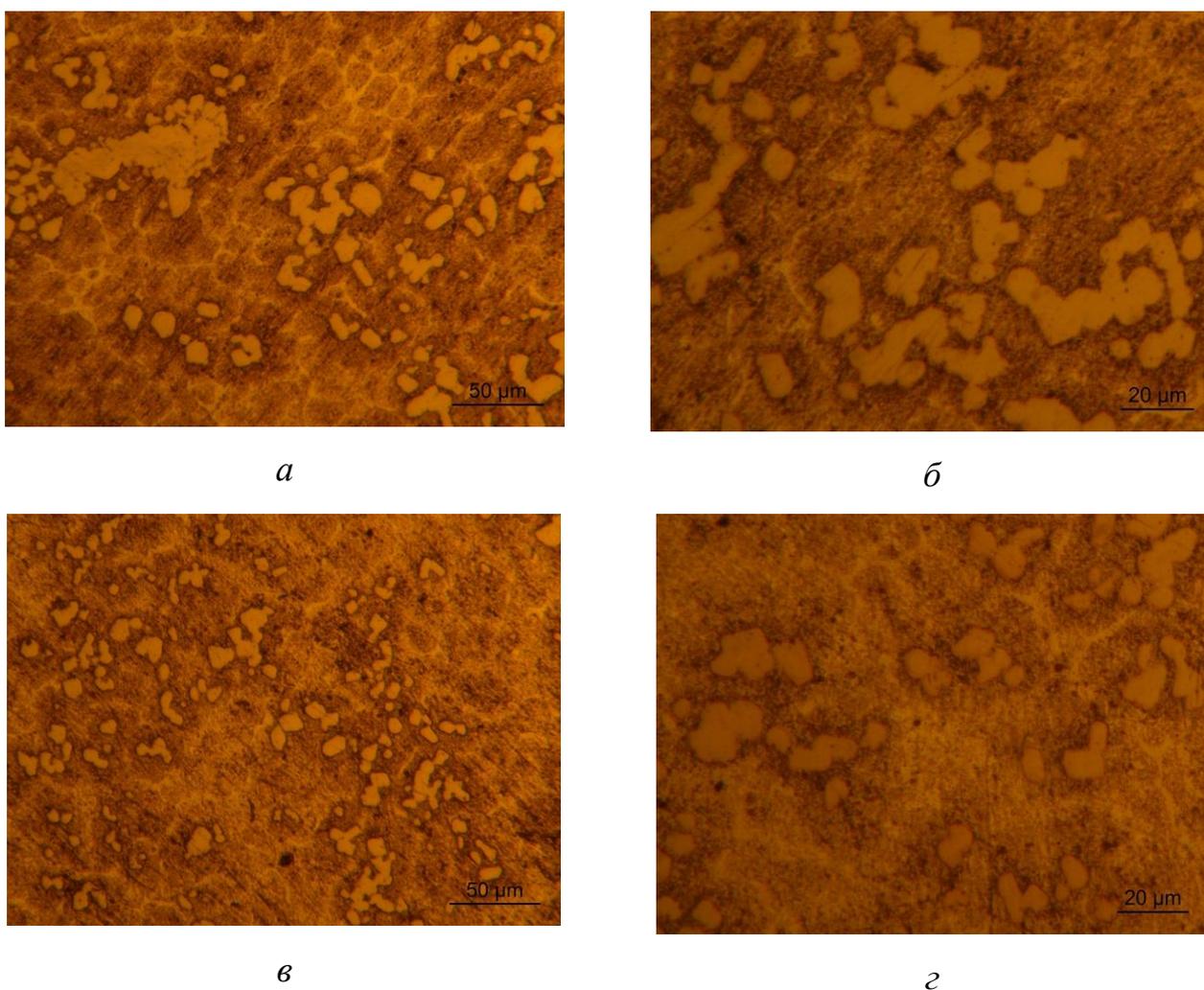


Рис. 1. Структура алюмоматричных композитов с исходными составами Al – 5 масс.% Cu – 5 масс.% Ti (а, б) и Al – 5 масс.% Cu – 5 масс.% Ti – 0.25 масс.% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (нано) (в, г) в литом состоянии

В целом, обозначенный подход к получению материалов гибридного состава, комбинирующих эндогенные и экзогенные армирующие фазы, является достаточно перспективным с позиций последующей разработки промышленно значимых металлургических технологий, пригодных для массового производства литых металломатричных композитов. Экспериментальные данные о формировании структуры и фазового состава комплексно-армированных композиционных материалов с эндогенными фазами реакционного происхождения позволяют обоснованно подойти к разработке технологических процессов их получения для достижения заданного уровня физико-механических и эксплуатационных свойств литых изделий.

### 3.5. Выводы

1. Выполнены прогнозные оценки межфазного взаимодействия компонентов металломатричных композитов с использованием методов компьютерного термодинамического моделирования. Проведен термодинамический анализ влияния легирующих элементов на процессы фазообразования при получении литых алюмоматричных композиционных материалов с экзогенным армированием в условиях металлургических технологий.
2. Изучены особенности технологического процесса получения литых комплексно-армированных композиционных материалов с эндогенными фазами реакционного происхождения (системы  $Al-Al_3Ti-X$ , где  $X = SiC, B_4C$ ). Отработаны методики ввода смесей порошковых прекурсоров в насыпном и компактированном состояниях в матричные алюминиевые расплавы, определены рациональные температурно-временные параметры плавки и литья комплексно-армированных композиционных материалов.
3. Предложена аналитическая форма уравнения, описывающего влияние различных факторов на жидкотекучесть металломатричных композиционных материалов. Показано, что наиболее значительным фактором является радиус канала, зависимость жидкотекучести от размера которого при литье композитов носит квадратичный характер.
4. Получены новые данные о формировании структуры и свойств литых комплексно-армированных композиционных материалов с эндогенными фазами реакционного происхождения. Экспериментально показано, что комбинирование традиционных литейно-металлургических методов и процесса самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) эндогенных соединений в условиях жидкофазного совмещения реакционно-активных порошковых прекурсоров с матричными расплавами является перспективным подходом к получению металломатричных композитов гибридного состава.

## ГЛАВА 4 Физико-химические основы и технологические принципы получения литых комплексно-армированных композиционных материалов системы Al-Mg<sub>2</sub>Si-X (где X = SiC, B<sub>4</sub>C) с эндогенными фазами кристаллизационного происхождения

### 4.1. Термодинамическое моделирование межфазного взаимодействия при получении литых комплексно-армированных композиционных материалов с эндогенными фазами кристаллизационного происхождения

#### Система Al-Mg-Si

Система Al-Mg-Si является базовой для алюмоматричных композитов, армированных эндогенными частицами Mg<sub>2</sub>Si кристаллизационного происхождения. Существенным преимуществом таких материалов является использование относительно недорогих исходных компонентов при отсутствии необходимости в порошках, что значительно упрощает технологию и удешевляет изготовление готовых изделий. Эта тройная система характеризуется наличием квазибинарного разреза, образованного твердым раствором на основе алюминия и соединением Mg<sub>2</sub>Si, в котором ведет себя как типичная бинарная эвтектическая система с псевдоэвтектической точкой при 13,9% Mg<sub>2</sub>Si. Сделано предположение, что сплавы системы Al-Mg-Si в широком диапазоне концентраций компонентов можно рассматривать как бинарные композиты Al-Mg<sub>2</sub>Si с различным избытком легирующих элементов [379]. Квазибинарное сечение между Al и Mg<sub>2</sub>Si соответствует соотношению концентраций Mg : Si = 1,73 и делит тройную диаграмму на две системы эвтектического типа: Al-Mg-Mg<sub>2</sub>Si и Al-Si-Mg<sub>2</sub>Si [380]. Согласно равновесной фазовой диаграмме псевдобинарной системы Al-Mg<sub>2</sub>Si, растворимость соединения Mg<sub>2</sub>Si в алюминии составляет 1,91 мас.% при 583,5 °C [381]. В псевдоэвтектической точке отмечается узкая трехфазная область (L + Al + Mg<sub>2</sub>Si) между 583,5 и 594 °C.

Условия формирования регулярной двухфазной эвтектической структуры ( $\alpha$ -Al + Mg<sub>2</sub>Si) экспериментально исследованы в [382]. В частности, было показа-

но, что характерной особенностью этой системы является достаточно узкая область существования двухфазной зоны, ограниченная коэффициентами концентрации  $C_{Mg} : C_{Si} = 2,4-3,0$  и смещенная в Mg-богатую сторону. Вне этой двухфазной области появляются трехфазные эвтектики с более низкими температурами плавления.

Фаза  $Mg_2Si$  в системе Al-Mg-Si может существовать в двух формах: эвтектическая фаза  $Mg_2Si$  в эвтектической структуре (Al +  $Mg_2Si$ ) и первичные кристаллы  $Mg_2Si$ . Следует отметить, что переход от эвтектической фазы  $Mg_2Si$  к первично кристаллизующимся частицам при контроле их дисперсности и морфологии имеет решающее значение для получения алюмоматричных композитов с повышенными физико-механическими свойствами. По-видимому, матричным материалом для таких композитов в классическом понимании следует считать составы, для которых эндогенные армирующие частицы  $Mg_2Si$  не образуются в виде первичных кристаллов. Показано [383], что в зависимости от внешних условий фаза  $Mg_2Si$  может кристаллизоваться в виде частиц различной морфологии, включая октаэдр, воронку, усеченный октаэдр, куб и дендрит. В традиционных литейно-металлургических технологиях плавки и литья первичные кристаллы  $Mg_2Si$  образуют несовершенные октаэдрические или дендритные комплексы, растущие вдоль первого устойчивого дендрита в направлении  $\langle 100 \rangle$ . Перспективным способом управления морфологией этих частиц является использование физических методов обработки расплавов (в том числе температурно-временная и температурно-скоростная обработка, облучение наносекундными электромагнитными импульсами и др.), а также создание сильно неравновесных условий при кристаллизации, например, за счет повышенных скоростей охлаждения.

Тройная система Al-Mg-Si была предварительно термодинамически охарактеризована методом CALPHAD с использованием программного пакета ThermoCalc (версия TCW5, Швеция) с базой данных Al-Alloys v5.1 (TTAL5) [384]. Расчетная проекция поверхности ликвидуса тройной системы Al-Mg-Si с шагом изотерм  $100\text{ }^\circ\text{C}$  и изотермическое сечение при  $25\text{ }^\circ\text{C}$  представлены на рисунке 55. Фа-

за FCC\_A1 (рисунок 55, б) соответствует основной фазе Al-матрицы в алюминиевых сплавах, а фаза HCP\_A3 представляет собой твердый раствор, богатый Mg.

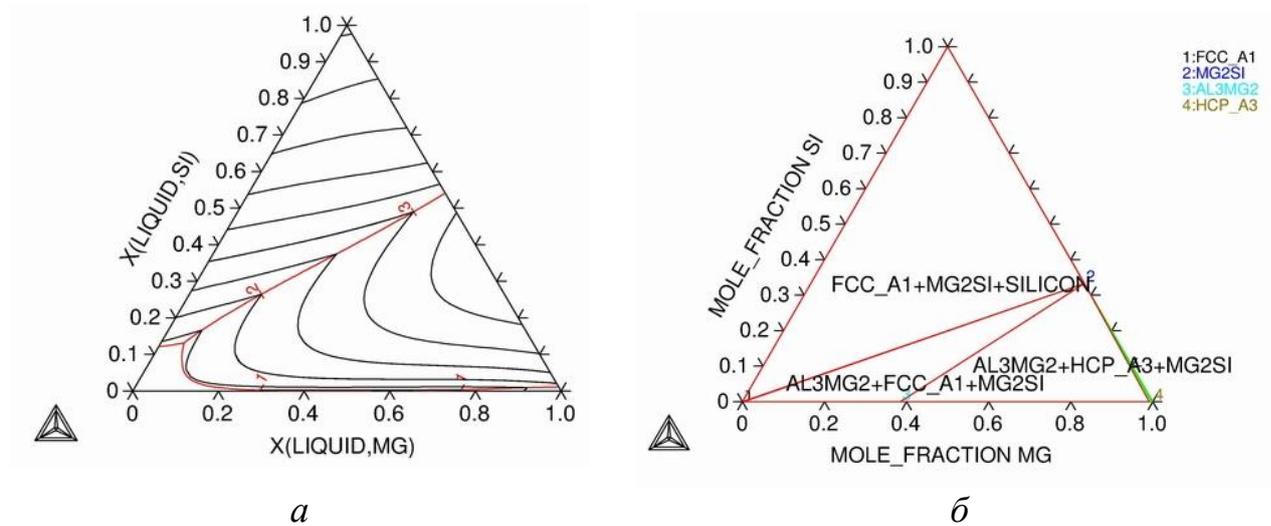


Рисунок 55 – Расчетная проекция ликвидуса (а) и изотермический разрез при 25 °С (б) тройной системы Al-Mg-Si

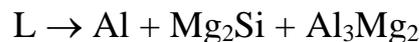
Расчеты показывают, что в равновесных условиях в системе Al-Mg-Si возможно образование двух двойных интерметаллидов  $Mg_2Si$  и  $Al_3Mg_2$ . В алюминиевом углу эти соединения находятся в равновесии с твердым раствором алюминия и кремнием в зависимости от соотношения Mg : Si. Большую часть пространства концентрационного треугольника занимает трехфазная область, образованная алюминиевым твердым раствором, кремнием и фазой  $Mg_2Si$ .

По рассчитанной проекции поверхности ликвидуса (рисунок 55, а) в системе Al-Mg-Si прогнозируются следующие инвариантные реакции:

при 557,29 °С (точка 1)



при 449,81 °С (точка 2)



при 362,64 °С (точка 3)



Приведенные инвариантные реакции достаточно хорошо согласуются с работой [385] и с анализом инвариантных равновесий в системе Al-Mg-Si, систематизированным из разных источников в [386].

Таким образом, система Al-Mg-Si в области алюминиевого угла является основой для создания литых алюмоматричных композитов, армированных частицами  $Mg_2Si$ . Понимание термодинамических особенностей кристаллизации в системе Al-Mg-Si является необходимым условием для управления структурно-морфологическими характеристиками получаемых композитов. В частности, перспективным путем изменения морфологии фазы  $Mg_2Si$  может стать поиск температурно-концентрационных условий для ее формирования в компактной и благоприятной форме за счет управления межфазной термодинамикой на границах раздела «расплав – частицы  $Mg_2Si$ ». Важным направлением также является поиск модифицирующих добавок, которые могут выступать в качестве центров кристаллизации фазы  $Mg_2Si$  или ограничивать рост ее кристаллов.

Используя программный пакет Thermo-Calc (версия TCW5, Швеция), прогнозировали количество образующейся фазы  $Mg_2Si$  от количества Si и Mg при 20 °C (база данных Al-Alloys v5.1, TTAL5). По данным моделирования, для обеспечения двухфазной области соотношение концентраций Mg:Si должно составлять 1,74...1,76. Снижение соотношения Mg:Si приводит к образованию эвтектического кремния, увеличение соотношения Mg:Si приводит к образованию  $Al_3Mg_2$ . Показано, что образование ~5 масс.%  $Mg_2Si$  происходит при 2 масс.% Si и 3,48 масс.% Mg, ~10 масс.%  $Mg_2Si$  при 3,8 масс.% Si и 6,61 масс.% Mg, ~15 масс.%  $Mg_2Si$  при 5,6 масс.% Si и 9,74 масс.% Mg, ~20 масс.%  $Mg_2Si$  при 7,4 масс.% Si и 12,88 масс.% Mg, ~25 масс.%  $Mg_2Si$  при 9,2 масс.% Si и 16,01 масс.% Mg. Расчетные данные по концентрационным диапазонам формирования фазы  $Mg_2Si$  использовали при проведении экспериментальных плавок.

На основе модели Шейля-Гулливера, принимая непрерывную диффузию в жидкой фазе и отсутствие диффузии в твердой фазе, были рассчитаны зависимости массовой доли твердых фаз от температуры при неравновесной кристаллиза-

ции сплавов при 5 (4,92), 10 (9,83), 15 (14,75), 20 (19,66) и 25 (25,12) масс.% фазы  $Mg_2Si$ . Из полученных данных выявлена количественная информация по фазовому составу сплавов при комнатной температуре (20 °C) и вблизи температуры солидус (580 °C).

Систему Al- $Mg_2Si$  принято термодинамически описывать как бинарную псевдоэвтектическую систему с точкой псевдоэвтектики при 13,9 масс.%  $Mg_2Si$ . При превышении этой концентрации кристаллы  $Mg_2Si$  выпадают в переходной двухфазной области как первичная фаза. В области доэвтектических составов псевдобинарной системы Al- $Mg_2Si$  (5 и 10 масс.%  $Mg_2Si$ ) кристаллизация начинается в двухфазном регионе L +  $\alpha$ -Al. Характер кристаллизации составов Al + 5 масс.%  $Mg_2Si$  и Al + 10 масс.%  $Mg_2Si$  качественно схож. Фаза  $Mg_2Si$  начинает формироваться в трехфазной области L +  $\alpha$ -Al +  $Mg_2Si$  при температуре 585 °C в случае состава Al + 5 масс.%  $Mg_2Si$  и при 587 °C для состава Al + 10 масс.%  $Mg_2Si$ , при этом температурный диапазон существования трехфазной области остается практически одинаковым. Композит Al + 15 масс.%  $Mg_2Si$  по составу близок к точке псевдоэвтектики и характеризуется переходной двухфазной зоной L +  $Mg_2Si$  в интервале температур 594...578 °C. Дальнейшее повышение доли  $Mg_2Si$  до 20 и 25 масс.% приводит к расширению температурного диапазона существования области твердо-жидкого состояния (673...578 °C и 680...579 °C, соответственно).

### **Система Al-Mg-Si-Ti**

Ввод дополнительных элементов (таких как переходные металлы) в систему Al-Mg-Si может способствовать формированию новых упрочняющих фаз, при определенных условиях приводящих к улучшению структурно-морфологических параметров композитов и достижению более высокого уровня свойств. Примером такого альтернативного подхода является создание многофазных композиционных материалов на основе системы Al-Mg-Si-Ti. Для прогнозирования процессов фазообразования при получении композитов на основе системы Al-Mg-Si-Ti в различных условиях проведен термодинамический анализ взаимодействия компонентов путем расчета четверной равновесной фазовой диаграммы [387]. Рас-

четные данные о межфазном взаимодействии в рассматриваемой системе позволят целенаправленно управлять формированием микроструктуры получаемых композиционных материалов. Исходя из анализа опубликованных данных, четверная фазовая диаграмма этой системы не изучалась ранее.

В системе имеются четыре тройные подсистемы: Al-Mg-Si, Al-Si-Ti, Al-Mg-Ti, Mg-Si-Ti. Среди них система Al-Mg-Si в настоящее время наиболее широко изучена, так как является базовой для многих промышленных алюминиевых сплавов, применяемых в автомобильной и аэрокосмической отрасли. В тройной системе Al-Mg-Si не образуется тройных интерметаллических соединений. В работе [388] показано, что в псевдобинарной системе Al-Mg<sub>2</sub>Si псевдоэвтектика формируется при 13,9% фазы Mg<sub>2</sub>Si. В заэвтектических сплавах Al-Mg<sub>2</sub>Si сначала происходит первичная кристаллизация частиц Mg<sub>2</sub>Si, а затем формируется двойная эвтектика (Al+Mg<sub>2</sub>Si). При псевдоэвтектическом составе (13,9 масс.% Mg<sub>2</sub>Si) фазы Al, Mg<sub>2</sub>Si и жидкость сосуществуют в температурном интервале трехфазной области между 583,5 и 594 °С, что соответствует приведенным выше оценкам, при этом расчетное значение растворимости Mg<sub>2</sub>Si в алюминии составляет 1,91 масс.% при 583,5 °С.

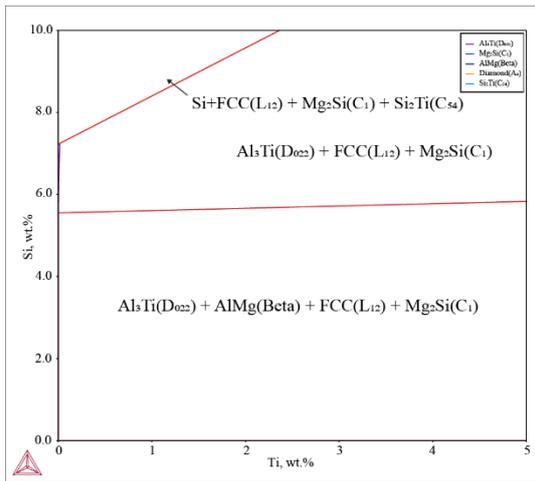
Система Al-Si-Ti хорошо изучена в Ti-области (<25 ат.% Al и <5 ат.% Si) [389], в то время как исследованиям равновесий в алюминиевом угле посвящено весьма ограниченное число исследований. По данным [390], данная система характеризуется широкими областями гомогенности нескольких бинарных соединений, в частности, TiAl<sub>3</sub>, TiSi<sub>2</sub>, TiSi, Ti<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>, Ti<sub>5</sub>Si<sub>4</sub>. В алюминиевой области подтверждено существование только одной тройной фазы Ti(Al<sub>x</sub>Si<sub>1-x</sub>)<sub>2</sub> (τ<sub>2</sub>, ZrSi<sub>2</sub>-тип); при температурах 450-550 °С в системе присутствуют два трехфазных равновесия (TiAl<sub>3</sub> + fcc(Al) + τ<sub>2</sub> и fcc(Al) + τ<sub>2</sub> + Si), которые при температуре 700 °С переходят в TiAl<sub>3</sub> + L + τ<sub>2</sub> и L + τ<sub>2</sub> + Si, соответственно [391]. Системы Al-Mg-Ti и Mg-Si-Ti менее изучены. В алюминиевом угле системы Al-Mg-Ti фаза Al<sub>3</sub>Ti сосуществует с тройным интерметаллическим соединением Al<sub>18</sub>Ti<sub>2</sub>Mg<sub>3</sub> [392]. Информации о каких-либо инвариантных реакциях в этой системе в литературе не пред-

ставлено. Для системы Mg-Si-Ti имеются данные о твердофазном взаимодействии в условиях механической активации, при этом сообщается о формировании фаз  $Mg_2Si$  и  $Ti_5Si_3$  [393].

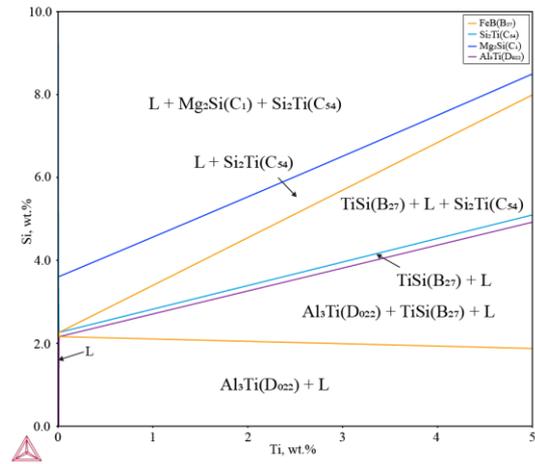
Изотермические сечения фазовой диаграммы Al-Mg-Si-Ti при постоянном содержании магния 12,5 масс.% и в диапазоне концентраций кремния 0-10 масс.% и титана 0-5 масс.% были построены для температур 200 °С, 600 °С, 750 °С, 800 °С, 900 °С, 1000 °С (рисунок 56, а-е). При указанных условиях тройных и четверных соединений не наблюдается.

Политермическое сечение диаграммы Al-Mg-Si-Ti при постоянном содержании магния 12,5 масс.% и кремния 6,7 масс.% в диапазоне концентраций титана от 0 до 5,0 масс.% показано на рисунке 57(а), изменение массовой доли твердой фазы с температурой при неравновесной кристаллизации композита с исходным составом Al + 12,5% Mg + 6,7% Si + 3% Ti – на рисунке 57(б). Видно, что при комнатной температуре фазовый состав композита остается постоянным во всем исследованном диапазоне концентраций титана, что указывает на возможность формирования целевых армирующих фаз  $Mg_2Si$  и  $Al_3Ti$  при различном содержании титана.

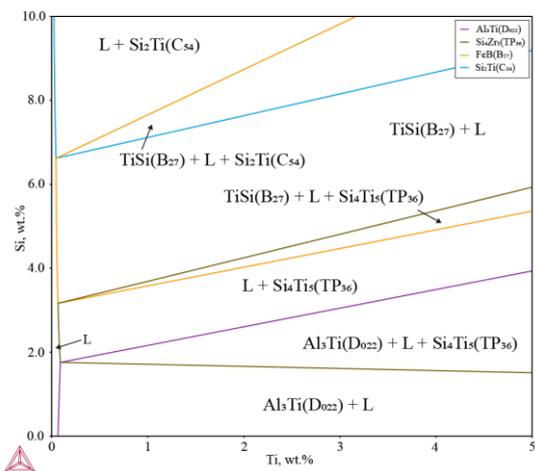
Результаты моделирования могут быть полезны для изучения механизмов фазообразования и прогнозирования результатов межфазного взаимодействия компонентов при синтезе эндогенно-армированных композитов Al/( $Mg_2Si$  +  $Al_3Ti$ ), содержащих одновременно армирующие фазы кристаллизационного и реакционного происхождения. Полученные данные могут быть использованы при определении рациональных температурно-концентрационных условий получения композитов системы Al-Mg-Si-Ti.



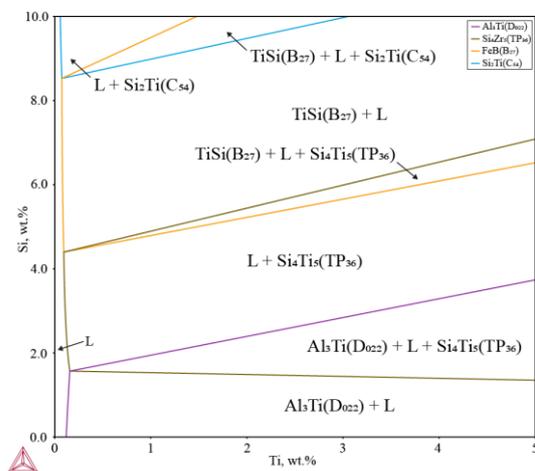
*a*



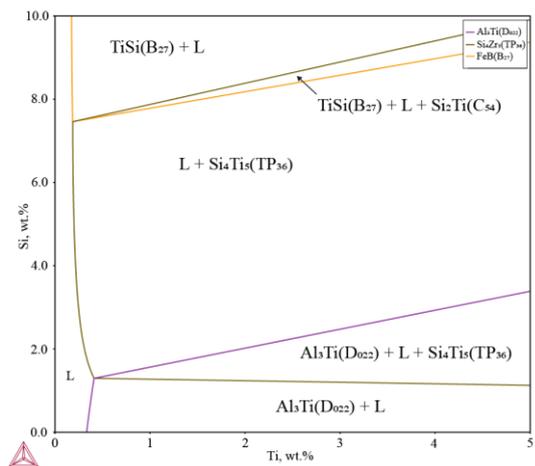
*б*



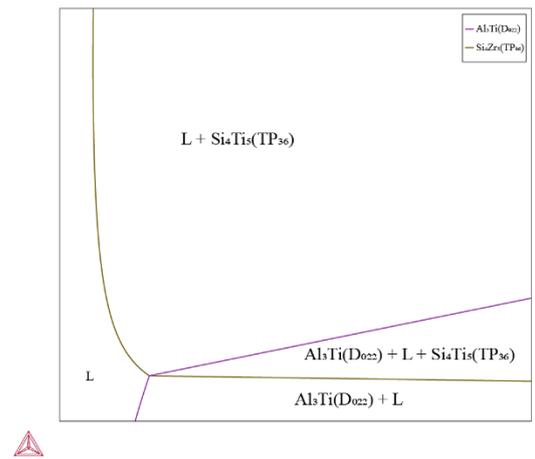
*в*



*г*



*д*



*е*

Рисунок 56 – Изотермические сечения системы Al-Mg-Si-Ti при 12,5 масс.% Mg для различных температур: (а) 200 °C, (б) 600 °C, (в) 750 °C, (г) 800 °C, (д) 900 °C, (е) 1000 °C

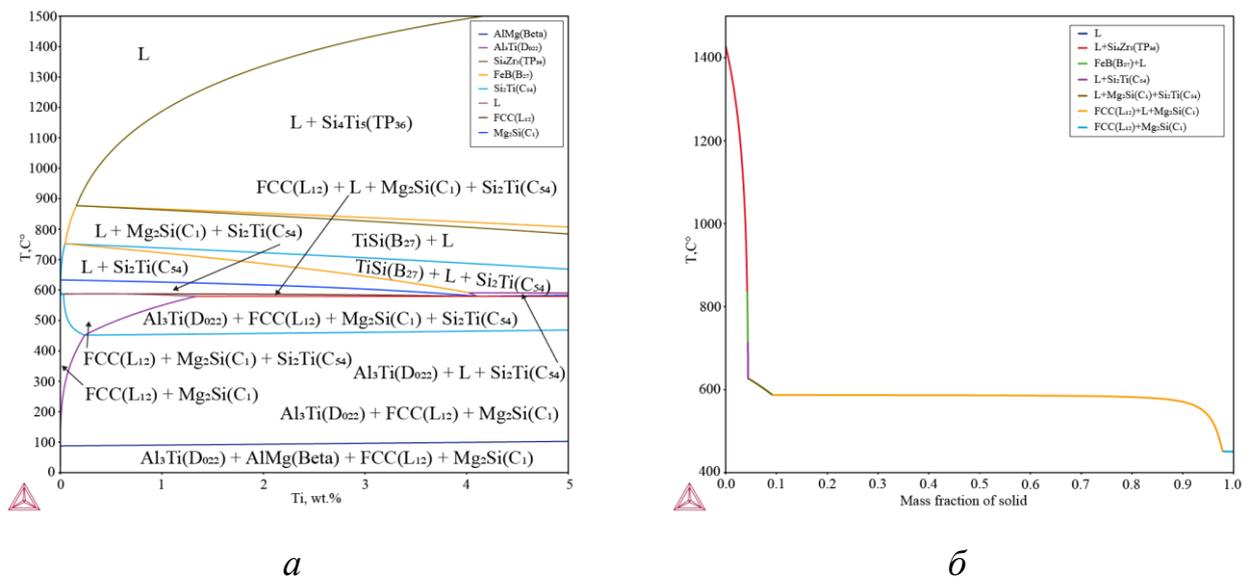


Рисунок 57 – Политермическое сечение диаграммы Al-Mg-Si-Ti при постоянном содержании магния 12,5 масс.% и кремния 6,7 масс.% в диапазоне концентраций титана от 0 до 5,0 масс.% (а) и зависимость массовой доли твердой фазы от температуры при неравновесной кристаллизации гибридного композита состава Al + 12,5% Mg + 6,7% Si + 3% Ti (б)

#### 4.2. Выбор технологических схем получения литых комплексно-армированных композиционных материалов системы Al-Mg<sub>2</sub>Si-X (где X = SiC, B<sub>4</sub>C)

В проведенных сериях экспериментов для получения алюмоматричных композитов на основе системы Al-Mg-Si использовали чистые компоненты: алюминий ( $\geq 99,99\%$  Al), магний ( $\geq 99,9\%$  Mg), кремний ( $\geq 99,0\%$  Si). Плавку проводили в алуновом тиглях в электрической печи сопротивления. Предварительно печь была нагрета до температуры 900 °C. Загрузку алюминия производили в печь при температуре 750 °C. После расплавления алюминия в печь подавался чистый аргон до окончания разлива металла. Магний и кремний заворачивали в алюминиевую фольгу и вводили в жидкий алюминий при температуре 750 °C, после тщательного перемешивания расплав выдерживали и охлаждали до температуры

720 °С и разливали в кокиль для получения слитков и в технологические пробы для определения линейной усадки, жидкотекучести и горячеломкости. Все шихтовые материалы и инструменты подогревались в печи при температуре 150 °С. Алюминиевые расплавы перегревали до температур 750, 850, 900 и 950 °С. После выдержки в течение заданного времени расплавы охлаждали до температуры заливки 720 °С примерно с одинаковой скоростью. Поскольку перегретый до высокой температуры расплав охлаждается с более низкой скоростью, чем расплав, полученный при 750 °С, для выравнивания скорости охлаждения в расплав вводили фрагменты слитков соответствующих сплавов в возрастающем количестве, чтобы обеспечить одинаковую скорость охлаждения, как от температуры 750 °С до температуры заливки 720 °С. Температура изложницы была постоянной (25 °С) для всех изготовленных образцов для обеспечения идентичных условий охлаждения при кристаллизации. Образцы для сравнительных исследований были вырезаны из слитков на одинаковом расстоянии от торца.

На начальных этапах отработки технологического процесса был разработан двухстадийный метод получения гибридных металлокомпози́тов на основе псевдобинарных систем с эндогенными фазами кристаллизационного происхождения и экзогенными керамическими частицами, вводимыми методом механического замешивания. На первой стадии предложенного процесса получали моноармированные алюмоматричные композиты на основе системы Al-Mg-Si, армирующей фазой в которых выступают первично кристаллизующиеся силициды  $Mg_2Si$ . Полученный композит вновь расплавляли, перегревали до 850 °С и замешивали экзогенные керамические частицы ( $SiC$ ,  $B_4C$ ), порционно подаваемые в насыпном виде на лопасти вращающегося импеллера в течение 5 мин. В связи с повышенной вязкостью композиционного расплава частоту вращения импеллера увеличивали с 300 до 450 об/мин (в сравнении с использованием неармированных сплавов в качестве матрицы) для достижения удовлетворительных результатов по степени усвоения экзогенных частиц. По завершении подачи частиц перемешивание продолжали еще 5 мин, затем извлекали импеллер и разливали гибридный композит при 750 °С в стальную изложницу. Использование изложенных технических ре-

шений позволило достичь степени усвоения экзогенных частиц в диапазоне от 85 до 90% по отношению к номинальному значению. Впоследствии описанная технология была доработана, что позволило получать гибридные композиты Al-Mg<sub>2</sub>Si-SiC(B<sub>4</sub>C) с эндогенными фазами кристаллизационного происхождения и экзогенными керамическими частицами в рамках одностадийного процесса.

### **4.3. Технологические принципы управления структурно-морфологическими параметрами эндогенных армирующих фаз кристаллизационного происхождения**

Грубая морфология первичных кристаллов Mg<sub>2</sub>Si и игольчатые (пластинчатые) выделения эвтектической фазы Mg<sub>2</sub>Si в литых композитах отрицательно влияют на прочностные характеристики получаемых изделий. Для управления морфологией и размерами эндогенных частиц Mg<sub>2</sub>Si опробованы температурно-временная и термоскоростная обработка композиционных расплавов системы Al-Mg-Si [394].

Снимки структуры композитов Al – 18 мас.% Mg<sub>2</sub>Si в литом состоянии при различном времени выдержки расплава при 900±5 °С для температурно-временной обработки приведены на рисунке 58. Характерная микроструктура композитов Al-Mg<sub>2</sub>Si представлена литой матрицей (α-твердый раствор) и частицами первичной фазы Mg<sub>2</sub>Si. Увеличение продолжительности выдержки расплава при температурно-временной обработке с 15 до 30 мин приводит к значительному уменьшению средних размеров частиц Mg<sub>2</sub>Si и увеличению их количества. При дальнейшем увеличении длительности выдержки до 45 мин происходит огрубление морфологии кристаллов Mg<sub>2</sub>Si и рост их размеров с образованием сложных дендритоподобных комплексов, а выдержка в течение 60 мин приводит к резкому снижению общего количества частиц в структуре материала, по-видимому, вследствие образования эвтектических колоний в междендритных областях. Усредненные количественные характеристики структуры композиционных материалов в зависимости от продолжительности выдержки приведены в таблице 13.

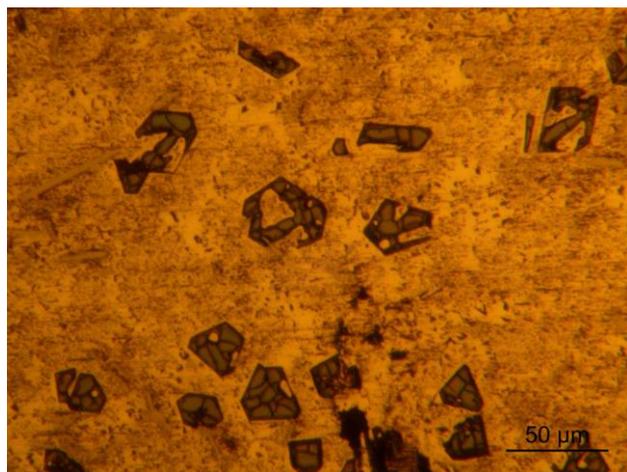
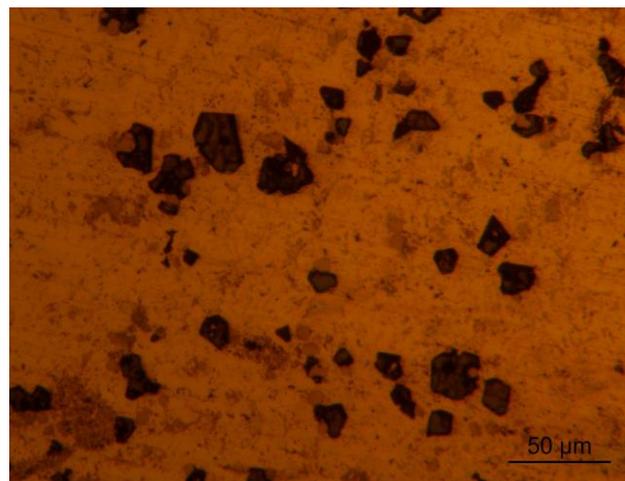
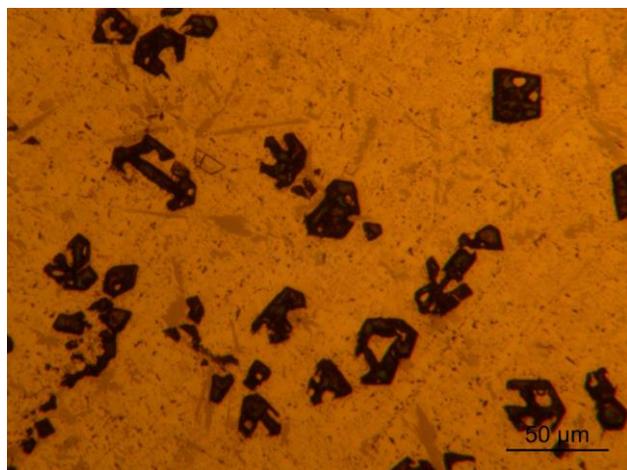
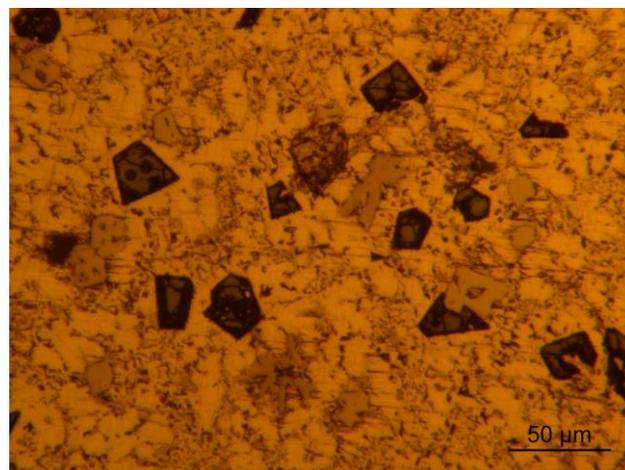
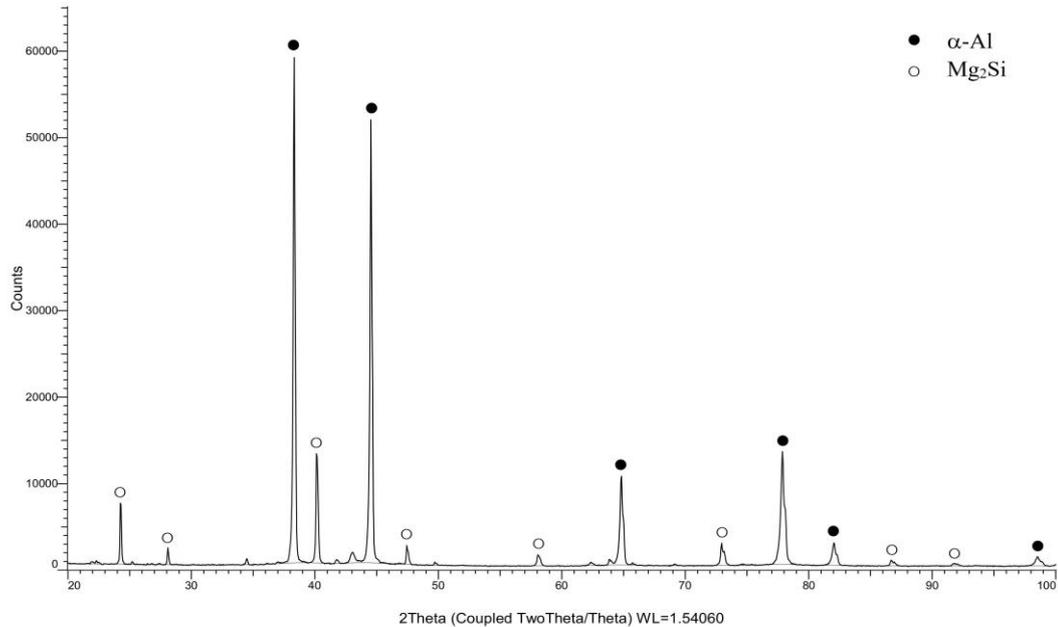
*a**б**в**г*

Рисунок 58 – Структура алюмоматричных композитов Al-Mg<sub>2</sub>Si в литом состоянии при выдержке расплава при 900 °С в течение 15 (*a*), 30 (*б*), 45 (*в*) и 60 (*г*) мин

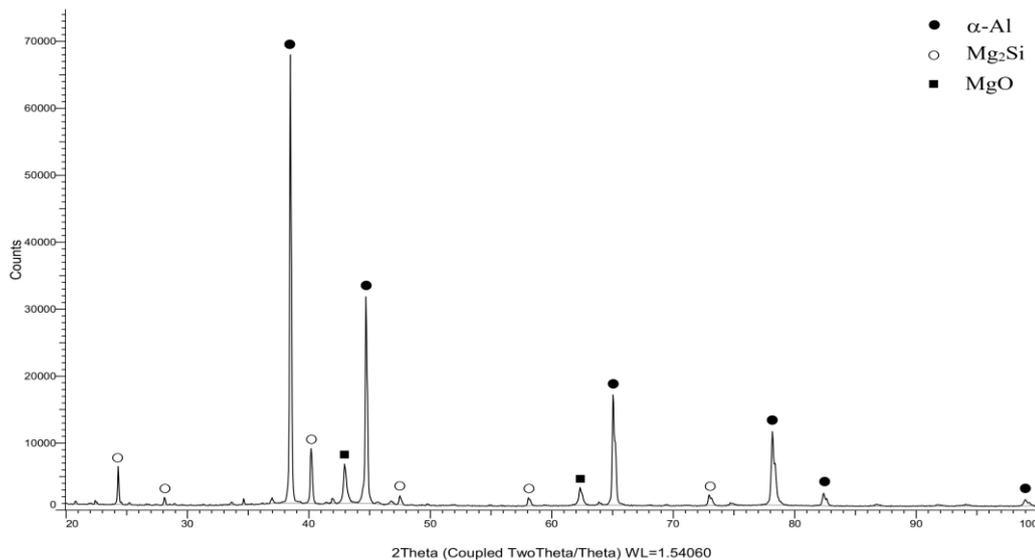
Таблица 13 – Количественные параметра первичных частиц Mg<sub>2</sub>Si при различном времени выдержки расплава при 900 °С

Параметр	Время выдержки расплава, мин			
	15	30	45	60
Количество частиц	30	46	40	33
Максимальный размер, мкм	76	36	65	39
Средний размер, мкм	40	19	31	25

Дифрактограммы литых образцов, полученных при выдержках в течение 15 мин и 60 мин, приведены на рисунке 59. Рентгеноструктурный анализ выявил в образцах, полученных при выдержке расплава в течение 15 мин, только две фазы, а именно  $\alpha$ -Al и  $Mg_2Si$  (рисунок 59, а), в то время как изотермическая выдержка при 900 °С в течение 60 мин приводит к появлению оксида магния  $MgO$  в структуре образцов в заметных количествах (рисунок 59, б).



*a*



*б*

Рисунок 59 – Дифрактограммы образцов композитов Al- $Mg_2Si$ , полученных при температурно-временной обработке расплава в течение 15 мин (а) и 60 мин (б)

Результаты измерений твердости по Роквеллу образцов композиционных материалов Al-Mg<sub>2</sub>Si при различных условиях плавки и литья показаны на рисунке 60.

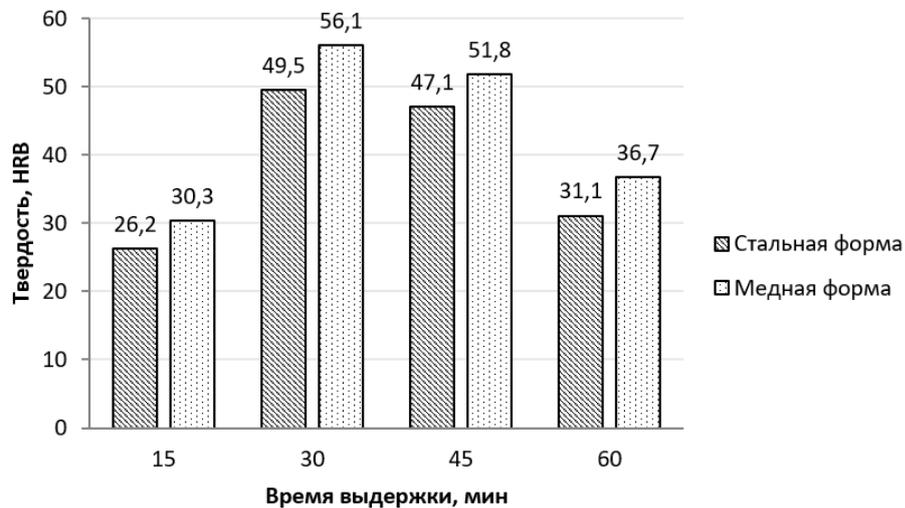


Рисунок 60 – Усредненные значения твердости образцов Al-Mg<sub>2</sub>Si в зависимости от времени выдержки расплава и тепловых условий кристаллизации

Таким образом, при изотермической выдержке расплава Al-Mg-Si при температуре 900 °C в течение 30 мин зафиксированы самые высокие в серии проведенных экспериментов значения твердости образцов композиционных сплавов, залитых как в стальную, так и в медную форму. Достигнутые показатели твердости обусловлены положительным влиянием температурно-временной обработки при соответствующих режимах на размеры и распределение первичных кристаллов армирующей фазы Mg<sub>2</sub>Si.

После трибологических испытаний были изучены треки износа на поверхности образцов композитов, полученных при различных условиях температурно-временной обработки расплава [395]. Фрактографические изображения поверхностей трения приведены на рисунке 61. Сравнительный анализ СЭМ-изображений показывает, что топографии треков износа образцов с различным временем изотермической выдержки качественно схожи.

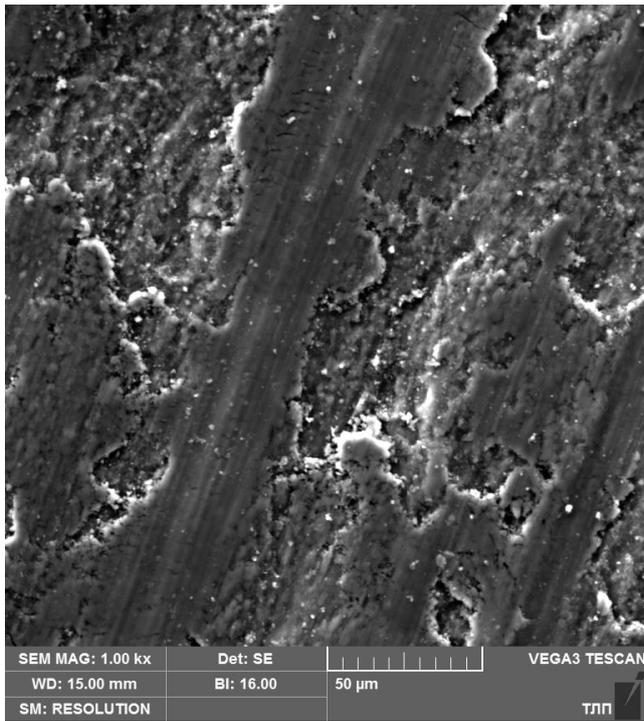
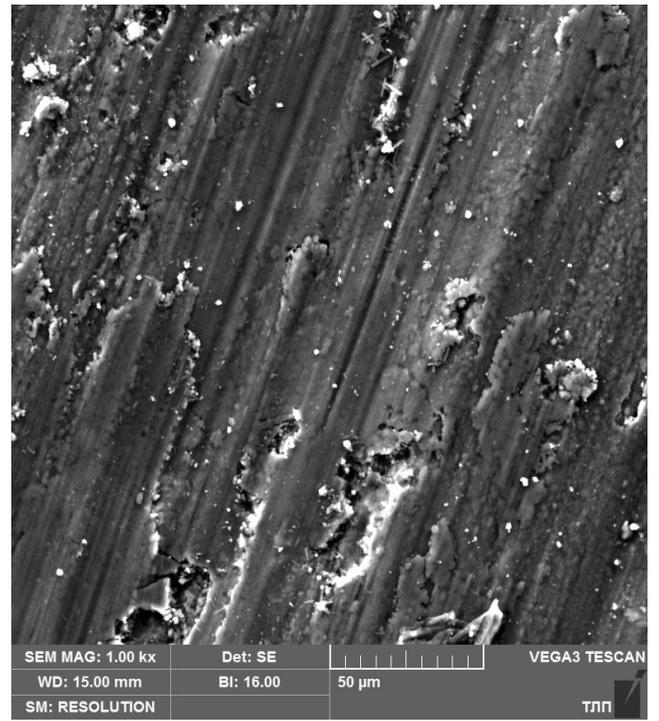
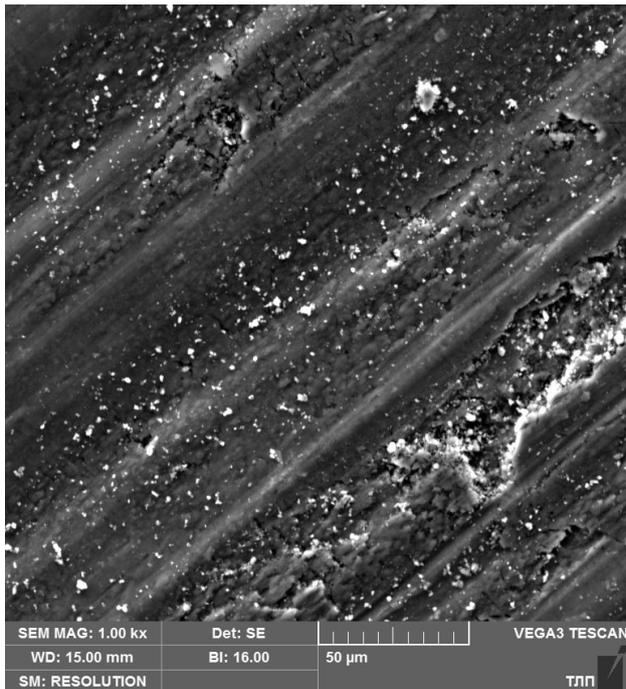
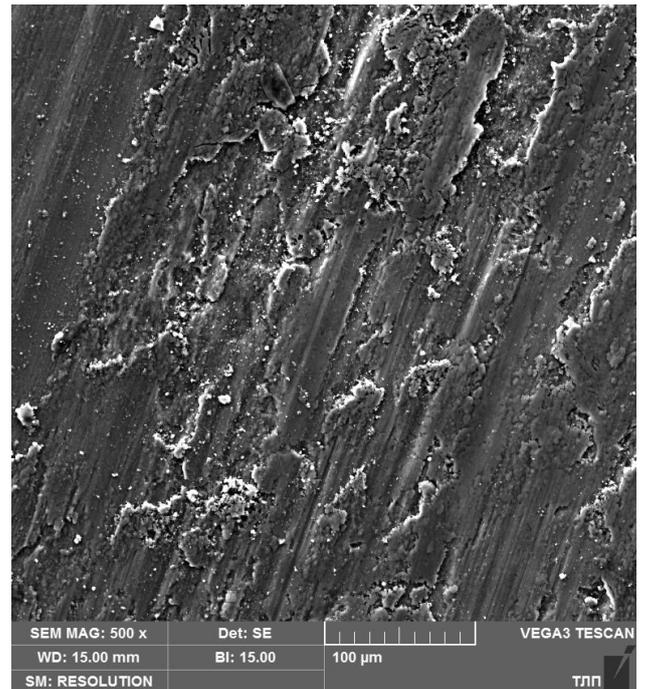
*a**б**в**г*

Рисунок 61 – СЭМ-изображения поверхностей изнашивания после трибологических испытаний литых образцов алюмоматричных композитов, полученных при выдержке расплава при температуре 900°С в течение 15, 30, 45 и 60 мин

Во всех случаях наблюдается характерная морфология с наличием «гребней», формирование которых происходит в условиях пластической деформации

мягкой матрицы перед движущимся более твердым стальным контртелом и пластической сварки локальных участков контактирующих поверхностей, образовавшихся вследствие молекулярного взаимодействия. Износ в данном случае характеризовался локальным адгезионным схватыванием контактирующих поверхностей с последующим когезионным разрушением зон контакта. Вместе с тем, образцы, полученные при выдержке расплава в течение 30 и 45 мин, демонстрируют более высокие показатели задиростойкости в условиях сухого трения, что обуславливается более благоприятными структурно-морфологическими характеристиками синтезированных композитов. Также характерным является наличие микроцарапин на поверхности трения, ориентированных по направлению скольжения, что свидетельствует о протекании процессов микрорезания в зоне контакта. При этом в роли абразива, по-видимому, выступают окисленные частицы матричного алюминиевого сплава. На СЭМ-изображениях отчетливо фиксировали микро- и наноразмерные частицы дебриса.

Энергодисперсионный рентгеновский микроанализ, результаты которого представлены в виде картирования по поверхности трения, а также в отдельных точках, показывает наличие во всех образцах как элементов алюмоматричного композита, так и элементов, входящих в состав стального контртела. Для примера на рисунке 62 приведены результаты съемки поверхности трения литого образца алюмоматричного композита  $Al-Mg_2Si$ , полученного при выдержке расплава при  $900^{\circ}C$  в течение 15 мин, в характеристическом излучении. Во всех случаях поверхности треков трения богаты кислородом. Это обусловлено окислением ювенильных поверхностей, образующихся при деформации за счет фрикционного нагрева при сухом скольжении. Образование оксидных слоев обеспечивает формирование градиента механических свойств по глубине, снижая износ переходного слоя. Микроэлементный анализ частиц дебриса показывает, что в основном они состоят из оксидов алюминия, магния и железа.

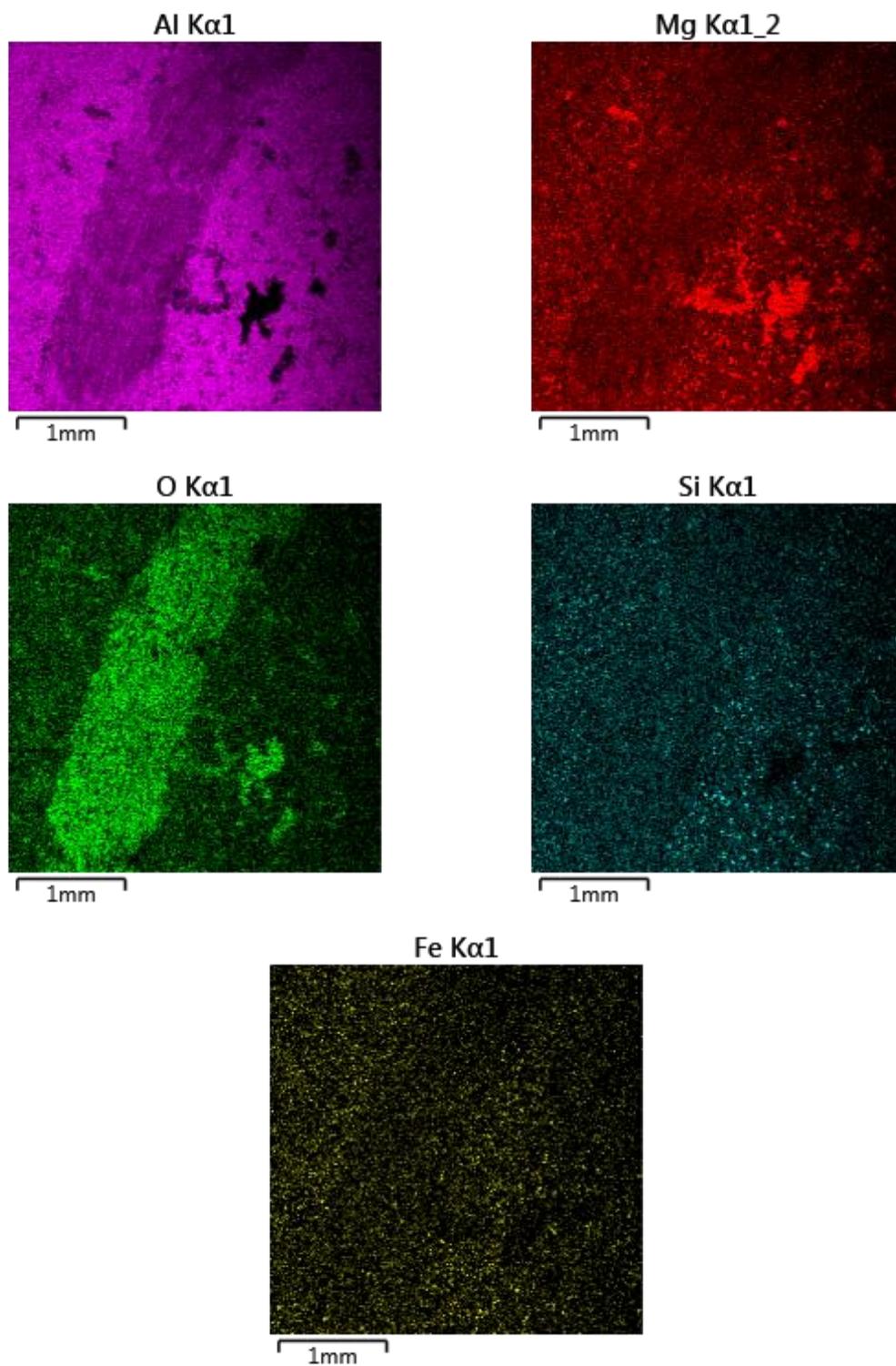


Рисунок 62 – Съемка поверхности трения литого образца алюмоматричного композита Al-Mg<sub>2</sub>Si, полученного при выдержке расплава при 900°C в течение 15 мин, в характеристическом излучении

Таким образом, температурно-временная обработка расплавов является эффективным способом управления структурно-морфологическими параметрами литых алюмоматричных композитов системы Al-Mg<sub>2</sub>Si, открывающим возможности для вариации свойств материала как в объеме, так и на поверхности. Полученные результаты свидетельствуют о перспективности применения изложенных решений с позиций формирования заданных эксплуатационных характеристик поверхности (износостойкости, задиростойкости, прирабатываемости и др.), что практически значимо для изготовления износостойких изделий из алюмоматричных композитов.

Для оценки возможности управления структурой изучаемых материалов были разработаны технологические режимы обработки расплавов металломатричных композитов на основе литейных алюминиевых сплавов наносекундными электромагнитными импульсами (НЭМИ). Схема обработки приведена на рисунке 63. Исследования по разработке параметров наложения НЭМИ на композиционные расплавы при плавке и кристаллизации были проведены на базе Тихоокеанского государственного университета совместно с учёными кафедры «Литейное производство и технология металлов».

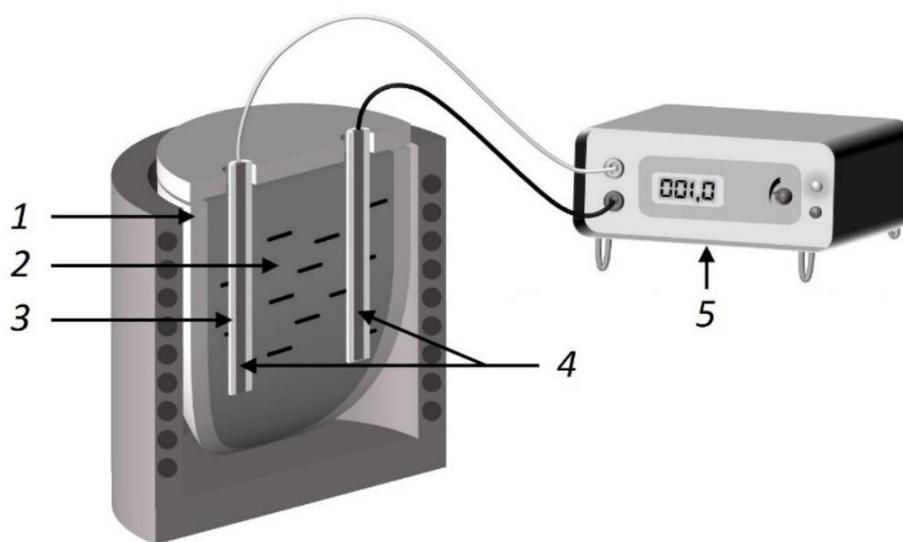


Рисунок 63 – Схема обработки расплавов металломатричных композитов НЭМИ:

- 1 – тигель; 2 – обрабатываемый расплав; 3 – защитные наконечники;  
4 – электроды; 5 – генератор НЭМИ

При облучении расплавов наносекундными электромагнитными импульсами в качестве источника электромагнитных волн использовали генератор *Fid Technology* со следующими характеристиками: полярность импульсов положительная; изменяемая амплитуда импульсов до 15 кВ; длительность импульсов 0,5 нс; изменяемая частота следования генерируемых импульсов до 1 кГц; задержка выходного импульса относительно фронта импульса запуска 120 нс. Воздействие НЭМИ на алюминиевый расплав осуществляли путем погружения излучателей при температуре 750°С. Излучатели представляют собой электроды в виде пластин из нержавеющей стали шириной 10 мм и высотой 140 мм. Размеры электродов подбирали таким образом, чтобы расстояние между ними было около 20 мм.

Было показано, что с повышением амплитуды генератора НЭМИ происходит измельчение структурных составляющих матричного сплава, в частности  $\alpha$ -твердого раствора и эвтектики [396]. Наибольший модифицирующий эффект при облучении расплавов был зафиксирован при амплитуде 15 кВ. Однако при температурных режимах плавки, используемых для промышленных алюминиевых сплавов системы Al-Mg-Si, облучение расплавов наносекундными электромагнитными импульсами в опробованном диапазоне амплитуд генератора оказывает модифицирующее воздействие только на элементы структуры матричного сплава, но практически не отражается на изменении размеров и морфологии первичных кристаллов фазы  $Mg_2Si$ . В то же время, результаты по температурно-скоростной обработке расплавов алюмоматричных композитов системы Al- $Mg_2Si$  показали высокую эффективность тепловых воздействий на композиционные расплавы с позиций управления структурно-морфологическими параметрами эндогенных армирующих частиц. Основываясь на полученных данных, целесообразно применение комплексных воздействий на композиционные расплавы температурно-временной обработкой и облучением наносекундными электромагнитными импульсами, что позволит влиять на дисперсность и морфологию всех фазовых составляющих алюмоматричных композитов Al- $Mg_2Si$ .

Изучалось влияние термоскоростной обработки на распределение химических элементов в структурных составляющих композитов. В композите с 15

масс.%  $Mg_2Si$  с повышением температуры перегрева до  $950\text{ }^\circ C$  содержание магния в  $\alpha$ -твёрдом растворе увеличивается. В кристаллах примесной фазы  $Al_xMg_ySi_zFe_v$  содержание Mg и Al увеличивается, а концентрация Si, наоборот, снижается. В эвтектике мелкозернистой повышение температуры перегрева до  $950\text{ }^\circ C$  способствует постоянному росту растворимости Mg и Si, а концентрация Al, наоборот, снижается. В композите с 15 масс.%  $Mg_2Si$  кристаллизуется силицид магния, имеющий форму многогранника тёмного цвета. С повышением температуры перегрева содержание в нем Mg незначительно возрастает, а концентрация Si, наоборот, снижается. При этом концентрация Al снижается от 1,2 ат. % при  $750\text{ }^\circ C$  до 0 ат. % при  $950\text{ }^\circ C$ .

В композите с 20 масс.%  $Mg_2Si$  с повышением температуры перегрева расплава от  $750$  до  $950\text{ }^\circ C$  увеличивается растворимость Mg в  $\alpha$ -твёрдом растворе. При этом наблюдается некоторое изменение в составе соединения  $Al_xMg_ySi_zFe_v$  в отличие от композита Al + 15 масс.%  $Mg_2Si$ . С повышением температуры наблюдается снижение растворимости Si и увеличение концентрации алюминия в соединении  $Al_xMg_ySi_zFe_v$ . В отличие от композита с 15 масс.%  $Mg_2Si$ , в сплаве с 20 масс.%  $Mg_2Si$  содержание магния и железа резко снижается, а концентрация алюминия возрастает в сплавах с 15 и 20 масс.%  $Mg_2Si$ . Кроме того, повышение температуры перегрева модифицированного расплава способствует уменьшению растворимости Mg и Si и росту содержания Al во включениях фазы  $Al_xMg_ySi_z$  в псевдоэвтектике. По-видимому, это обстоятельство обусловлено измельчением включения  $Al_xMg_ySi_z$ , следовательно, влиянием металлической основы. В соединениях  $Mg_2Si$  повышение температуры перегрева расплава практически не влияет на элементный состав данного соединения. Элементные составы изолированных включений в кристаллах  $Mg_2Si$  изменяются в широких пределах: 3,88–7,65 Mg; 1,59–5,21 Si; 87,1–94,65 Al. Эти включения, по-видимому, представляют эвтектику переменного состава из  $\alpha+Al_xMg_ySi_z$ .

Таким образом, повышение температуры перегрева при термоскоростной обработке способствует измельчению  $\alpha$ -твёрдого раствора Mg в алюминии, эвтектики ( $\alpha+Al_xMg_ySi_z$ ) в доэвтектических составах. При 15 масс.%  $Mg_2Si$  кристалли-

зуется первичная фаза  $Mg_2Si$  в виде многогранников. С повышением температуры перегрева до  $900\text{ }^\circ\text{C}$  наблюдается резкое измельчение всех структурных составляющих –  $\alpha$ -твердого раствора Mg в алюминии, эвтектики и кристаллов  $Mg_2Si$ . Высокая температура перегрева  $950\text{ }^\circ\text{C}$  приводит к некоторому укрупнению структурных составляющих –  $\alpha$ -твердого раствора Mg в алюминии и кристалла  $Mg_2Si$ , хотя эвтектическая составляющая продолжает измельчаться. В композите Al-Mg-Si при 20 масс.%  $Mg_2Si$  также наблюдается измельчение структуры по мере повышения температуры перегрева расплава до  $950\text{ }^\circ\text{C}$ . При этом кристаллизуется большое количество частиц  $Mg_2Si$ .

При 25 масс.%  $Mg_2Si$  повышение температуры перегрева способствует измельчению  $\alpha$ -твердого раствора и эвтектики и увеличению количества кристаллов  $Mg_2Si$ . При высокой температуре перегрева расплава ( $950\text{ }^\circ\text{C}$ ) происходит некоторое укрупнение эвтектики. Таким образом, долевое содержание фазы  $Mg_2Si$  оказывает существенное влияние на характер изменения структурно-морфологических параметров композитов Al- $Mg_2Si$  при термоскоростной обработке расплавов.

Следует отметить, что кремний и магний, растворяясь в кристаллической решётке алюминия, образуют соответственно  $\alpha$ -твёрдые растворы Si в алюминии (растворимость Si в Al при эвтектической температуре  $577\text{ }^\circ\text{C}$  1,65 мас. % Si) и Mg в алюминии (растворимость Mg в Al при эвтектической температуре  $450\text{ }^\circ\text{C}$  15,36 мас %). Эвтектика в системе Al-Si состоит из  $\alpha$ +Si (11,7 мас. %), а в системе Al-Mg –  $\alpha$ + $\beta$  (твёрдый раствор Mg в соединении  $Al_3Mg_2$  (37,54)). Растворимость Mg в  $\alpha$ -твёрдом растворе возрастает по мере повышения температуры перегрева расплава при термоскоростной обработке. При 20 масс.%  $Mg_2Si$  на фоне эвтектики кристаллизуется алюминид магния с кремнием  $Al_x(Mg, Si)$ : при температуре  $750\text{ }^\circ\text{C}$  алюминид  $Al_{2,76}(Mg, Si) \approx Al_3(Mg, Si)$ ; Состав в ат. %: 16,53 Mg; 73,4 Al; 10,03 Si; при температуре  $850\text{ }^\circ\text{C}$  алюминид  $Al_{4,4}(Mg, Si) \approx Al_{4,5}(Mg, Si)$ ; Состав в ат. %: 11,22 Mg; 81,45 Al; 7,33 Si; при температуре  $900\text{ }^\circ\text{C}$  алюминид  $Al_5(Mg, Si)$ , состав в ат. %: 10,73 Mg; 83,70 Al; 5,6 Si.  $Al_{83,7}(Mg, Si)_{16,3} = Al_{5,13}(Mg, Si) \approx Al_5(Mg, Si)$ . В эвтектической составляющей  $Al_2(Mg, Si)$  повышение температуры способствует

постоянному увеличению растворимости Mg и Si и уменьшению содержания Al в эвтектике.

Микротвердость (HV0,005, HNV-G21S) структурных составляющих материалов, составы которых лежат в доэвтектической области псевдобинарной диаграммы (5 и 10 масс.%  $Mg_2Si$ ), последовательно возрастает с повышением температуры термоскоростной обработки, что может быть обусловлено повышением степени пересыщения их легирующими элементами. При 5 масс.%  $Mg_2Si$  микротвердость эвтектической составляющей повышается в среднем с 94,3 HV (750 °C) до 97,7; 99,1; 105,2 HV (850, 900 и 950 °C, соответственно), микротвердость твердого раствора при этом растет с 116,9 до 120,06; 122,4; 127,6 HV (аналогично). Усредненные значения микротвердости эвтектической составляющей композитов Al + 10 масс.%  $Mg_2Si$  увеличиваются по схожему тренду с 87,9 до 89,1; 94,4; 101,86 HV; значения микротвердости твердого раствора составили 101,8; 102,6; 104,3; 122,09 HV с повышением температуры перегрева.

При 15 масс.%  $Mg_2Si$  в структуре композитов присутствуют первичные кристаллы  $Mg_2Si$ , микротвердость которых при увеличении температуры перегрева до 900 °C остается примерно на одном и том же уровне, вариации которого не превышают доверительный интервал значений измерения микротвердости: 604,4; 607,8 и 609,3 HV, соответственно; перегрев до 950 °C сопровождается повышением микротвердости  $Mg_2Si$  до 638,5 HV. Микротвердость эвтектической составляющей при 15 масс.%  $Mg_2Si$  с повышением температуры перегрева растет незначительно, составляя соответственно 84,68; 85,6; 86,21; 86,42 HV. Микротвердость твердого раствора увеличивается с 101,4 до 104,3; 105,8 и 108,6 HV, соответственно. При 20 масс.%  $Mg_2Si$  микротвердость эвтектической составляющей композитов увеличивается с 102,2 до 103,5; 108,6; 113,2 HV с повышением температуры перегрева. Микротвердость первичной фазы  $Mg_2Si$  при температурах 750, 850 и 900 °C остается на одном уровне (608,03; 607,8; 608,04 HV, соответственно) и повышается до 655,36 HV при повышении температуры перегрева под термоскоростную обработку до 950 °C. Микротвердость алюминиевого твердого раствора при 20 масс.%  $Mg_2Si$  составила 94,48; 102,19; 108,01; 113,22 HV в зависимо-

сти от температуры перегрева. При 25 масс.%  $Mg_2Si$  эвтектическая составляющая имеет усредненные значения микротвердости 89,28; 90,94; 90,97; 94,5 HV. При этой концентрации армирующих частиц микротвердость первичных кристаллов  $Mg_2Si$  составляет 638,5; 640,7 и 648,85 HV при температурах 750, 850 и 900 °С (соответственно) и повышается до 707,56 HV с повышением температуры перегрева до 950 °С. Наблюдается также незначительное повышение микротвердости твердого раствора в среднем с 102,05 до 102,21; 104,28 и 106,43 HV при 850, 900 и 950 °С, соответственно. Наблюдаемый характер изменения микротвердости структурных составляющих связывается, в первую очередь, с перераспределением в них легирующих элементов при термоскоростной обработке расплава.

Прочность композитов на растяжение в необработанном состоянии изменяется нелинейно в зависимости от долевого содержания  $Mg_2Si$ : при повышении доли  $Mg_2Si$  с 5 масс.% до 10 масс.% и 15 масс.% она возрастает, составляя в среднем 152 МПа, 186 МПа и 210 МПа, соответственно. Дальнейшее повышение содержания фазы  $Mg_2Si$  до 20 масс.% и 25 масс.% приводит к снижению прочности на растяжение до значений 183 МПа и 115 МПа, соответственно, что обусловлено формированием крупных кристаллов  $Mg_2Si$  неблагоприятной формы. Термоскоростная обработка расплавов по оптимизированным режимам приводит к повышению прочности на растяжение, при этом достигнуты усредненные значения 184,3 МПа; 222 МПа; 262,1 МПа; 217 МПа; 175,7 МПа для материалов с содержанием  $Mg_2Si$  5; 10; 15; 20 и 25 масс.%, соответственно.

Микроструктурные наблюдения свидетельствуют, что первичная фаза  $Mg_2Si$  в алюмоматричных композитах Al- $Mg_2Si$  может быть представлена широким многообразием характерных морфологий, включая октаэдры, дендриты, нерегулярные многогранники и др., что обусловлено особенностями роста кристаллов. При относительно низких концентрациях магния и кремния в составе композита фаза  $Mg_2Si$  имеет форму правильных многогранников и небольшие размеры. При повышении содержания Mg и Si (суммарная концентрация 18 масс.% и выше) кристаллы  $Mg_2Si$  вырастают до весьма крупных размеров, а их форма меняется на грубую дендритную с острыми краями. Такая форма приводит к concentra-

ции напряжений и инициирует зарождение трещин, снижая механические свойства композитов и ограничивая их потенциальные области применения. Переход морфологии первичной фазы  $Mg_2Si$  от дендритной к нерегулярным или регулярным формам многогранников может быть обусловлен термодинамической неустойчивостью границ раздела твердой и жидкой фаз при различных условиях теплоотвода. По-видимому, изменение концентрационного переохлаждения приводит к изменению формы, в которой развивается граница раздела фаз, что и обуславливает морфологические переходы первичных кристаллов  $Mg_2Si$ .

Следует отметить, что в кристаллах  $Mg_2Si$  наблюдаются участки в виде включений из металлической основы, химический состав которых резко отличается от состава кристалла  $Mg_2Si$ . По-видимому, данные включения состоят из эвтектики. При больших содержаниях силицида магния (20-25 масс.%) кристаллы  $Mg_2Si$  приобретают большие размеры и исчезает компактность их включений, и микроструктура укрупняется. В общем случае, без наложения внешних физических воздействий на расплавы повышение доли фазы  $Mg_2Si$  способствует укрупнению структурных составляющих композита ( $\alpha$ -твердого раствора, эвтектики, первичной фазы  $Mg_2Si$ , кристаллов алюминидов). При термоскоростной обработке расплавов системы Al-Mg-Si измельчение первичных кристаллов  $Mg_2Si$  обусловлено изменением термодинамических условий кристаллизации за счет увеличения переохлаждения, а также (предположительно) активацией нерастворимых оксидных частиц (шпинелей) для гетерогенного зародышеобразования. Модифицирующее воздействие термоскоростной обработки на зерна твердого раствора и эвтектические составляющие связано с повышением степени микрооднородности расплава при высокотемпературных перегревах и фиксацией этого эффекта за счет быстрого охлаждения расплава до температуры разливки, а также внесением дополнительных потенциальных центров кристаллизации при добавлении ненагретых шихтовых материалов в расплав [397]. Воздействие наносекундных электромагнитных импульсов на металлические расплавы может быть описано с позиций квазикристаллической модели, при этом предполагается, что в результате облучения возникают флуктуации энергии, меняется структура ближнего порядка

в расположении атомов и сокращается продолжительность их существования, снижается температура разупорядочения структуры [398]. При этом увеличение степени переохлаждения расплава приводит к повышению скорости образования центров зарождения твердой фазы в единице объема расплава.

Разработаны технологические режимы обработки расплавов металломатричных композитов на основе литейных алюминиевых сплавов НЭМИ. В экспериментах продолжительность облучения варьировали от 5 до 25 мин (с шагом 5 мин) при различных значениях частоты (500, 800, 1000 Гц) и амплитуды НЭМИ (5, 10, 15 кВ). Литые образцы, полученные при различных параметрах облучения НЭМИ, сравнивались с необработанным состоянием с позиций влияния обработки на структурно-морфологические характеристики изучаемых композитов. При отработке технологических режимов облучения композиционных расплавов НЭМИ установлено, что (по аналогии с низколегированными матричными сплавами системы Al-Mg-Si) увеличение продолжительности облучения с 5 до 10-15 мин сопровождается значительным измельчением структурных составляющих алюминиевой основы (зерна твердого раствора и эвтектики). Вместе с тем, структуры композитов во всем диапазоне рассмотренных составов после обработки НЭМИ в течение 20-25 мин характеризовались размерами и морфологией структурных составляющих, соответствующими необработанному состоянию, что свидетельствует о нецелесообразности увеличения продолжительности обработки. Повышение амплитуды генератора НЭМИ до 15 кВ и частоты обработки до 1000 Гц сопровождалось сильным измельчением  $\alpha$ -твердого раствора и эвтектики, однако не оказывало значимого эффекта на размеры и морфологию частиц фазы  $Mg_2Si$ . По-видимому, наблюдаемый характер влияния НЭМИ на структуру композитов связан с особенностями их кристаллизационного поведения. Температурный диапазон существования двухфазной области  $L + Mg_2Si$  значительно ниже температур облучения НЭМИ, в связи с этим НЭМИ не влияет на термодинамическое состояние границ «кристалл-расплав». Экспериментально показано, что эффективным вариантом одновременного модифицирующего воздействия на все структурные составляющие алюмоматричных композитов Al- $Mg_2Si$  (твердый рас-

твор, эвтектика, первичные частицы  $Mg_2Si$ ) является комбинирование термоскоростной обработки и облучения расплавов НЭМИ. Другим вариантом может быть облучение расплавов НЭМИ в процессе кристаллизации.

Повышение амплитуды от 5 до 15 кВ способствует следующим изменениям составов структурных составляющих образцов литых алюмоматричных композитов  $Al + 20$  масс.%  $Mg_2Si$ . Состав  $\alpha$ -твердого раствора изменяется по экстремальной зависимости от амплитуды облучения НЭМИ, при этом усредненные значения концентрации магния в нем возрастают с 1,56 ат.% Mg при 5,0 кВ до 1,94 ат.% Mg при 15,0 кВ. Таким образом, следует отметить восходящий тренд повышения содержания магния в твердом растворе. Кроме того, в  $\alpha$ -твердом растворе иногда дополнительно растворяется Si (до 0,74 ат. %) и Fe (до 0,33 ат. %).

В эвтектике концентрация Mg и Si возрастает по мере увеличения амплитуды, а содержание алюминия, наоборот, уменьшается. Усредненный элементный состав псевдобинарной эвтектики изменяется по следующей зависимости от амплитуды облучения, ат. %:

$$\left. \begin{array}{l} 10,94 \text{ Mg} \\ 5,07 \text{ Si} \\ 84,0 \text{ Al} \end{array} \right\} \text{ при } 5,0 \text{ kV} \rightarrow \left. \begin{array}{l} 12,26 \text{ Mg} \\ 8,7 \text{ Si} \\ 79,0 \text{ Al} \end{array} \right\} \text{ при } 10,0 \text{ kV} \rightarrow \left. \begin{array}{l} 14,11 \text{ Mg} \\ 8,83 \text{ Si} \\ 77,1 \text{ Al} \end{array} \right\} \text{ при } 15,0 \text{ kV}$$

Состав эвтектической составляющей  $Al_xMg_ySi_z$ , в среднем:

- 24,23 ат. % Mg; 56,7 ат. % Al; 19,11 ат. % Si – при 5,0 кВ;
- 26,9 ат. % Mg; 52,75 ат. % Al; 20,35 ат. % Si – при 10,0 кВ;
- 30,25 ат. % Mg; 49,0 ат. % Al; 20,8 ат. % Si – при 15,0 кВ.

Следовательно, с повышением амплитуды содержание Mg и Si увеличивается, а концентрация алюминия, наоборот, снижается. При этом стехиометрия соединения  $Al_xMg_ySi_z = Al_x(Mg, Si)$  изменяется следующим образом:

- $Al_{1,4}(Mg, Si)$  при 5 кВ;
- $Al_{0,87}(Mg, Si)$  при 10 кВ;
- $Al_{2,2}(Mg, Si)$  при 15 кВ.

Химический состав железосодержащего соединения  $Al_xMg_ySi_zFe_v$  от амплитуды генератора изменяется в следующем порядке в ат. %:

- 10,13 ат. % Mg; 64,2 ат. % Al; 22,95 ат. % Si; 2,75 ат. % Fe; 0,26 ат. % Ni – при 5,0 кВ;

- 1,94 ат. % Mg; 76,8 ат. % Al; 12,7 ат. % Si; 8,59 ат. % Fe – при 10,0 кВ;

- 2,05 ат. % Mg; 78,8 ат. % Al; 10,92 ат. % Si; 8,26 ат. % Fe; 0,06 ат. % Ni – при 15,0 кВ.

Таким образом, повышение амплитуды генератора НЭМИ от 5 до 15 кВ способствует снижению концентрации Mg, Si, а содержание Al и Fe в данном интерметаллидном соединении возрастает. Содержание элементов (Mg и Si) в устойчивом соединении  $Mg_2Si$  не изменяется и сохраняется стехиометрия для образования  $Mg_2Si$  при всех параметрах обработки расплавов. Отчетливой корреляции между средними размерами первичной фазы  $Mg_2Si$  и параметрами облучения не было зафиксировано.

Анализ распределения элементов по линейному профилю показывает, что наиболее отчетливо прослеживается тенденция к повышению степени пересыщенности матричного сплава магнием, содержание которого в твердом растворе и в эвтектике повышается с увеличением амплитуды облучения до 15 кВ (рисунок 64). Кроме того, при этих параметрах обработки наблюдается наиболее высокодисперсная эвтектика. В то же время, содержание элементов в первичных кристаллах  $Mg_2Si$  остается без изменений независимо от параметров обработки.

Результаты показывают, что обработка расплавов литейных композитов Al- $Mg_2Si$  НЭМИ с амплитудой 5-15 кВ существенно влияет на микротвердость псевдобинарной эвтектики ( $\alpha + Mg_2Si$ ) и  $\alpha$ -твердого раствора (рисунок 65). В частности, микротвердость  $\alpha$ -твердого раствора и эвтектики в композитах последовательно возрастает по мере повышения амплитуды генератора НЭМИ. По-видимому, основной причиной повышения микротвердости эвтектики является измельчение структурных составляющих по мере повышения амплитуды облучения, а также изменение характера распределения легирующих элементов.

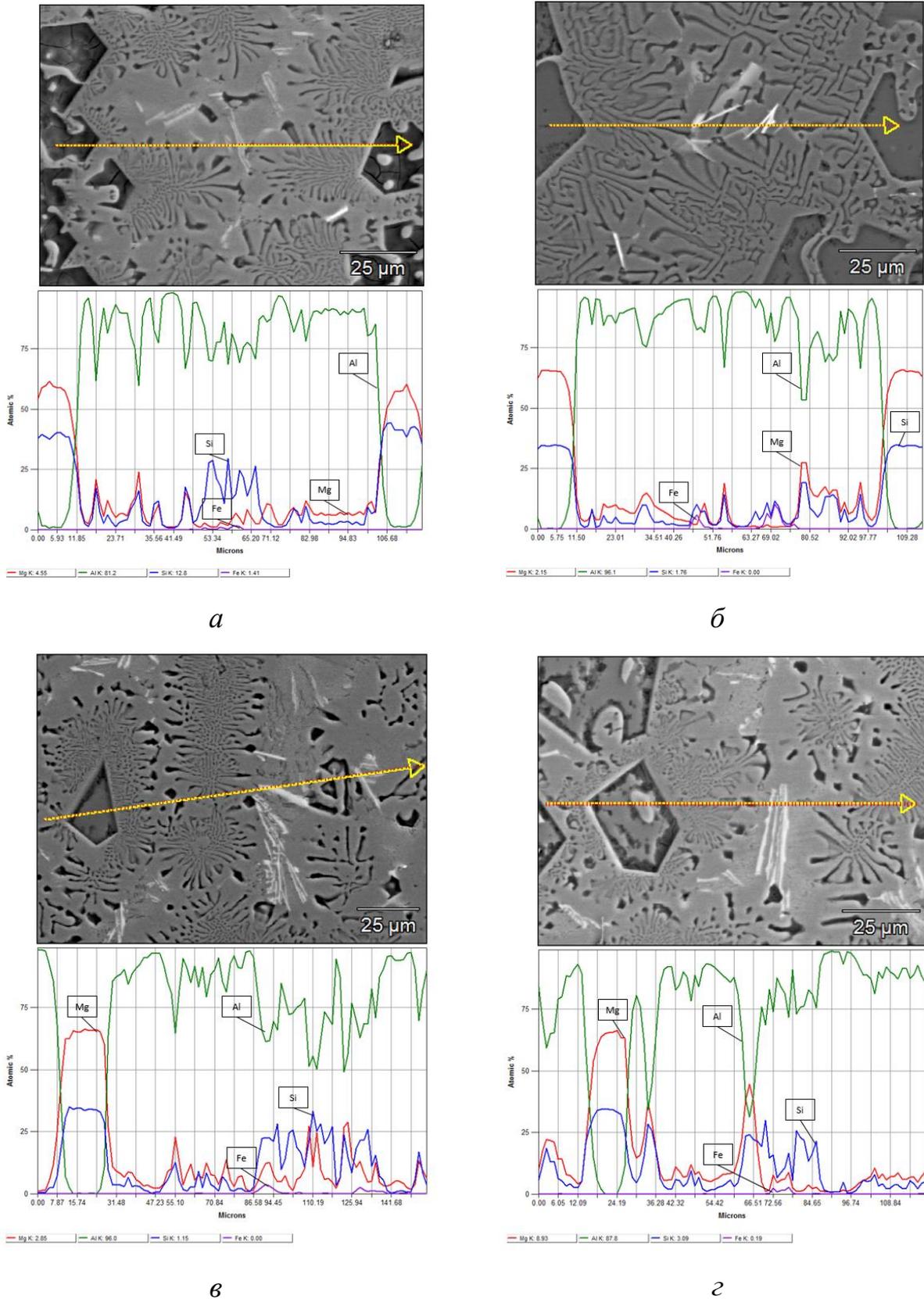


Рисунок 64 – Микроструктура композиционного материала с номинальным составом Al + 20 масс.%  $Mg_2Si$  и распределение элементов по линейному профилю в структурных составляющих без обработки НЭМИ (а) и после обработки расплавов НЭМИ при 1000 Гц с амплитудой 5 кВ (б), 10 кВ (в) и 15 кВ (г)

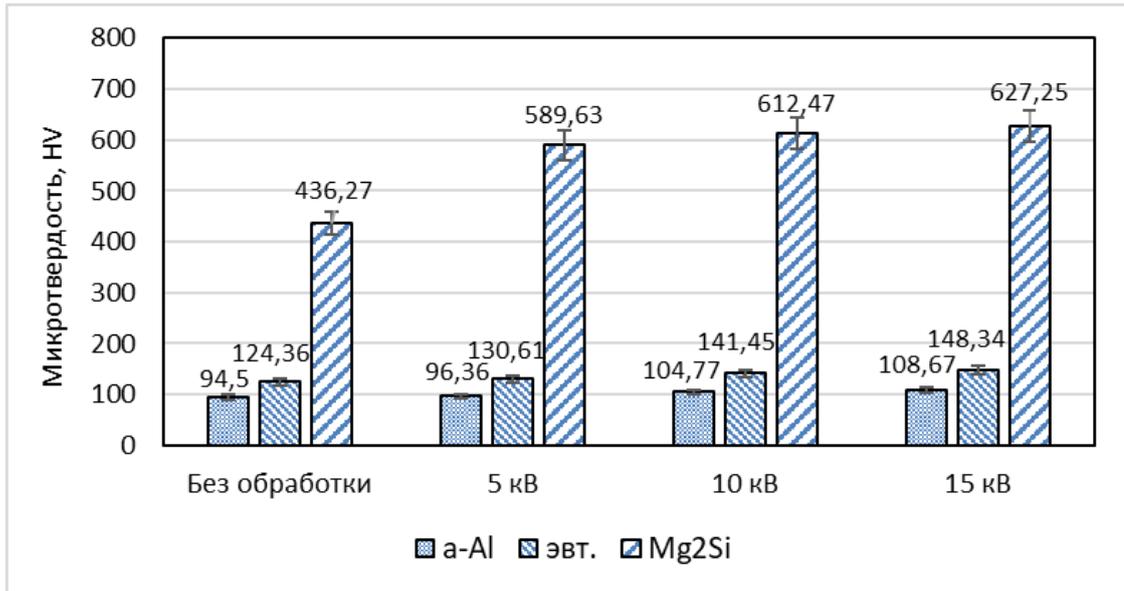


Рисунок 65 – Микротвердость структурных составляющих композиционного материала с номинальным составом Al + 20 масс.% Mg<sub>2</sub>Si

Следует отметить, что в кристаллах Mg<sub>2</sub>Si наблюдаются участки в виде включений из металлической основы, химический состав которых резко отличается от состава первичных частиц Mg<sub>2</sub>Si. По-видимому, эти включения состоят из эвтектики и обусловлены особенностями морфологического строения кристаллов Mg<sub>2</sub>Si. Поэтому при оценке микротвердости кристаллов Mg<sub>2</sub>Si следует учесть влияние этих включений на ее изменение. Повышение амплитуды НЭМИ уменьшает количество и размеры эвтектических включений внутри кристаллов Mg<sub>2</sub>Si и увеличивает микротвердость первичной фазы до уровня 600-630 HV; при этом бездефектный кристалл Mg<sub>2</sub>Si имеет микротвердость 730 HV.

Проведенный анализ позволяет проследить следующие общие тенденции. С повышением амплитуды содержание магния в α-твердом растворе возрастает до ее величины 15 кВ. В эвтектике (α + Mg<sub>2</sub>Si) содержание Mg и Si снижается по мере повышения амплитуды до 15 кВ. Концентрация Mg и Si в эвтектической составляющей Al<sub>x</sub>Mg<sub>y</sub>Si<sub>z</sub> также уменьшается при увеличении амплитуды, как в эвтектике, а содержание Al, наоборот, возрастает. Облучение расплавов НЭМИ уменьшает размеры локальных очагов псевдобинарной эвтектики в структуре

первичных кристаллов  $Mg_2Si$ . Можно предположить, что повышение амплитуды генератора НЭМИ способствует кристаллизации более плотных кристаллов  $Mg_2Si$ , поэтому их микротвердость возрастает. Обозначенные наблюдения имеют важное практическое значение, поскольку открывают новые возможности для повышения общей эффективности армирующего действия эндогенной фазы  $Mg_2Si$  за счет модификации морфологического строения ее кристаллов.

Облучение расплава НЭМИ в процессе его кристаллизации проводили по схеме, представленной на рисунке 66. Источником электромагнитных волн служил генератор FID Technology (Германия) со следующими характеристиками: изменяемая амплитуда импульсов от 10 до 50 кВ, изменяемая частота следования генерируемых импульсов до 1 кГц, фронт импульса 2-3 нс. Излучатели были выполнены в виде пластин из стали Ст3 шириной 10 мм и длиной 300 мм с нанесенным защитным покрытием из нитрида бора. Асбестовая плита была проложена для исключения короткого замыкания на изложницу.

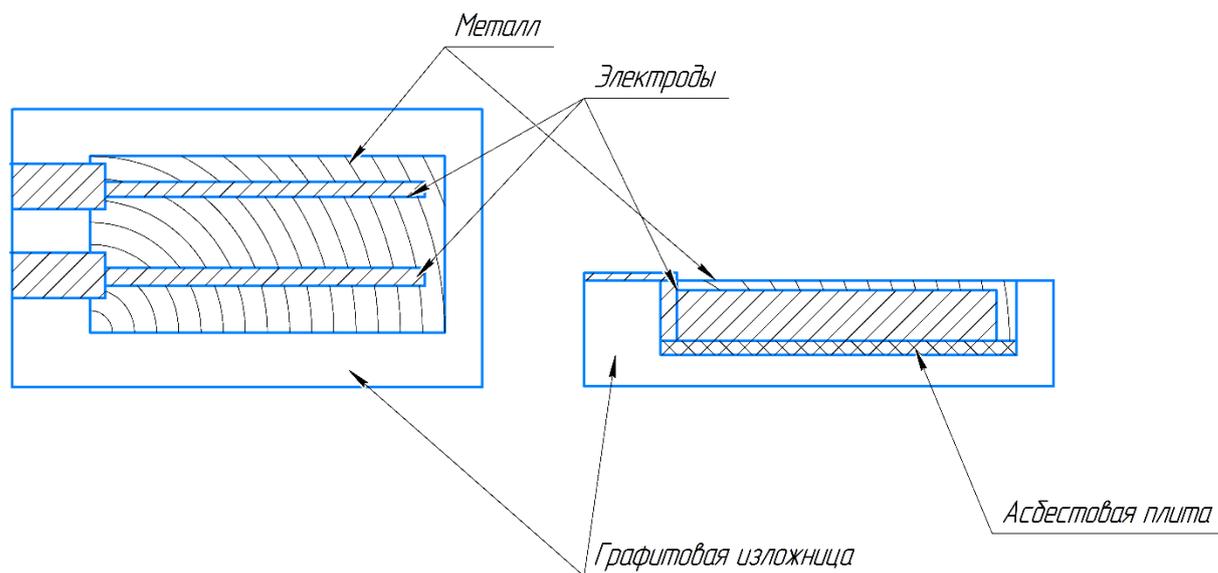


Рисунок 66 – Схема процесса облучения расплава НЭМИ при кристаллизации в графитовой изложнице

На рисунке 67 приведены снимки структуры образцов композитов Al + 25 масс.%  $Mg_2Si$ , полученных при различных параметрах частоты и амплитуды облучения НЭМИ при кристаллизации в графитовой изложнице [399].

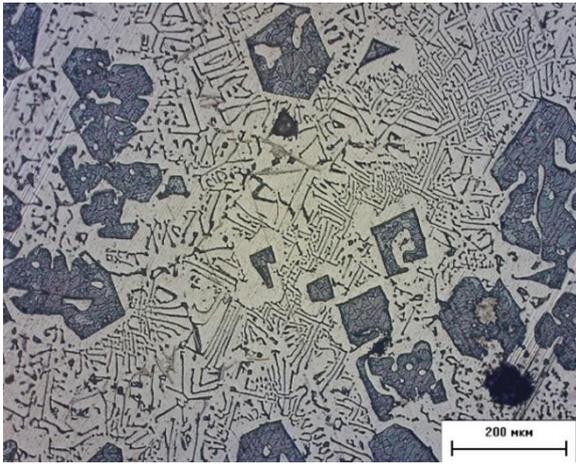
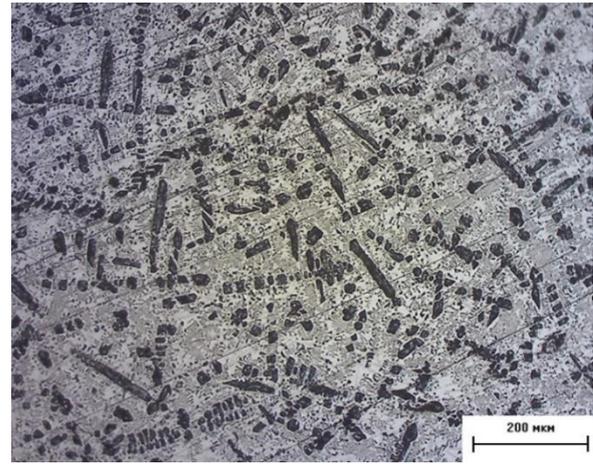
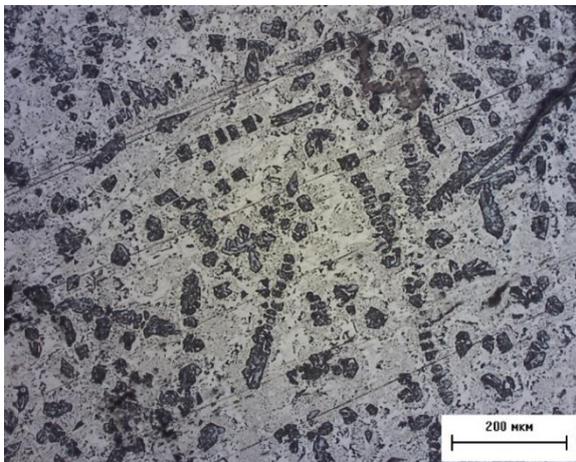
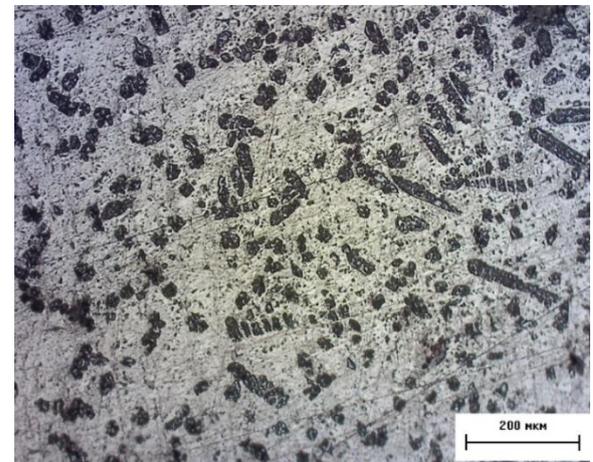
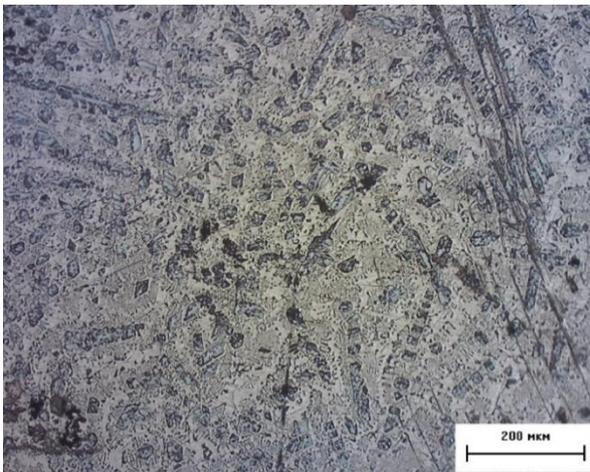
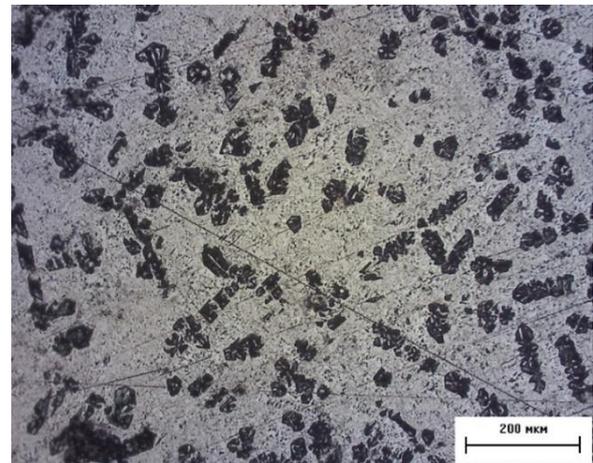
*a**б**в**г**д**e*

Рисунок 67 – Оптические изображения структуры алюмоматричных композитов Al + 25 масс.% Mg<sub>2</sub>Si (x200): (а) исходный; (б) амплитуда 36,5 кВ и частота 0,5 кГц; (в) амплитуда 42 кВ и частота 0,5 кГц; (г) амплитуда 21,7 кВ и частота 1 кГц; (д) амплитуда 31,5 кВ и частота 1 кГц; (е) амплитуда 42 кВ и частота 1 кГц

Во всех случаях частицы  $Mg_2Si$  характеризовались дендритной морфологией и демонстрировали анизотропное поведение при росте кристаллов, что является типичным для заэвтектических алюмоматричных композитов с высоким содержанием первичной фазы  $Mg_2Si$ . Облучение НЭМИ приводит к увеличению наблюдаемого количества первичных частиц  $Mg_2Si$  в поле шлифа более чем на порядок (в частности, с 19 шт. в исходном состоянии до 211 шт. при частоте 1 кГц и амплитуде 21,7 кВ). Средний линейный размер частиц, определенный как диаметр Ферета, в необработанном композите составляет  $147,69 \pm 48,27$  мкм. Наложение НЭМИ на кристаллизующийся композиционный расплав при опробованных в этой работе параметрах частоты и амплитуды позволяет уменьшить средние размеры частиц первичной фазы до значений в диапазоне от ~40 до ~65 мкм. В серии экспериментов при частоте 1 кГц наименьшие средние размеры частиц ( $44,12 \pm 23,98$  мкм) были достигнуты при облучении с амплитудой 21,7 кВ. Дальнейшее повышение амплитуды сопровождалось некоторым увеличением средних размеров частиц по сравнению с указанным, но это увеличение во всех случаях оставалось в пределах статистического разброса значений.

Анализ СЭМ-изображений (рисунок 68) свидетельствует о радикальных морфологических изменениях псевдобинарной эвтектики при кристаллизации расплавов под действием НЭМИ. В необработанном композите эвтектика ( $\alpha + Mg_2Si$ ) характеризуется грубой ламеллярной морфологией, при этом вариации наблюдаемых морфологических типов эвтектических колоний включают пластины большой протяженности (в отдельных случаях до 80-90 мкм) и частично стержневидные включения. Наиболее мелкодисперсная эвтектика полностью стержневидной морфологии на всех участках шлифа выявляется при облучении с частотой 1 кГц и амплитудой 21,7 кВ. Частота следования импульсов в значительно большей степени, чем амплитуда, влияет на дисперсность и морфологию эвтектики. Подтверждением этому служит измельчение эвтектики и изменение ее морфологии на более компактную с повышением частоты от 0,5 до 1 кГц при одних и тех же параметрах амплитуды. Наряду с этим следует отметить отчетливо наблюдаемую значительную фрагментацию участков эвтектической матрицы внутри первичных частиц  $Mg_2Si$  при воздействии НЭМИ на расплавы.

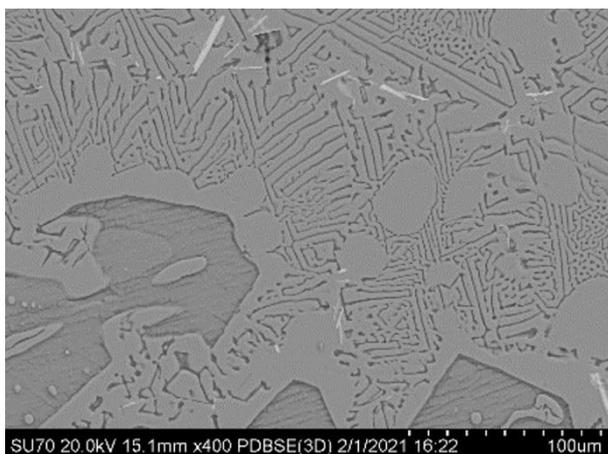
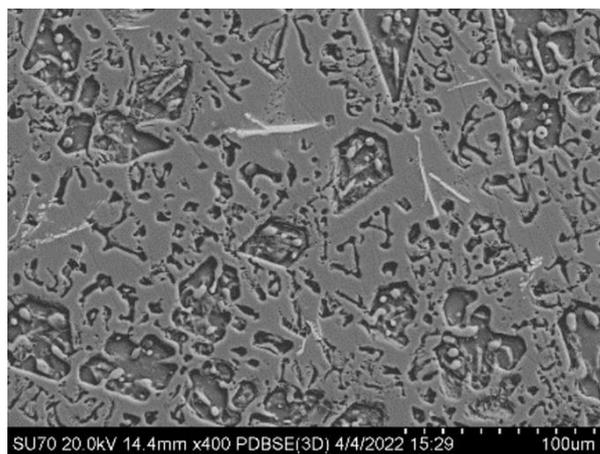
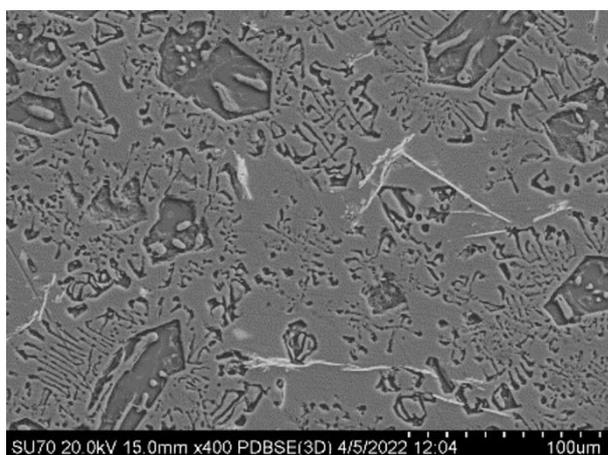
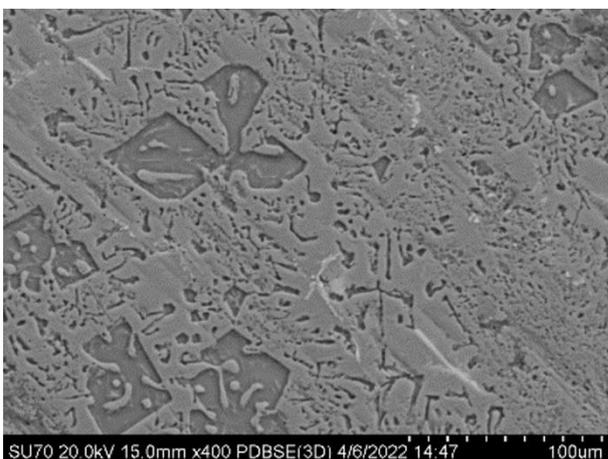
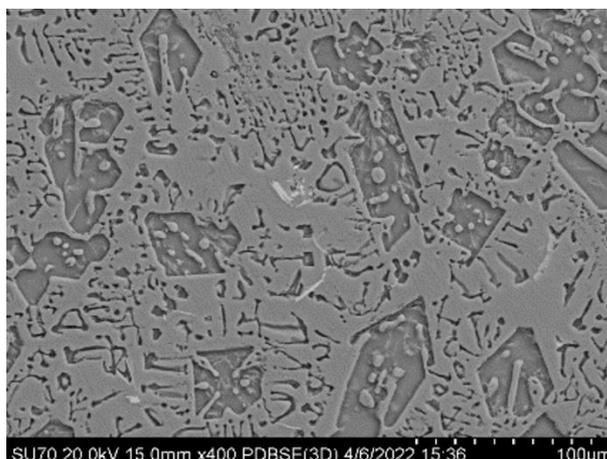
*a**б**в**г**д**е*

Рисунок 68 – СЭМ-изображения структуры алюмоматричных композитов Al + 25 масс.% Mg<sub>2</sub>Si: (а) исходный; (б) амплитуда 36,5 кВ и частота 0,5 кГц; (в) амплитуда 42 кВ и частота 0,5 кГц; (г) амплитуда 21,7 кВ и частота 1 кГц; (д) амплитуда 31,5 кВ и частота 1 кГц; (е) амплитуда 42 кВ и частота 1 кГц

Таким образом, наложение НЭМИ на кристаллизующиеся расплавы металломатричных композиционных материалов системы Al–Mg<sub>2</sub>Si представляет собой перспективный способ комплексного влияния на структурные составляющие (эвтектическая матрица и первичные частицы армирующей фазы), позволяющий достичь сильного модифицирующего эффекта, во многих случаях превышающего аналогичные эффекты от использования модификаторов химического действия. Облучение НЭМИ является одним из экологически безопасных и экономически привлекательных вариантов обработки расплавов, позволяющих сократить использование дорогостоящих модифицирующих элементов при сохранении или даже превышении эффективности воздействия по совокупности всех показателей. Вместе с тем, существующие теоретические обоснования воздействия НЭМИ на структуру жидких и затвердевающих металлов нуждаются в дальнейшем осмыслении и развитии, в том числе применительно к обработке расплавов металломатричных композитов, и пока в достаточной степени не раскрывают причин высокой эффективности влияния НЭМИ на структурные составляющие металлических и композиционных материалов. Необходимо продолжить накопление и обобщение экспериментальных данных по влиянию различных параметров и условий облучения расплавов НЭМИ на кристаллизационное поведение и структурно-морфологические характеристики литых алюмоматричных композитов, армированных эндогенными и экзогенными фазами.

#### **4.4. Структура и свойства литых композиционных материалов гибридного состава на основе системы Al-Mg<sub>2</sub>Si-Al<sub>3</sub>Ti**

Экспериментально подтверждено, что увеличение скорости охлаждения при кристаллизации композиционных сплавов Al-Mg<sub>2</sub>Si-Al<sub>3</sub>Ti приводит к уменьшению среднего размера первичных кристаллов армирующих фаз Mg<sub>2</sub>Si и Al<sub>3</sub>Ti, улучшению равномерности их распределения и существенному увеличению общего количества частиц в объеме слитка [400].

Микроструктура синтезированных композитов Al-Mg<sub>2</sub>Si-Al<sub>3</sub>Ti при различных тепловых условиях кристаллизации приведена на рисунке 69, а гистограммы распределения армирующих частиц по размерам на рисунке 70 [401]. Первичные частицы Mg<sub>2</sub>Si при литье в стальную форму имеют нерегулярную дендритную морфологию и могут достигать размеров свыше 50 мкм. В обычных условиях затвердевания первичные частицы Mg<sub>2</sub>Si кристаллизуются в виде несовершенных октаэдров, быстро растущих вдоль направления <100> с образованием первого стабильного дендрита [402]. С учетом анизотропии роста кристаллов Mg<sub>2</sub>Si возможно образование сложных дендритоподобных структур крупных размеров, которые концентрируют напряжения на своих острых углах и гранях. Поэтому модифицирование частиц Mg<sub>2</sub>Si является важным направлением повышения механических свойств композиционных материалов. Увеличение скорости охлаждения при кристаллизации за счет применения медной формы приводит к уменьшению средних размеров первичных кристаллов фазы Mg<sub>2</sub>Si до 15,3 мкм, улучшению равномерности распределения и существенному увеличению их общего количества (свыше 90 шт. на сегменте шлифа с размерами 0,625×0,470 мкм, как показано в таблице 14). Вместе с тем, какого-либо очевидного изменения морфологии частиц Mg<sub>2</sub>Si при кристаллизации композита с повышенной скоростью охлаждения не наблюдали. Интерметаллиды Al<sub>3</sub>Ti кристаллизуются большей частью в виде компактных кристаллов блочной формы, при этом их количество примерно одинаково для обеих типов изложниц. Однако при литье в медную форму отмечено существенное уменьшение размеров частиц Al<sub>3</sub>Ti (в среднем до 9,1 мкм).

Подтверждено, что структурными составляющими полученных литых образцов являются α-Al, Mg<sub>2</sub>Si и Al<sub>3</sub>Ti (рисунок 71). Таким образом, порошкообразный титан полностью прореагировал с алюминиевым расплавом с образованием частиц Al<sub>3</sub>Ti, а магний и кремний в заданном стехиометрическом соотношении сформировали фазу Mg<sub>2</sub>Si кристаллизационного происхождения.

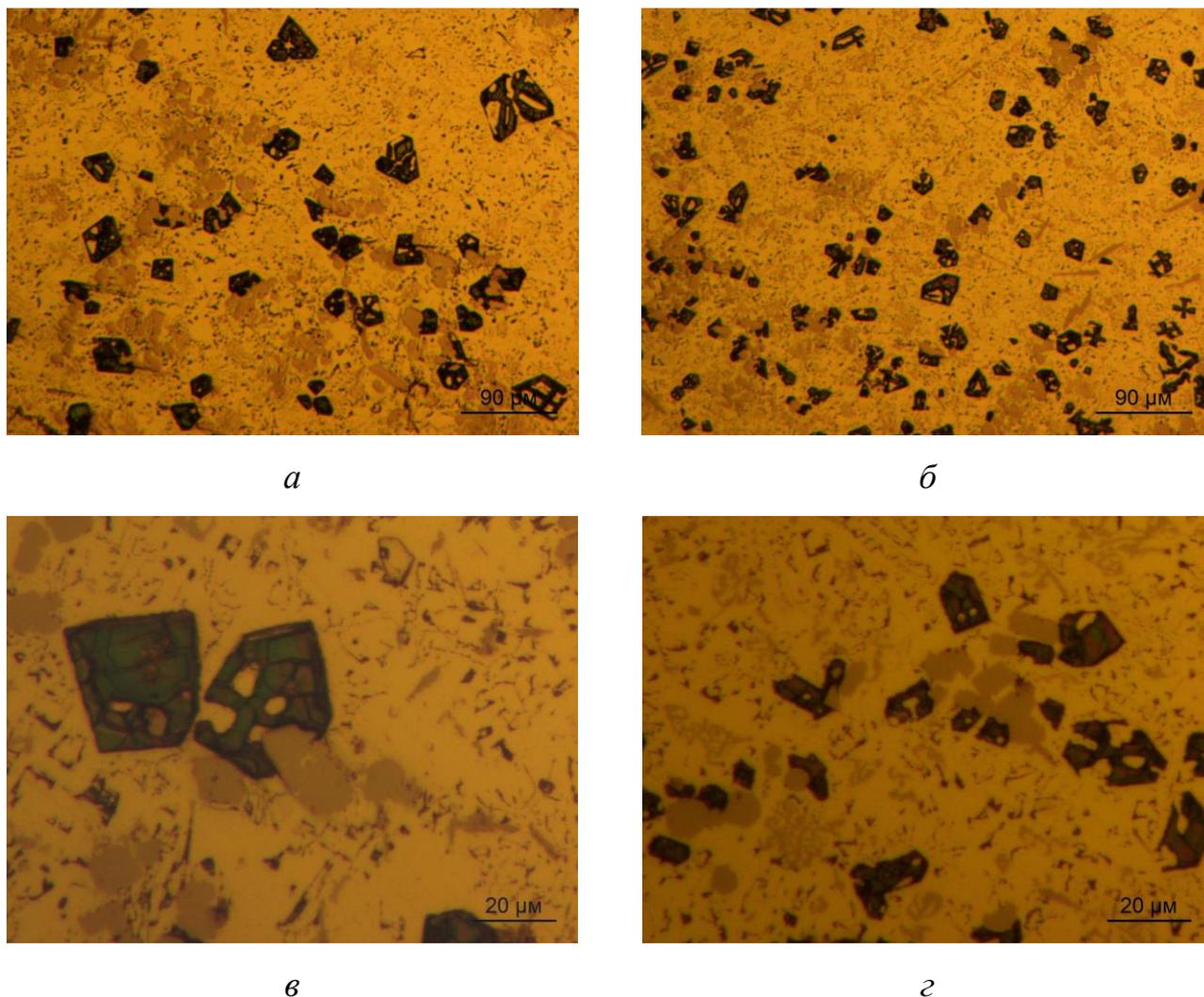


Рисунок 69 – Микроструктура литых композиционных материалов системы Al-Mg<sub>2</sub>Si-Al<sub>3</sub>Ti, залитых в стальную (а, в) и медную (б, г) формы

Таблица 14 – Количественные параметры армирующих частиц в структуре литых композиционных материалов системы Al-Mg<sub>2</sub>Si-Al<sub>3</sub>Ti

Параметр	Стальная форма (~10 °C/мин)		Медная форма (~100 °C/мин)	
	Mg <sub>2</sub> Si	Al <sub>3</sub> Ti	Mg <sub>2</sub> Si	Al <sub>3</sub> Ti
Количество частиц	36	88	91	81
Средний размер, мкм	22,5	30,2	15,3	9,1
Наибольший размер, мкм	57,3	10,3	34,6	16,8

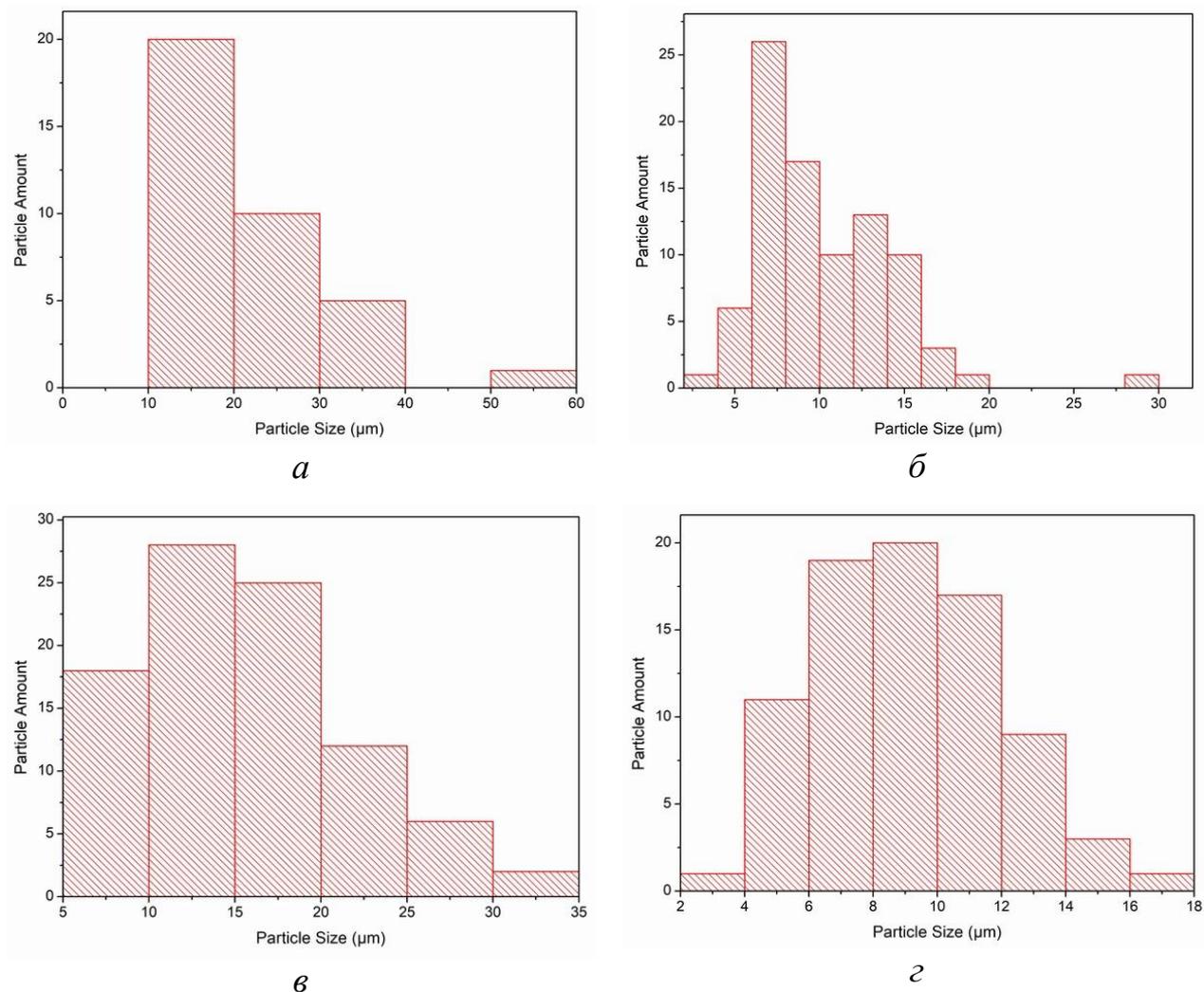


Рисунок 70 – Гистограммы распределения размеров армирующих частиц в образцах Al/(Mg<sub>2</sub>Si + Al<sub>3</sub>Ti), полученных с использованием различных изложниц (а,в – стальная, б,г – медная): (а,б) распределение размеров частиц Mg<sub>2</sub>Si; (в,г) распределение размеров частиц Al<sub>3</sub>Ti.

Среднее значение твердости полученных композитов в литом состоянии возрастает с  $54,02 \pm 1,34$  до  $62,84 \pm 1,09$  HRV при увеличении скорости охлаждения с использованием медной формы. Достигнутое повышение твердости связывается главным образом с измельчением первичных частиц Mg<sub>2</sub>Si, увеличением их общего количества и улучшением равномерности их распределения по объему слитка.

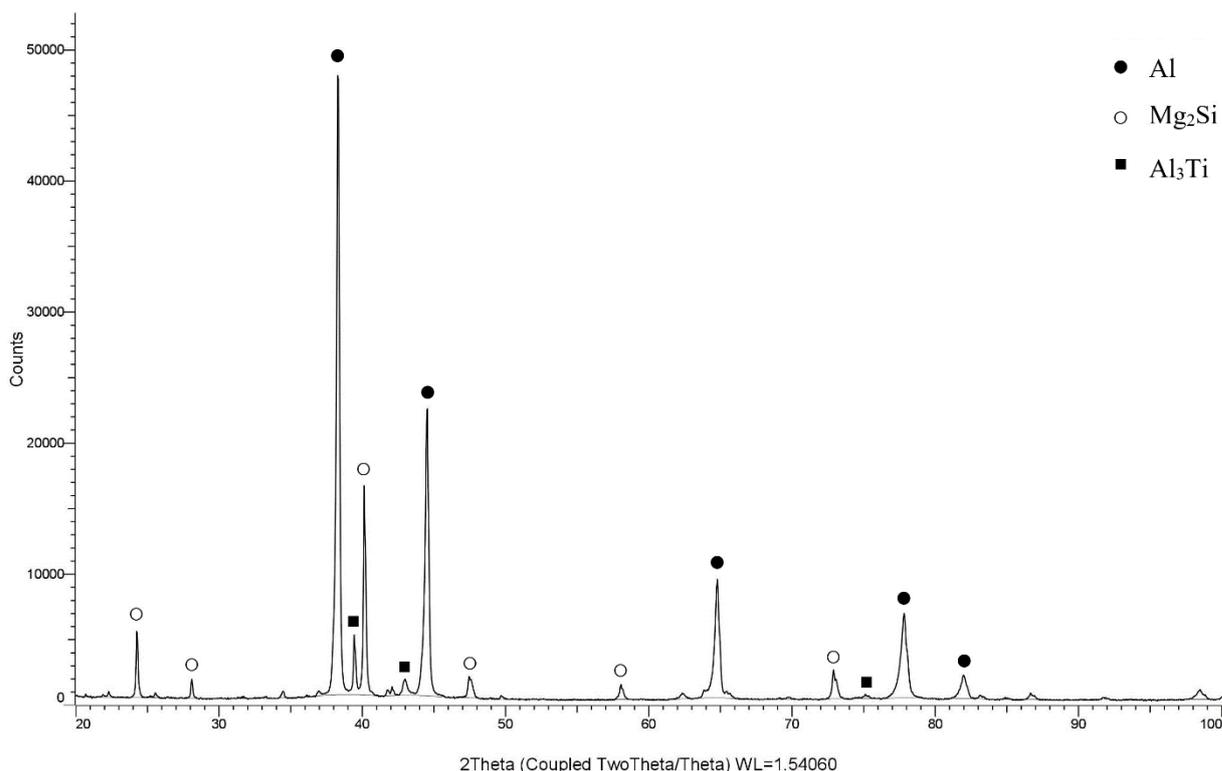


Рисунок 71 – Дифрактограмма композиционного материала Al/(Mg<sub>2</sub>Si + Al<sub>3</sub>Ti)

Предложенные технологические решения по совместному использованию эндогенных соединений Mg<sub>2</sub>Si и Al<sub>3</sub>Ti позволяют получать гибридные алюмоматричные композиты одностадийным методом с применением технологий гравитационного литья. Результаты подтверждают, что комбинирование различных типов армирующих наполнителей в одном материале расширяет возможности целенаправленного управления структурой для достижения повышенного уровня механических и эксплуатационных свойств литых изделий.

#### 4.5. Формирование структуры и свойств литых комплексно-армированных композиционных материалов системы Al-Mg<sub>2</sub>Si-X (где X = SiC, B<sub>4</sub>C)

На рисунках 72-73 приведены снимки микроструктуры образцов алюмоматричных композитов Al + 18 масс.% Mg<sub>2</sub>Si в моноармированном варианте и при добавлении 5 и 10 масс.% экзогенной фазы SiC, полученных литьем в стальную и

медную формы. Гистограммы распределения частиц по размерам показаны на рисунке 74. Интересным наблюдением является факт зарождения первичных кристаллов фазы  $Mg_2Si$  на поверхности частиц  $SiC$  при кристаллизации композиции, причем отмеченный факт подтверждается при различной скорости охлаждения при затвердевании слитков (как порядка 10 К/с в стальной изложнице, так и при 100-200 К/с в медной изложнице). Помимо этого, в данной системе наблюдали увеличение доли дендритов твердого раствора и уменьшение эвтектической составляющей при увеличении доли частиц экзогенной фазы, по-видимому, за счет изменения теплофизических условий кристаллизации расплава. В присутствии экзогенных частиц  $SiC$  первичная фаза  $Mg_2Si$  формируется в виде частиц меньших размеров с более компактной морфологией, чем в моноармированных композитах  $Al-Mg_2Si$  (в заэвтектической области составов). Модифицирующее влияние частиц  $SiC$  на фазу  $Mg_2Si$  в литых металломатричных композитах может быть обусловлено малой степенью несоответствия параметров гранцентрированных кубических решеток этих соединений, что приводит к формированию когерентных межфазных границ.

На дифрактограммах образцов моноармированных композитов  $Al - 18$  масс.%  $Mg_2Si$  фиксировали пики высокой интенсивности, относящиеся к алюминиевому твердому раствору и фазе  $Mg_2Si$ . При добавлении экзогенных частиц карбида бора и карбида кремния дополнительно появлялись небольшие пики, идентифицируемые как  $B_4C$  и  $SiC$ , соответственно; интенсивность данных пиков росла с увеличением объемного содержания экзогенных фаз. Структура полученных композитов при литье в стальную форму включала зерна алюминиевого твердого раствора, первичные частицы  $Mg_2Si$  в виде многогранников с размерами 20-40 мкм, псевдобинарную эвтектику ( $Al + Mg_2Si$ ) и экзогенные частицы  $SiC$  либо  $B_4C$ .

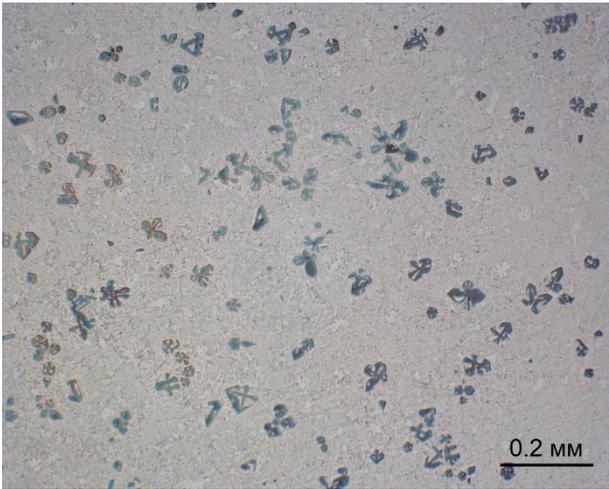
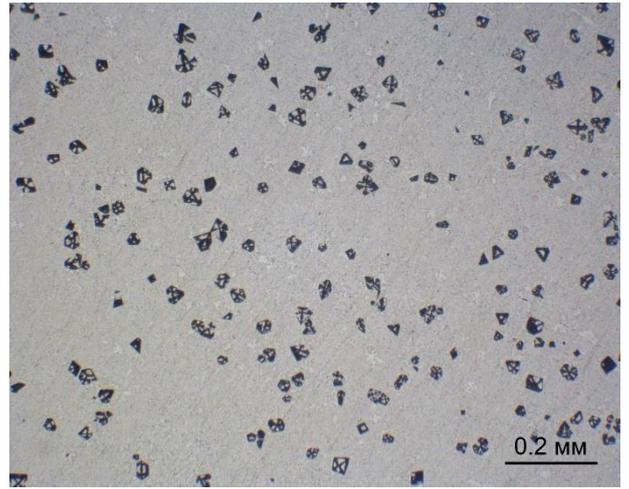
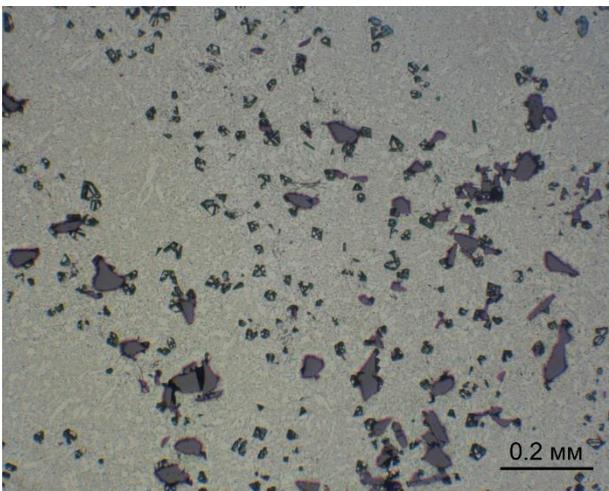
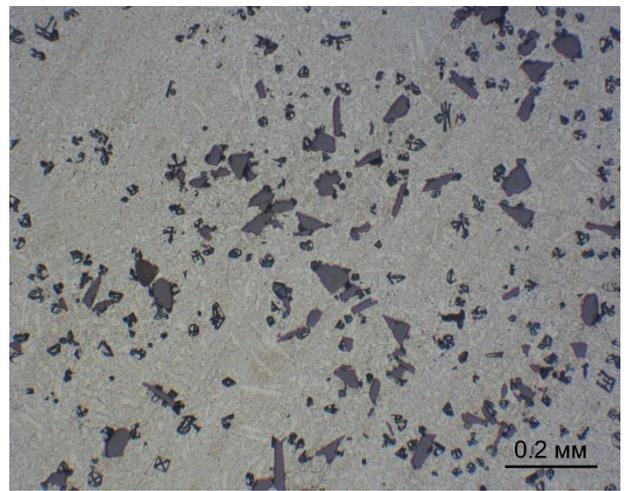
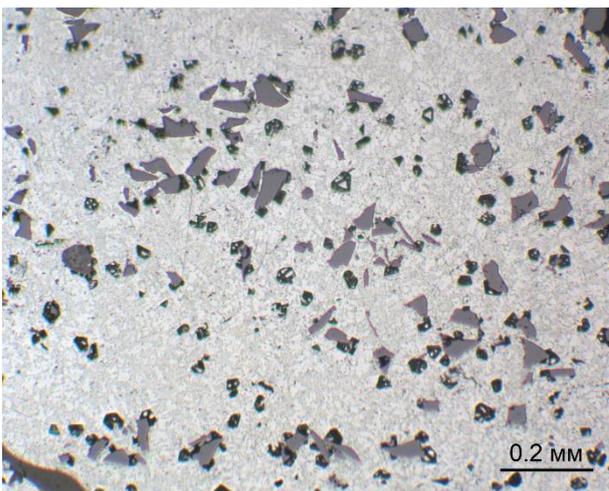
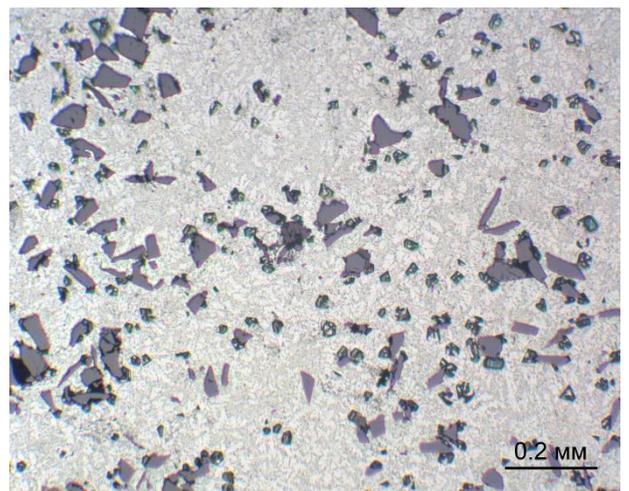
*a**б**в**з**д**е*

Рисунок 72 – Структура литых композиционных материалов Al-18Mg<sub>2</sub>Si (*a*, *б*), Al-18Mg<sub>2</sub>Si-5SiC (*в*, *з*) и Al-18Mg<sub>2</sub>Si-10SiC (*д*, *е*) при литье в стальную (*a*, *в*, *д*) и медную (*б*, *з*, *е*) формы

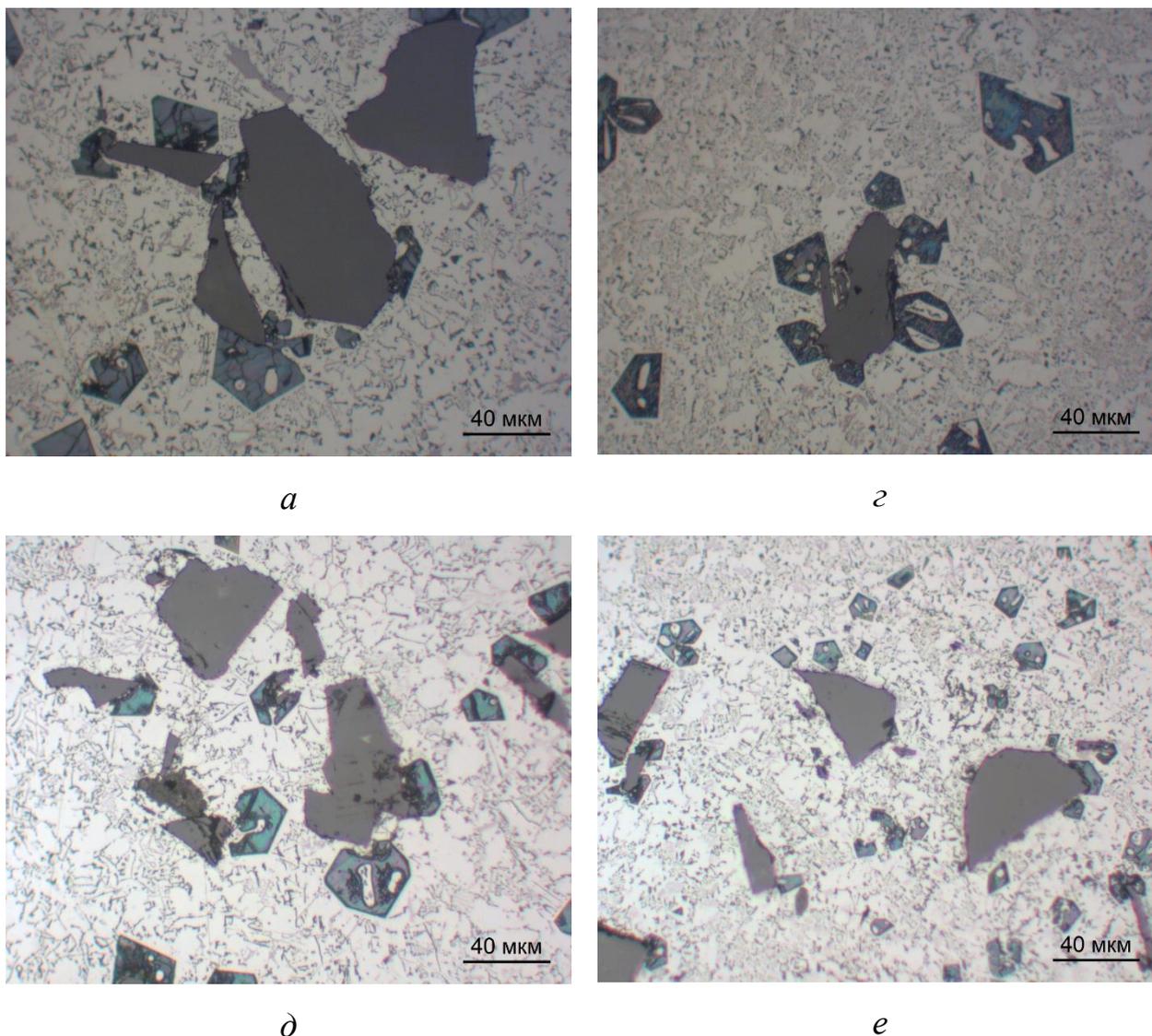


Рисунок 73 – Снимки литых композиционных материалов составов Al-18Mg<sub>2</sub>Si-5SiC (*a*, *б*) и Al-18Mg<sub>2</sub>Si-10SiC (*в*, *г*) с увеличенным разрешением, демонстрирующие факт кристаллизации Mg<sub>2</sub>Si на поверхности частиц SiC

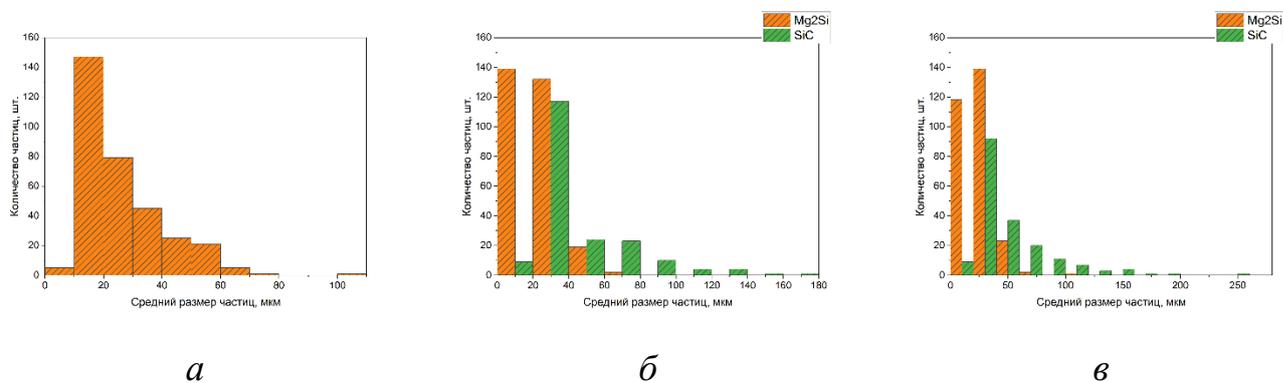


Рисунок 74 – Гистограммы распределения частиц по размерам в литых композиционных материалах Al-18Mg<sub>2</sub>Si (*a*), Al-18Mg<sub>2</sub>Si-5SiC (*б*), Al-18Mg<sub>2</sub>Si-10SiC (*в*)

При изучении механических свойств металломатричных композитов, содержащих эндогенные фазы  $Mg_2Si$  кристаллизационного происхождения и экзогенные керамические частицы  $SiC$  или  $B_4C$ , был выявлен качественно схожий характер механического поведения. Так, при увеличении содержания фазы  $Mg_2Si$  с 15 до 20 и 25 масс.% прочность моноармированных композиционных материалов системы  $Al-Mg_2Si$  снижается в среднем с 205,7 МПа до значений 182,6 МПа и 118,5 МПа, что связывается с тенденцией к образованию крупных дендритоподобных комплексов при повышении содержания первичных кристаллов фазы  $Mg_2Si$ . В гибридных металломатричных композитах системы  $Al-Mg_2Si-SiC$  наиболее высокие показатели механических свойств были достигнуты при 20 масс.%  $Mg_2Si$  и 5 масс.%  $SiC$ , что может быть обусловлено модифицирующим действием экзогенной фазы карбида кремния по отношению к первичным кристаллам  $Mg_2Si$ . В частности, значения предела прочности на растяжение гибридных композитов, дополнительно содержащих 5 масс.%  $SiC$ , составили в среднем 218,8 МПа при 15 масс.%  $Mg_2Si$ , 239,37 МПа при 20 масс.%  $Mg_2Si$  и 148,13 МПа при 25 масс.%  $Mg_2Si$ . Увеличение содержания  $SiC$  до 10 масс.% приводило к нестабильным результатам по механическим свойствам, что может быть обусловлено существенным повышением вязкости композиционных расплавов и приростом объемной доли пористости. В этом цикле экспериментов наилучшие результаты были достигнуты при 15 масс.%  $Mg_2Si$  и 10 масс.%  $SiC$ , при этом прочность на растяжение находилась в интервале 214,3...227,5 МПа.

При использовании частиц  $B_4C$  в качестве экзогенной фазы в гибридных композитах с эндогенными фазами кристаллизационного происхождения достигнутый прирост механических свойств был менее значительным в сравнении с использованием частиц  $SiC$ . Так, для композитов, дополнительно содержащих 5 масс.% фазы  $B_4C$ , предел прочности на растяжение при 15 масс.%  $Mg_2Si$  возрастал незначительно (до 208,17..210,43 МПа), при 20 масс.%  $Mg_2Si$  составил в среднем 222,54 МПа, а при 25 масс.% оставался на уровне 119,6...125,8 МПа. Полученные данные свидетельствуют о предпочтительном использовании  $SiC$  в каче-

стве дополнительной экзогенной армирующей фазы в гибридных композитах на основе псевдобинарной эвтектической системы Al-Mg<sub>2</sub>Si.

Проведена оценка изменения литейных свойств металломатричных композитов (жидкотекучесть, линейная и объемная усадка, горячеломкость), содержащих эндогенные фазы кристаллизационного происхождения. Жидкотекучесть определяли в соответствии с ГОСТ 16438 по спиральной пробе, отливаемой в песчаные сухие формы. Усадку определяли в соответствии с ГОСТ 16817 на образцах, залитых в металлическую форму-полукокиль с песчаной вставкой. Для определения объемной усадки использовали конусную технологическую пробу. Горячеломкость определяли по стальной карандашной пробе путем заливки стержней переменного сечения, имеющих диаметры рабочей части 4, 6, 8, 10, 12, 14, 16 мм. Для сравнения проводили оценку трещиностойкости с помощью кольцевой пробы Зингера-Дженигса, при этом измеряли суммарную длину трещин, образовавшихся при затвердевании на поверхности образца. Измерения литейных свойств проводили при различных температурах заливки расплава в технологическую пробу (от 720 до 850 °С).

Было изучено влияние химических и физических модифицирующих воздействий на изменение литейных свойств композиционных материалов. Полученные результаты свидетельствуют об экстремальном характере изменения жидкотекучести в зависимости от модифицирующей (ввод РЗМ) и термоскоростной обработки расплавов металломатричных композитов системы Al-Mg<sub>2</sub>Si. При этом выявляются характерные максимумы жидкотекучести при 0,3% La и 0,3% Ce, причем данная тенденция подтверждается как для околоэвтектических композитов Al + 15% Mg<sub>2</sub>Si, так и для сильно заэвтектических композитов Al + 25% Mg<sub>2</sub>Si. В частности, немодифицированные композиты имели жидкотекучесть (по длине спирали) 371 мм при 15 масс.% Mg<sub>2</sub>Si и 270 мм при 25 масс.% Mg<sub>2</sub>Si. Совместное проведение ТСО по рациональным режимам и ввод РЗМ (La, Ce) в указанных концентрациях способствуют повышению жидкотекучести до значений 461...465 мм при 15 масс.% Mg<sub>2</sub>Si и до 396...415 мм при 25 масс.% Mg<sub>2</sub>Si. Усадка металломатричных композитов уменьшается с увеличением доли армирующих компонен-

тов в матричном сплаве. Это можно объяснить тем, что с увеличением количества твердой армирующей фазы в композиции уменьшается доля жидкой фазы, которая является определяющей при оценке величины усадки. При этом модифицирующая обработка металломатричных композитов практически не изменяет значений линейной усадки, что свидетельствует о доминирующем характере влияния доли армирующей фазы на усадку композитов. После ТСО и ввода РЗМ усадка композитов Al + 15 масс.% Mg<sub>2</sub>Si находилась в диапазоне 0,84...0,9%, в то время как линейная усадка немодифицированного композита составляет в среднем 0,95%. Повышение доли армирующей фазы Mg<sub>2</sub>Si до 25 масс.% сопровождалось уменьшением линейной усадки до 0,77%, при этом комплексная модифицирующая обработка способствовала ее дальнейшему снижению до 0,72...0,75%. Результаты исследований объемной усадки металломатричных композитов свидетельствуют о тенденции к ее некоторому уменьшению при увеличении доли присадки РЗМ до 0,25...0,3 масс.%, а также о значительном снижении объемной усадки при увеличении доли армирующих частиц Mg<sub>2</sub>Si до 25 масс.%. Отмечено, что изменение объема в результате термического сжатия в двухфазной области для большинства алюминиевых сплавов находится в диапазоне примерно от 3,5 до 8%, в то время как для полученных металломатричных композитов оно составляет от 2,16 до 2,86% в зависимости от степени модифицирования и доли армирующего компонента, что обусловлено снижением доли жидкой фазы, участвующей в процессах затвердевания слитков.

Было выявлено, что металломатричные композиты, содержащие 15 масс.% фазы Mg<sub>2</sub>Si и более, в необработанном состоянии имеют сильную склонность к образованию горячих трещин (>16 мм по карандашной пробе, трещина вдоль образующей по пробе Зингера-Дженигса). Отмечена тенденция к последовательному уменьшению горячеломкости металломатричных композитов при увеличении доли РЗМ (La, Ce) до 0,3 масс.%, а также об увеличении горячеломкости во всех случаях при увеличении доли армирующих частиц Mg<sub>2</sub>Si до 25 масс.%. В частности, при указанной концентрации добавки показатель горячеломкости снижается до 8 мм (карандашная проба) при 15% Mg<sub>2</sub>Si и до 10 мм при 25% Mg<sub>2</sub>Si. Измель-

чение зерна матрицы и первично кристаллизующихся фаз  $Mg_2Si$ , модификация эвтектики Si и вредных примесных выделений сопровождаются увеличением прочности материала при высоких температурах и тем самым способствуют повышению сопротивляемости горячим трещинам. Обозначенные тенденции аналогичным образом проявляются как для моноармированных, так и для комплексно-армированных композиционных материалов с эндогенными фазами кристаллизационного происхождения. Полученные результаты имеют важное промышленное значение и могут быть использованы при принятии решений о выборе способов получения отливок конкретной номенклатуры в условиях действующих производств.

#### 4.6. Выводы

1. С использованием компьютерного термодинамического моделирования определены зависимости количества образующейся фазы  $Mg_2Si$  от концентраций Mg и Si в сплавах для обеспечения двухфазной области Al +  $Mg_2Si$ . Рассчитаны зависимости массовой и молярной доли твердых фаз при неравновесной кристаллизации сплавов в диапазоне концентраций  $Mg_2Si$  от 5 до 25 масс.%. Получены количественные данные по фазовому составу металломатричных композитов с варьируемым содержанием армирующей фазы при различных температурах.
2. Отработаны технологические режимы получения композиционных материалов с эндогенными фазами кристаллизационного происхождения и их модифицирующей обработки различными методами физических воздействий (термоскоростная обработка, облучение наносекундными электромагнитными импульсами) в условиях реализации различных структурных схем армирования. Определены рациональные температурно-временные параметры высокотемпературной изотермической выдержки композиционных расплавов при термоскоростной обработке. Изучено влияние модифициру-

ющей обработки расплава на структуру и основные свойства металломатричных композитов.

3. Отработаны технологические параметры получения литых комплексно-армированных композиционных материалов систем Al-Mg<sub>2</sub>Si-SiC и Al-Mg<sub>2</sub>Si-B<sub>4</sub>C в одностадийном процессе с использованием метода механического замешивания. Установлена возможность зарождения фазы Mg<sub>2</sub>Si на поверхности частиц SiC, а также увеличение доли дендритов твердого раствора и уменьшение эвтектической составляющей при увеличении доли частиц экзогенной фазы.

## ГЛАВА 5 Исследование дефектов отливок и слитков из литых композиционных материалов

### 5.1. Классификация и характеристика дефектов

Сведения о характере литейных дефектов в отливках и слитках из металло-матричных композитов в литературе представлены весьма ограниченно, при этом отсутствуют попытки в какой-либо степени систематизировать и классифицировать возможные дефекты. Основное внимание должно быть уделено вопросам формирования специфических литейных дефектов, не относящихся к отливкам из неармированных сплавов, а обусловленных гетерогенной природой металло-матричных композитов и особенностями технологических процессов их плавки и литья.

Предложенная классификация дефектов литой структуры металло-матричных композитов приведена на рисунке 75.

Неравномерное распределение армирующих частиц в ходе получения литых композиционных материалов может быть обусловлено седиментационными процессами, оттеснением частиц фронтом кристаллизации в междендритные пространства и другими факторами. Предложено выделять следующие виды агломерации армирующих частиц:

- первичная агломерация частиц, обусловленная формированием скоплений частиц на этапе механического замешивания в расплав;
- вторичная агломерация частиц, связанная с оттеснением частиц движущимся фронтом кристаллизации.



Рисунок 75. Классификация дефектов литой структуры металломатричных композиционных материалов

По-видимому, первичная агломерация армирующих частиц начинается еще до их ввода в расплав и может быть обусловлена воздействием сил Ван-дер-Ваальса, а также различными уровнями поверхностной энергии отдельных частиц [403]. Первичные агломераты могут образовываться в виде скоплений частиц на стадии их ввода в матричный расплав. Отдельные частицы в составе этих агломератов остаются несмоченными расплавом и формируют между собой газовые (воздушные) пустоты. Очевидно, что для недопущения образования агломератов частиц необходимо надлежащее перемешивание композитной суспензии, направленное на разбивание агломератов при их наличии и способствующее равномерному распределению армирующей фазы по всему объему жидкометаллической ванны.

Кроме того, армирующие частицы ограничивают жидкотекучесть композиционного расплава и участвуют в процессах затвердевания, способствуя переходу к объемному характеру затвердевания отливки или слитка. В этой связи выбор способа литья и материала формы также будет оказывать непосредственное влияние на равномерность распределения частиц в объеме литой заготовки.

Дефекты межфазных границ раздела обусловлены процессами межфазного взаимодействия армирующих частиц с матричными расплавами. С одной стороны, недостаточная смачиваемость частиц расплавом вследствие неправильного выбора температурно-временных параметров процесса плавки или химического состава матричного сплава будет приводить к расслоению на межфазной границе вследствие недостаточного уровня связи между матричным сплавом и армирующими частицами. С другой стороны, глубокое и интенсивное взаимодействие армирующих частиц с расплавом может сопровождаться появлением различных примесных фаз на межфазных границах, таких как карбид алюминия в системе Al-SiC.

Оценивая причины формирования пористости для выявления механизмов дефектообразования при литье алюмоматричных композитов, было выявлено, что наряду с газовой и усадочной пористостью, характерной и для неармированных металлов и сплавов в условиях стандартных литейно-металлургических процессов, в композиционных отливках зафиксирована возможность присутствия пористости третьего типа, вызываемой захватом воздуха в кластерах (скоплениях) частиц при их замешивании в расплав. В данной технологии погружение вращающегося импеллера под поверхность расплава сопровождается образованием воронки, которая способствует переносу подаваемых частиц с поверхности вглубь матричного расплава. Изменение условий и режимов ввода частиц непосредственно влияет на процессы формирования связанных с ними литейных дефектов, в первую очередь, пористости и кластеризации. Для категоризации пор и пустот в структуре композиционных слитков при металлографических исследованиях оценивали их морфологические характеристики, относя к газовым порам пустоты сферической или вытянутой формы (внедрившиеся газовые пузырьки), к усадочным пустотам полости неправильной формы в междендритных пространствах, а к захваченным воздушным порам пустоты внутри кластеров армирующих частиц.

## 5.2. Анализ причин образования дефектов

Было изучено влияние технологических факторов на формирование и эволюцию дефектов литой микроструктуры алюмоматричных композитов (пористость, микротрещины, кластеризация и др.). Количество частиц карбида бора в композитах варьировали от 5 до 15 об.% при фракционном составе частиц F150 (75-100 мкм), F230 (63-50 мкм) и F500 (12-17 мкм). К наиболее значимым технологическим факторам, влияющим на образование микропористости и иных дефектов структуры, были отнесены: скорость замешивания (частота вращения импеллера и скорость подачи частиц в расплав); продолжительность замешивания; положение импеллера при замешивании; температура расплава при замешивании частиц; размер фракции частиц; объемное содержание частиц. Путем последовательного варьирования указанных факторов в сериях поисковых экспериментов определяли условия, соответствующие минимальному содержанию дефектов литой структуры, а также анализировали особенности их формирования для описания и обоснования возможных механизмов дефектообразования.

Экспериментально подтверждено, что степень пористости литого композита зависит от условий перемешивания и может быть существенно снижена за счет контроля определенных параметров процесса [404]. В частности, было выявлено, что увеличение частоты вращения импеллера с 150 до 450 об/мин в диапазоне опробованных температур перегрева расплава (от 800 до 900 °С) при прочих фиксированных условиях приводит к значительному увеличению усредненных значений объемного процента микропористости, причем эта тенденция характерна для всех используемых фракционных составов экзогенных частиц. В частности, при использовании мелкой фракции F500 пористость литых образцов с увеличением скорости перемешивания до 450 об/мин при фиксированной температуре расплава 850 °С возрастала с 7,34% до 9,92%, при фракции F230 с 3,52% до 5,86%, при более крупной фракции F150 с 2,14 до 4,31%. При этом увеличение частоты вращения импеллера с 150 до 300 об/мин не сопровождалось резким ростом пористости слитков, составив 7,65% для фракции F500, 3,77% для F230 и 2,48% для F150.

Подобный характер изменения пористости в зависимости от скорости перемешивания коррелирует с предыдущими нашими наблюдениями и может быть обусловлен интенсивным вспениванием расплава при высоких скоростях вращения импеллера, что повышает степень газонасыщенности расплава. Увеличение размера фракции частиц сопровождается повышением доли микропор в слитках, что может быть связано с усилением тенденции частиц к агломерации при уменьшении их размеров. Варьируя скорость подачи частиц в расплав при 300 об/мин и 850 °С в диапазоне от 0,01 г/с до 0,5 г/с, установили нелинейный характер изменения микропористости композитов от данного параметра. В диапазоне варьирования скоростей подачи частиц от 0,01 г/с до 0,04 г/с фиксировали повышенную пористость получаемых слитков (до 3,94% для F150), линейно снижающуюся с увеличением скорости подачи, что обусловлено увеличенной продолжительностью перемешивания расплава при медленной подаче армирующих частиц в расплав. Минимальные значения усредненной пористости композиционных слитков (2,2...2,4%) в данной серии экспериментов наблюдали при скоростях подачи в диапазоне от 0,04 до 0,06 г/с. Дальнейшее увеличение скорости подачи частиц указанной фракции в расплав сопровождалось постепенным повышением степени пористости слитков до 3,18% при 0,2 г/с и резким ее повышением до 4,97% при 0,5 г/с. Наблюдаемые тенденции объясняются образованием при свободной засыпке частиц на лопасти импеллера сравнительно крупных конгломератов, внутри которых захватывается воздух из печной атмосферы, образующий поры в скоплениях частиц при последующей кристаллизации. Данное предположение было экспериментально подтверждено металлографическими наблюдениями (рисунок 76). Зависимость доли микропористости от продолжительности перемешивания расплава имеет качественно схожий характер, поскольку имеет прямую корреляцию со скоростью подачи частиц в расплав. При этом во всех случаях повышение продолжительности перемешивания расплава (после окончания ввода всей навески частиц) сопровождалось увеличением степени пористости слитков.

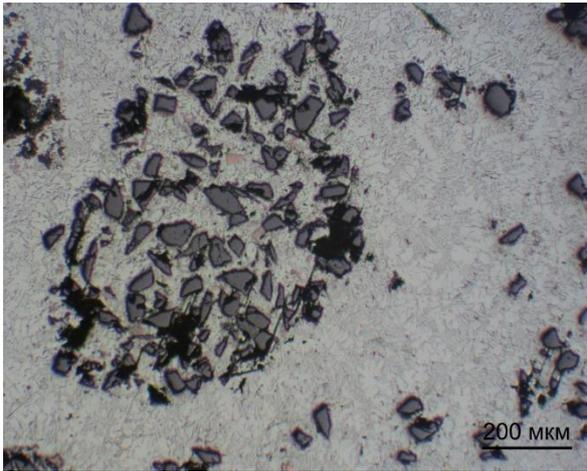
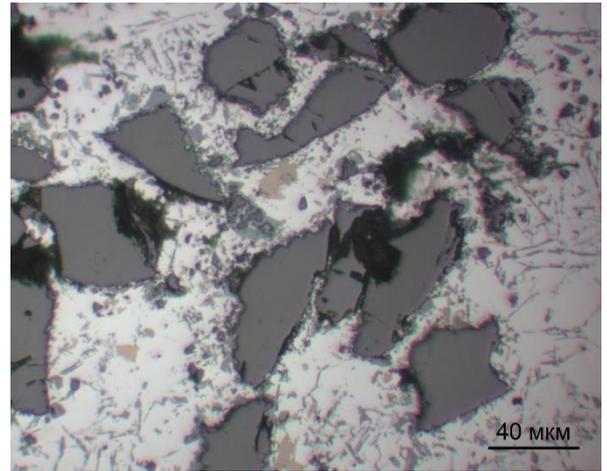
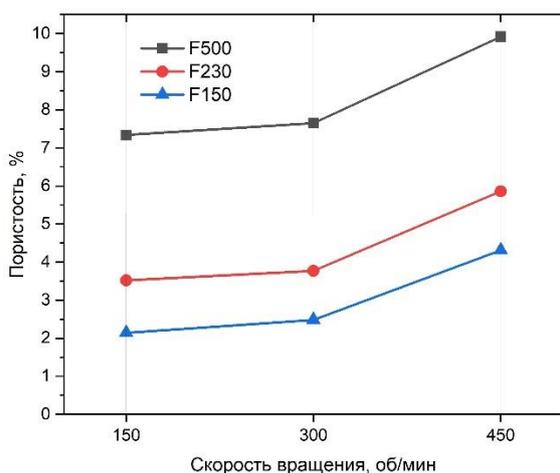
*a**б*

Рисунок 76 – Характерные виды пористости литой структуры экзогенно-армированных алюмоматричных композитов, содержащих 10 об.%  $V_4C_3$ : пористость внутри скоплений армирующих частиц (а); пористость на межфазных границах частиц и матрицы (б)

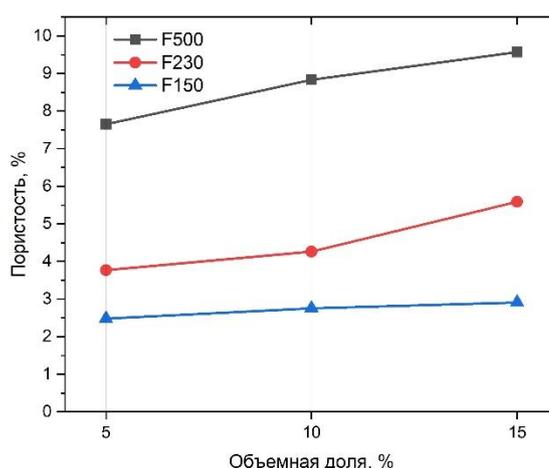
Стационарное положение импеллера при замешивании частиц в расплав устанавливали на высоте 1/4, 1/2 и 3/4 от высоты плавильного тигля. Усредненные оценки степени пористости получаемых композитов показали увеличение процентного содержания пор при перемещении позиции импеллера вверх по высоте тигля для всех опробованных фракционных составов частиц, при этом минимальному содержанию пор (2,37%...2,43% при 300 об/мин для фракции F150) в проведенных сериях экспериментов соответствовало положение на 1/4 высоты тигля. Повышение позиции импеллера до 1/2 высоты сопровождалось увеличением процентного содержания пористости в среднем до 3,83% при использовании частиц фракции F150 при прочих равных условиях. Дальнейшее повышение позиции импеллера до 3/4 высоты тигля приводило к сильному вспениванию и разбрызгиванию расплава с отбрасыванием вводимых частиц к стенкам тигля, что резко снижало степень их усвоения (менее 50% во всех сериях экспериментов) и повышало пористость литого продукта в среднем до 8,54% при фракции F150. Таким образом, установка импеллера на 1/2 и 3/4 высоты существенно снижает степень усвоения и ухудшает распределение частиц за счет уменьшения полезного

объема расплава, вовлеченного в процесс активного механического перемешивания.

Увеличение объемного процента пористости коррелирует с увеличением объемной доли армирующих частиц, при этом пористость композиционных отливок линейно возрастает с увеличением объемной доли частиц. Частично это может быть обусловлено тем, что композиты с более высокой долей армирующей фазы интенсивно перемешивались в течение более продолжительного времени для обеспечения подачи и усвоения увеличенного количества частиц в расплав, что сопровождалось повышенным захватом воздуха из печной атмосферы. При использовании частиц мелкой фракции F500 с увеличением их объемной доли от 5 об.% до 10 об.% и 15 об.% содержание микропор в слитках возрастало с 7,65% до 8,83% и 9,57%, соответственно. Для фракции F230 соответствующее увеличение объемной доли сопровождалось изменением содержания пор и пустот с 3,77% до 4,26% и 5,59%, а для фракции F150 в среднем с 2,48% до 2,75% и 2,91%. Отмечено, что относительный прирост доли пористости при увеличении объемной доли армирующих частиц во всех случаях выше при использовании частиц более мелких фракций (рисунок 77).



*а*



*б*

Рисунок 77 – Влияние частоты вращения импеллера (*а*) и объемной доли армирующих частиц (*б*) на усредненную пористость слитков алюмоматричных композитов Al – 10 об.% В<sub>4</sub>С при различном фракционном составе частиц

Основываясь на экспериментальных результатах и на данных ранее опубликованных работ [405,406], к числу явлений, обуславливающих образование пористости при механическом замешивании частиц в алюминиевые расплавы, предложено относить:

- (1) газонасыщение расплава из печной атмосферы при интенсивном перемешивании;
- (2) пузырьки воздуха, попадающие в композиционную суспензию либо самостоятельно, либо в виде воздушной оболочки для армирующих частиц и в составе их конгломератов;
- (3) присутствие адсорбированной влаги (или молекул водяного пара) на поверхности частиц;
- (4) процессы эволюции водорода при кристаллизации;
- (5) усадочные процессы при затвердевании композиционных слитков.

По расположению в структуре пористость композитов можно разделить на пористость на межфазных границах матрицы и армирующей фазы, и пористость вдали от армирующих частиц в структуре матричного сплава. Первый вариант является более вредным с позиций влияния на механические свойства, поскольку приводит к нарушению адгезии между матрицей и частицей, вызывая расслоения даже при небольших нагрузках. К возникновению пустот и пор на межфазных границах может приводить плохая смачиваемость частиц матричным расплавом. В свою очередь, прочность композита в значительной степени зависит от прочности межфазной связи между матричным сплавом и армирующими частицами. Для опробованных вариаций технологических параметров замешивания при металлографических наблюдениях присутствие пустот на межфазных границах матрицы и армирующих частиц фиксировали при скоростях подачи частиц выше 0,2 г/с в расплав при пониженном перегреве (800 °С), при этом в большей степени пористость данного типа проявлялась при использовании частиц фракций F500. Важным наблюдением является факт преимущественного образования пустот на интерфейсах кластеризованных частиц. В остальных случаях фиксировали плотные

и четкие межфазные границы, свидетельствующие о хорошей адгезии частиц с матрицей.

Рассматривая газонасыщение расплава в процессах интенсивного механического перемешивания, следует учитывать прежде всего вероятность растворения водорода в расплаве. Для алюминиевых сплавов соотношение содержания растворенного водорода в жидком и твердом состояниях составляет  $0,7 : 0,05 \text{ см}^3/100 \text{ г}$ , что приводит к снижению его растворимости в 14 раз при кристаллизации газонасыщенного расплава и неизбежно приводит к выделению водорода в молекулярной форме в виде газовых пузырьков, фиксирующих пористость в литой структуре [407]. Вследствие этих процессов содержание газовой пористости в структуре матричных алюминиевых сплавов возрастает с увеличением концентрации водорода в расплаве. Кроме того, газовая пористость может неравномерно зарождаться на поверхности армирующих частиц, способствуя их флотации на поверхность расплава. Тонкодисперсные включения армирующих фаз задерживают диффузионное выделение водорода из расплава; обладая развитой поверхностью, они способствуют пузырьковому выделению растворенного водорода. Образуя комплексы с водородом, они повышают остаточное содержание его в алюминиевых расплавах, усугубляя возможность образования газовой пористости и газовых раковин в отливках. Таким образом, присутствие в расплаве центров зарождения для выделения водорода существенно влияет на образование газовой пористости, при этом функцию таких центров могут выполнять как вводимые армирующие частицы, так и оксидные и иные включения, захваченные с поверхности матричного расплава при механическом замешивании.

Повышению газонасыщенности матричного расплава в наибольшей степени способствуют повышение температуры перегрева расплава, увеличение продолжительности замешивания и скорости вращения импеллера, присутствие адсорбированной влаги на поверхности армирующих частиц, а также низкая степень чистоты первичных металлов. Сравнивая структуру композиционных слитков, залитых в стальную и медную изложницы, фиксировали увеличение размеров и количества газовых пор при уменьшении скорости охлаждения при затвердевании.

Кроме того, при затвердевании слитков из алюминиевых сплавов и композитов развивается междендритная усадка (микроусадка или усадочная пористость), которая представляет собой небольшие, обычно изолированные поры и пустоты между ветвями дендритов. Быстрые скорости охлаждения могут уменьшить эту проблему, поскольку дендриты будут короче, что позволит оставшейся жидкости течь через сеть дендритов к поверхности затвердевающего твердого тела, обеспечивая питание расплавом усадочных полостей. Более высокая скорость охлаждения приводит к более равномерному распределению армирующего материала, а также к сокращению возможности образования пористости, которая наиболее вероятна именно на этапе затвердевания слитка. Таким образом, образование пористости в значительной степени обусловлено захватом газов при интенсивном перемешивании, попаданием пузырьков воздуха в суспензию либо самостоятельно, либо в виде воздушной оболочки в составе кластеров частиц, адсорбированной влагой и/или водяным паром на поверхности частиц, эволюцией растворенного водорода и усадочными процессами при затвердевании.

В целом, образование пористости при литье композитов невозможно полностью исключить, однако можно свести к минимуму за счет технологических мероприятий. Цикл выполненных экспериментальных работ позволил на основе выявленных механизмов дефектообразования установить рациональные технологические параметры процесса механического замешивания при получении алюмоматричных композитов, обеспечивающие повышенное качество слитков, и определить мероприятия по снижению пористости и степени кластеризации. Наименьшее содержание литейных дефектов в слитках фиксировали при механическом замешивании частиц карбида бора фракции F150 при скорости перемешивания 150-300 об/мин, температуре замешивания 850 °С, скорости подачи частиц в расплав от 0,04 до 0,06 г/с и установке позиции импеллера на высоте 1/4 от высоты плавильного тигля.

С учетом проведенного анализа процессов формирования пористости различного типа к дополнительным технологическим мероприятиям, способствующим повышению качества получаемых алюмоматричных композитов, отнесены

опробованные способы рафинирующей обработки расплава и предварительного подогрева армирующих частиц перед вводом. Для рафинирующей обработки использовали тройной флюсовой состав  $30\% \text{NaCl} + 47\% \text{KCl} + 23\% \text{Na}_3\text{AlF}_6$ . Были опробованы три варианта флюсовой обработки:

(1) использование флюса в качестве покровного с момента расплавления навески шихты до стадии погружения импеллера в расплав;

(2) замешивание флюса по всей глубине ванны расплава перед стадией замешивания частиц;

(3) замешивание флюса в расплав после окончания замешивания частиц и извлечения импеллера.

Наибольшую эффективность показал второй вариант, в результате обработки по которому продукты рафинирования за счет флотационного механизма выносятся на поверхность, обеспечивая очистку расплава от газов и оксидных включений. В первом варианте ограничивается контакт расплава с печной атмосферой до стадии замешивания, но не происходит проработки всего объема расплава, поэтому обработка не отражается на содержании газов и неметаллических включений, уже присутствующих в шихтовых материалах до начала приготовления композита. Третий вариант сопровождается переходом армирующих частиц в шлаковую фазу, что резко снижает достигаемые концентрации частиц в композите. В результате отмечено, что некачественное рафинирование и последующие удаление продуктов рафинирования с поверхностей расплава и тигля может привести к неравномерному распределению и даже отторжению армирующих компонентов из расплава, поскольку вводимые порошки являются активными геттерами для газов, растворенных в металле, оксидных частиц и плен. Применение предварительного подогрева частиц обеспечивает десорбцию влаги, газов и различных примесей с поверхности частиц, которые после термической обработки значительно лучше смачиваются алюминиевым расплавом за счет снижения поверхностного натяжения на границе межфазного контакта. Было отмечено, что повышение температуры предварительного нагрева армирующих частиц до  $400\text{ }^\circ\text{C}$  в комплексе с рациональными технологическими параметрами механического за-

мешивания и предварительной рафинирующей обработкой позволяет снизить микропористость алюмоматричных композитов до значений 1,75...1,8%, при этом дальнейшее увеличение температуры подогрева частиц до 600-700 °С сопровождалось частичным их спеканием и образованием конгломератов.

Результаты механических испытаний образцов показали, что механические свойства алюмоматричных композитов в литом состоянии в значительной степени зависят от размеров, количества и распределения пор внутри материала. В частности, пористость приводит к неравномерному распределению армирующих частиц, снижению твердости и предела текучести. При этом влияние пустот на механическое поведение композитов носит комплексный характер, определяемый значительным числом возможных факторов. Данные факторы могут включать форму, размеры и расположение пустот; механические свойства матрицы, армирующей фазы и межфазной поверхности раздела; характер наложенных механических нагрузок (статический или циклический). Фрактографические исследования композитов Al + 5...15 об.% В<sub>4</sub>С свидетельствуют, что изломы имеют преимущественно хрупкий характер. Отмечена хорошая межфазная связь армирующих частиц с матричным материалом за счет плотных интерфейсов. Матрица плотно прилегает к частицам без видимых пор или пустот на границах раздела, что свидетельствует о прочной адгезионной связи. Разрушение при наложении растягивающей нагрузки проходит по телу частиц, а не по межфазным границам, что подтверждает рациональность принятых технологических решений по вводу армирующих частиц в расплав для обеспечения их хорошей смачиваемости и усвоения.

Увеличение доли микропористости значительно снижает механическую прочность материала. При недостаточных уровнях адгезионной связи в дискретно-армированных композитах разрушение образца возникает вследствие образования и роста пустот на границах раздела матрицы и армирующей фазы: при наложении нагрузки развивается деформация локальных областей, а последующий процесс слияния пустот инициирует разрушение. В наших наблюдениях пустоты и трещины вблизи межфазных границ Al/В<sub>4</sub>С не были зафиксированы. Сле-

довательно, речь в нашем случае идет о разрушении, инициированном порами в структуре матричного материала, разрушением тел частиц и в ряде случаев концентрацией напряжений в кластерах частиц. При этом разрушение развивается вследствие слияния пустот, снижения пластичности и уменьшения эффективного поперечного сечения образца.

Отдельное внимание при оценке влияния дефектности структуры на механическое поведение композитов было отведено процессам кластеризации армирующих частиц, поскольку из ранних исследований известен факт концентрации напряжений в окрестностях пустот и кластеров частиц, а процессы формирования этих двух видов дефектов связаны между собой. Предполагается, что кластеризация частиц в процессах жидкофазного получения и обработки металлматричных композитов проявляется как результат комбинированного действия явлений седиментации или флотации частиц вследствие гравитационных сил и феномена захвата или отеснения частиц движущимся фронтом кристаллизации, который сопровождается локализацией скоплений частиц в междендритных областях. При этом тенденция к кластеризации усиливается с увеличением объемной доли частиц. В частности, рассчитанный по предложенной методике индекс равномерности распределения частиц фракции F150 при их объемной доле 5 об.% составил (усредненно по пяти участкам шлифа) 0,424, а при 10 об.% и 15 об.% увеличился до 0,482 и 0,547, соответственно (здесь степень приближения к единице характеризует увеличение тенденции к кластеризации). Вместе с тем, индекс равномерности в диапазоне 0,4..0,6 следует считать вполне хорошим результатом, в то время как неудовлетворительные с позиций качества материала значения данного индекса лежат выше 0,8. Значения индекса равномерности распределения частиц в диапазоне 0,86..0,92 были получены при замешивании с высокими скоростями вращения импеллера (450 об/мин) и подачи частиц (выше 0,2 г/с), а также при пониженных температурах перегрева расплава (800 °С). Кластерное разрушение происходит еще на ранних стадиях наложения растягивающей нагрузки с последующим распространением трещин до окончательного разрушения. По-видимому, в отсутствии пористости и кластеризации прочностные характери-

ки литых алюмоматричных композитов будут приближаться к теоретически предсказанным.

### 5.3. Разработка методик контроля качества отливок и слитков из литых композиционных материалов

Для автоматизированного проведения количественной оценки степени равномерности распределения армирующих частиц в литой структуре композиционных материалов на основе анализа металлографических изображений создана оригинальная программная разработка [408], обеспечивающая выполнение следующих функций: сегментация изображения структуры материала на локальные области, в каждой из которых производится анализ частиц; критериальное задание порогового уровня отбора частиц для анализа; определение размерных параметров частиц и площади, занимаемой частицами; вычисление степени равномерности распределения армирующих частиц. Оценку предложено проводить по репрезентативным металлографическим изображениям микроструктуры литых алюмоматричных композитов, снятым в различных частях слитка при малых увеличениях ( $\times 50$ ), с последующим усреднением по не менее чем пяти измерениям.

Для оценки степени равномерности распределения армирующих частиц по данной методике изображения были бинаризованы с использованием 8-битной функции; затем определялся пороговый уровень отбора частиц для расчетов, при установке которого отсеивались объекты, не относящиеся к армирующим частицам. Изображение разбивалось на равные квадратные области, в каждой из которых вычислялось общее количество частиц, после чего рассчитывалось среднее арифметическое их количество на единицу площади поверхности. Затем рассчитывали стандартное отклонение среднего числа частиц на единицу площади поверхности шлифа:

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n - 1}} \quad (37)$$

На основании полученных данных определяли степень равномерности распределения частиц как отношение стандартного отклонения к среднему арифметическому их числа. Определенная таким образом степень равномерности распределения частиц может принимать значения от 0 до 1, где нулевое значение признается совершенно однородным распределением, а значение 1 соответствует крайне неравномерному (кластеризованному) распределению.

Для примера на рисунке 78 приведены микроструктуры образцов алюмоматричных композитов системы Al-Mg<sub>2</sub>Si в литом состоянии, снятые в центральной части и на периферии слитка, и их бинаризованные изображения с наложенной сеткой для анализа. Структура полученных композитов представлена литой матрицей и распределенными в ней частицами фазы Mg<sub>2</sub>Si. Средний линейный размер синтезированных армирующих частиц Mg<sub>2</sub>Si в анализируемых областях был практически одинаковым и равным ~16 мкм. В обоих случаях распределение частиц представляется достаточно равномерным, без видимых признаков сильной кластеризации. Однако в области шлифа, снятой в периферийной части слитка, присутствуют области, свободные от армирующих частиц, что более отчетливо видно на бинаризованном изображении с наложенной квадратной сеткой (рисунок 78, г). Эти наблюдения коррелируют с количественными параметрами микроструктуры композитов (таблица 15). Центральные области слитка отличаются более высокими значениями среднего количества частиц на единицу площади поверхности шлифа по сравнению с периферийными областями (6,063 против 4,542, соответственно), что вполне логично отразилось на индексе равномерности распределения частиц (0,510 против 0,738 для центра и периферии, соответственно). Такой характер распределения предположительно может быть обусловлен особенностями затвердевания в различных областях слитка, в частности, явлениями оттеснения армирующих частиц движущимся фронтом кристаллизации.

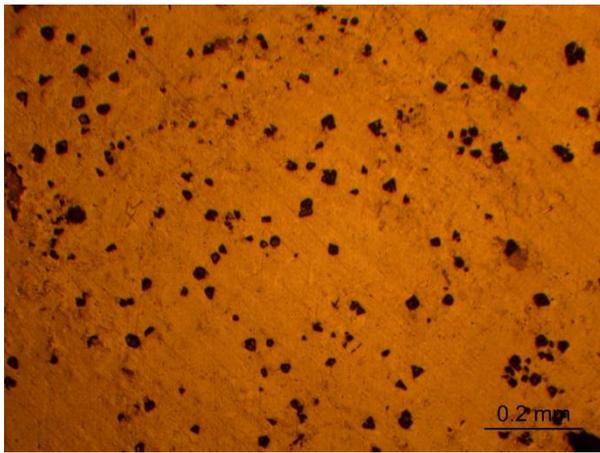
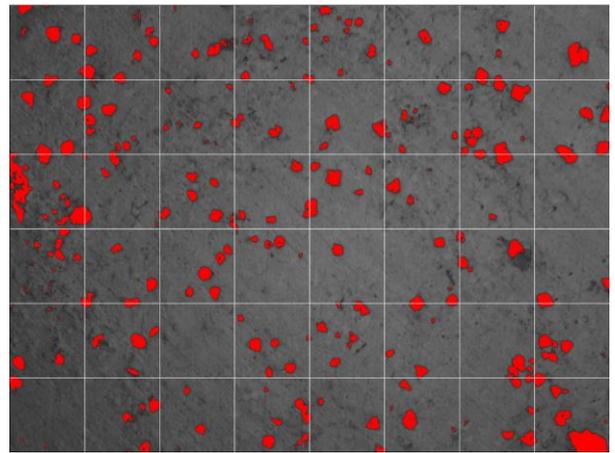
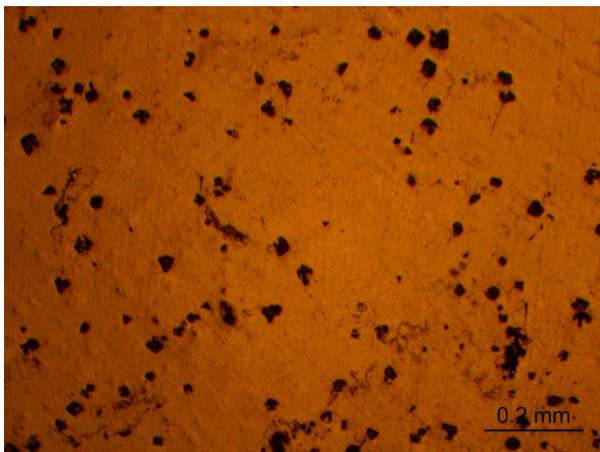
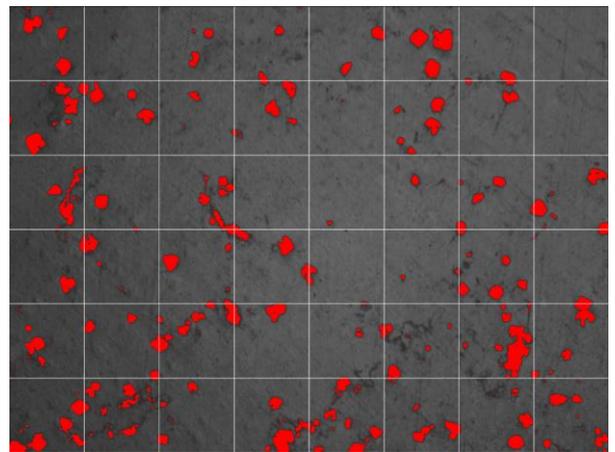
*a**б**в**г*

Рисунок 78 – Репрезентативные микроструктуры литых образцов алюмоматричного композита Al-Mg<sub>2</sub>Si (x50) и их бинаризованные изображения в центральной части слитка (*a, б*) и на периферии (*в, г*)

Таким образом, автоматизированная обработка цифровых изображений с использованием разработанного программного решения представляет собой достаточно точный, быстрый и общедоступный метод измерения параметров микроструктуры алюмоматричных композитов и других гетерофазных материалов. Преимущества этого метода особенно важны в условиях промышленных предприятий, где требуется получение количественных данных в максимально короткие сроки при исключении влияния человеческого фактора на результаты анализа.

Таблица 15 – Количественные параметры микроструктуры алюмоматричных композиционных материалов (см. рисунок 78)

Область	Общее число частиц	Площадь, занятая частицами, %	Средняя площадь одной частицы, мкм	Средний размер частицы, мкм	Среднее арифметическое числа частиц на единицу площади	Станд. отклонение	Равномерность распределения
Центр	254	4,988	215,723	16,198	6,063	3,461	0,510
Периферия	218	4,942	249,047	16,561	4,542	3,348	0,738

Неразрушающая дефектоскопия изделий из литых композиционных материалов может представлять значительные сложности, поэтому разработка новых составов композитов и технологических процессов их получения неразрывно связаны с необходимостью совершенствования методов количественного неразрушающего контроля. Применение традиционных качественных методик (рентгеновская радиография, ультразвук и др.) далеко не всегда позволяет полноценно охарактеризовать дефекты в изделиях из функциональных материалов. Использование компьютерной томографии для решения этих задач позволяет с прецизионной точностью определить размер и расположение пустот, инородных включений, области с пониженной плотностью, трещины и другие несплошности [409]. Получаемая при этом информация необходима при разработке основных направлений совершенствования технологии производства материалов и изделий из них.

Аналитические возможности компьютерной томографии зарекомендовали ее как эффективное средство не только неразрушающего контроля новых материалов, но и трехмерной визуализации их структуры, что позволяет наряду с выявлением неоднородностей и других дефектов установить характер пространственного распределения, форму, размеры и другие морфологические характеристики различных структурных составляющих. Например, возможность достижения за-

данного уровня свойств в металломатричных литых композиционных материалах зависит от таких структурно-морфологических факторов, как объемная доля, дисперсность, форма и распределение армирующей фазы. Компьютерная томография позволяет наметить эффективные направления оптимизации структуры металломатричных композитов на основе управления технологическими параметрами их получения, предоставляя необходимые данные для поиска решений по обеспечению минимальной пористости, заданного пространственного распределения и объемной доли армирующей фазы.

При проведении рентгено-томографических исследований литых металломатричных композитов использовали метрологический компьютерный томограф vtomex m300 (GE Measurement & Control GmbH, Германия) с двумя источниками ионизирующего излучения для выполнения неразрушающего контроля, исследований и метрологических измерений с точностью линейных измерений до  $4 \text{ мкм} + L (\text{мм})/100$ . Съемка проводилась с использованием нанофокусного источника излучения с максимальным ускоряющим напряжением 180 кВ. Параметры съемки отрабатывались методом подбора таким образом, чтобы обеспечить идентификацию дефектов структуры и выявление различных структурных составляющих [410]. Для отработки режимов сканирования использовали композиционный материал состава Al + 20 масс.% Mg<sub>2</sub>Si в связи с достаточно большим количеством первичных частиц Mg<sub>2</sub>Si (по сравнению с составом Al + 15 масс.% Mg<sub>2</sub>Si) при их сравнительно небольших средних размерах (в отличие от состава Al + 25 масс.% Mg<sub>2</sub>Si, при котором частицы формируются в виде крупных дендритоподобных комплексов). Выбранные для заданных условий параметры съемки образцов приведены в таблице 16.

При проведении съемки исследуемые образцы устанавливались на рентгенопрозрачный стеклянный штатив и закреплялись в трехкулачковый патрон манипулятора томографа. Чтобы уменьшить затраты вычислительных ресурсов на реконструкцию и анализ данных, область реконструкции ограничивалась 450 срезами (высота области по оси образца 1,44 мм, или  $\sim 40 \text{ мм}^3$ ). Для автоматизированного сбора данных и проведения томографической реконструкции использо-

вали программное обеспечение phoenix datos|x. Анализ и компьютерную обработку результатов проводили с помощью программного пакета VGStudio MAX (Volume Graphics GmbH, Германия).

Таблица 16 – Параметры томографической съемки образцов литых металломатричных композитов системы Al-Mg<sub>2</sub>Si

Наименование параметра	Значение параметра
Геометрическое увеличение, крат	61,74
Размер вокселя, мкм	3,2
Количество проекций, шт	2400
Время сканирования, мин	160
Ускоряющее напряжение, кВ	80
Сила тока, мкА	170
Экспозиция/усреднение	1 с/4 снимка на кадр

Сравнительным исследованиям были подвергнуты образцы металломатричных композитов в литом состоянии диаметром 5 мм с различным содержанием армирующих фаз. При томографических съемках фиксировали распределение рентгеновской плотности по образцу. На рисунке 79 приведены репрезентативные томографические срезы образцов композитов Al + 20 масс.% Mg<sub>2</sub>Si в литом состоянии.

Как на срезах, так и на объемных изображениях отчетливо выявляются структурные составляющие, по морфологии соответствующие первичной фазе Mg<sub>2</sub>Si. Разница по плотности наблюдаемых фаз незначительна, что существенно затрудняет качественную томографическую идентификацию и количественное определение структурно-морфологических характеристик фаз в данном диапазоне рентгеноконтрастности. Для наименее плотной фазы уровни серого находятся в диапазоне  $13...15 \cdot 10^3$  GV, основная фаза  $16...16,5 \cdot 10^3$  GV, наиболее плотная фаза  $18...19 \cdot 10^3$  GV. Эти параметры меняются от центра образца к периферии. Рациональный подбор параметров томографического сканирования образцов поз-

волил при последующей компьютерной обработке наборов срезов отчетливо выявить структурные составляющие металломатричных композитов в зависимости от уровней серого в их сопоставлении с характерной морфологией наблюдаемых элементов структуры. В частности, включения наименее плотной фазы могут быть идентифицированы как первичные кристаллы  $Mg_2Si$ , основная фаза представляет собой псевдобинарную эвтектику ( $\alpha + Mg_2Si$ ), в то время как наиболее плотная фаза может представлять собой сегрегированные примесные железосодержащие соединения на межзеренных границах.

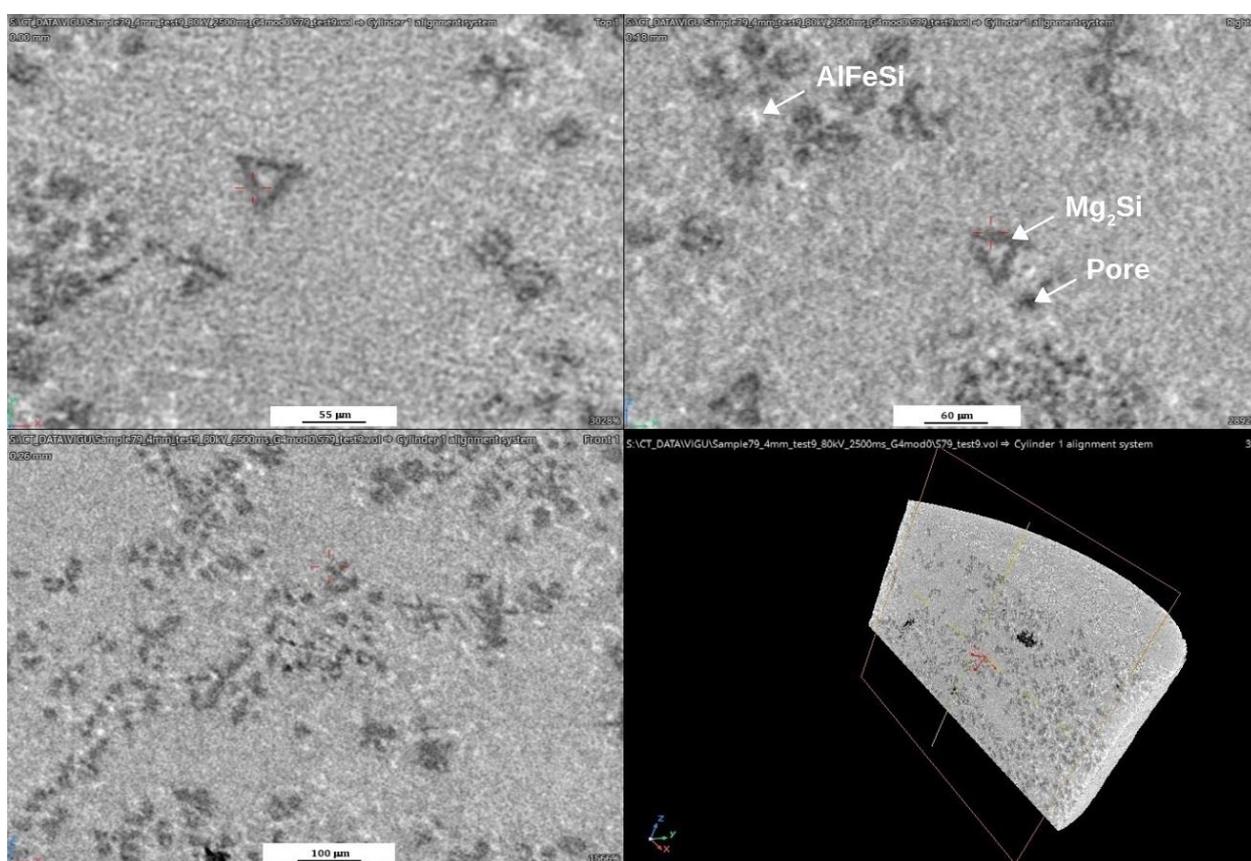


Рисунок 79 – Репрезентативные томографические срезы образцов композитов  $Al + 20$  масс.%  $Mg_2Si$  в литом состоянии, полученные при отработке режимов томографического сканирования

Наблюдаемые на томографических срезах особенности структуры коррелировали с ранее полученными результатами металлографических исследований для данных образцов в отношении распределения армирующих частиц в различных

частях слитка [411]. В целом результаты рентгеновского томографического контроля образцов, полученных при различных режимах термоскоростной обработки, показывают не вполне равномерное распределение армирующей фазы  $Mg_2Si$  по объему с локализацией зон повышенной концентрации частиц. Одной из будущих задач в направлении оптимизации методики томографического сканирования изучаемых материалов является повышение разрешения сканирования (уменьшение размеров вокселя до субмикронного уровня), что позволит получить прецизионные данные о трехмерной морфологии отдельных первичных кристаллов  $Mg_2Si$ .

Следует обратить внимание на то, что опубликованная информация по рентгено-томографической 3D-визуализации микроструктуры литых металломатричных композитов на основе алюминиевых сплавов пока ограничена. Во многом это связано с близкими значениями коэффициентов ослабления рентгеновского излучения структурных составляющих большинства алюминиевых матричных композитов, и поэтому на рентгеновских сканах нельзя наблюдать существенной разницы в полученных значениях серого. Отмечено [412], что существенное увеличение фазового контраста для идентификации структурных составляющих алюминиевых сплавов возможно в методах синхротронной томографии, характеризующихся использованием рентгеновских лучей с высокой пространственной когерентностью. Однако такие методы очень дороги и ограничены необходимостью доступа к источнику синхротронного излучения. В статье [413] описано применение полихроматической конусно-лучевой фазово-контрастной томографии для неразрушающего контроля материалов. С помощью этой методики получена адекватная выявляемость структурных составляющих литых алюминиевых сплавов системы Al-Mg-Si для образцов малых размеров (диаметр 0,4 мм) и достигнут размер вокселя  $\sim 2$  мкм. Важно отметить, что в настоящей работе, в отличие от результатов, опубликованных в более ранних источниках, была достигнута хорошая различимость структурных составляющих на макроскопических образцах без какой-либо специальной подготовки, а достигнутое пространственное разрешение (воксель 3,2 мкм) было близко к максимально достижимым значени-

ям для набора рассматриваемых условий. Это значительно расширяет возможности практического использования рассмотренных технических решений в промышленном производстве.

Наряду с визуализацией структурных составляющих, томографическое сканирование позволило получить предварительные данные о характере внутренних дефектов в слитках металломатричных композитов системы Al-Mg<sub>2</sub>Si (рисунки 80-81). В частности, выявляются усадочные пустоты различной морфологии (раковины, поры, рыхлоты), что обусловлено объемным характером кристаллизации композитов и определяет необходимость дальнейшего совершенствования технологических решений по повышению качества отливок и слитков из них.

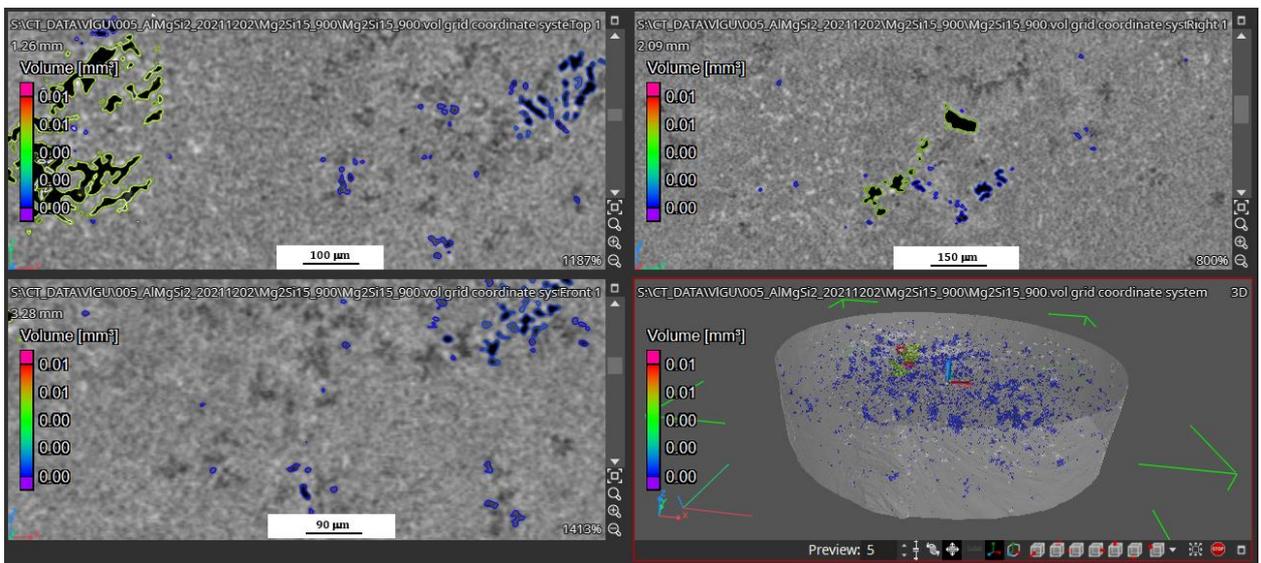
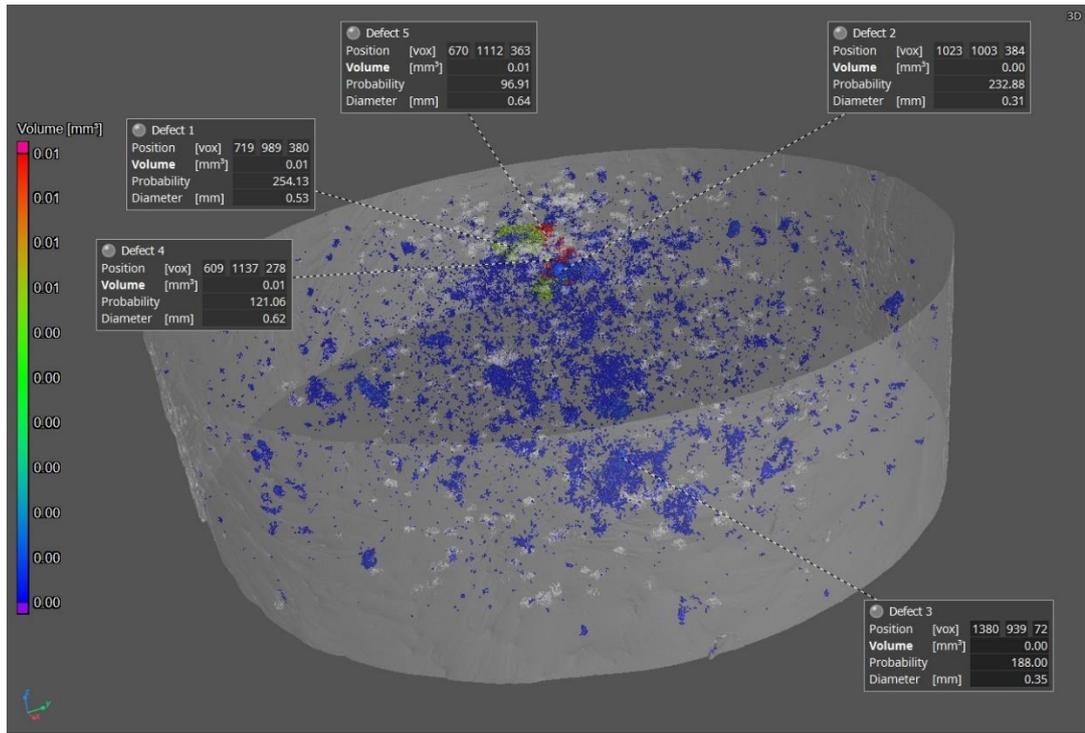
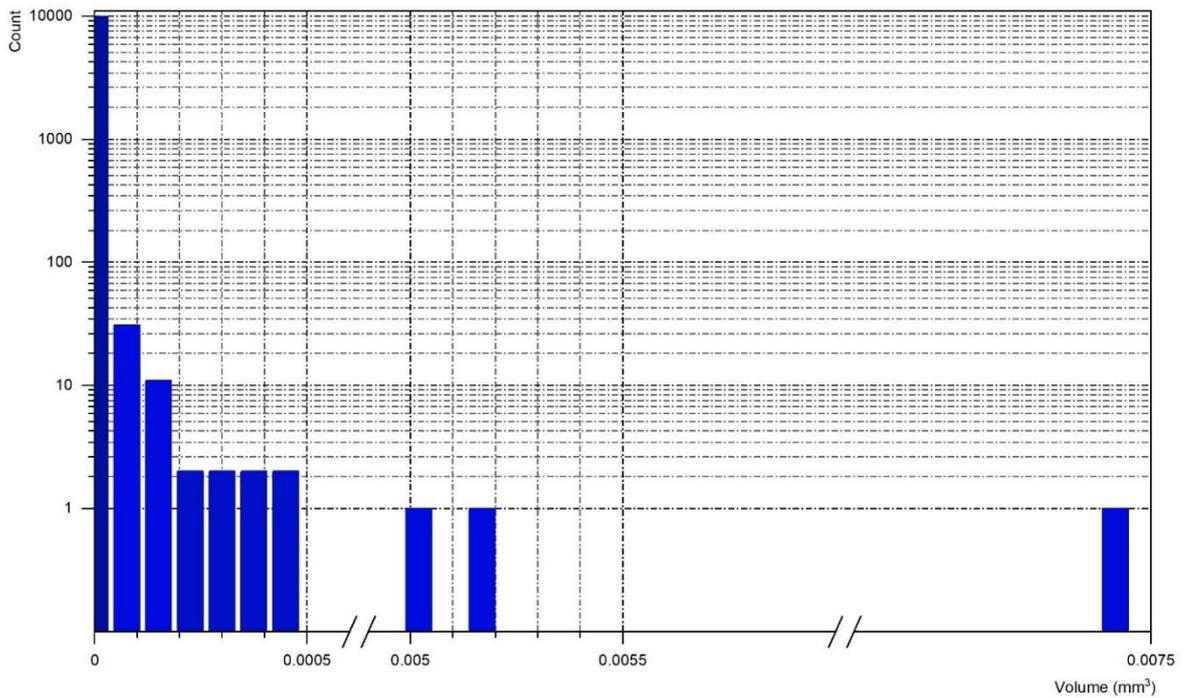


Рисунок 80 – Результаты томографических исследований композитов Al + 15 масс.% Mg<sub>2</sub>Si после термоскоростной обработки расплавов при 900 °С, иллюстрирующие различные дефекты литой структуры



a)



б)

Рисунок 81 – Количественный анализ пустот по выбранному объему слитка композита Al + 15 масс.% Mg<sub>2</sub>Si (а) и распределение пустот по объему (б)

Вместе с тем, по данным количественного анализа с применением модуля VGEasyPore суммарный объем пористости в образцах композитов Al + 15 масс.% Mg<sub>2</sub>Si после термоскоростной обработки при 900 °C не превышает 0,05 мм<sup>3</sup>, что соответствует содержанию пористости в образце 0,13 об.% и является удовлетворительным показателем для литейных композитов. Таким образом, проведение термоскоростной обработки расплавов металломатричных композитов системы Al-Mg<sub>2</sub>Si при соблюдении всех необходимых требований к технологическому процессу не сопровождается значительным повышением пористости литых заготовок.

Очевидно, что потенциально достижимая степень повышения уровня свойств в композиционных материалах зависит от морфологических структурных факторов, таких как объемная доля, размер, форма и пространственное распределение армирующей фазы. Наряду с этим, структурные аспекты в композитах (размер, форма и пространственное распределение частиц) играют определяющую роль в их деформационном поведении. Компьютерная томография позволяет наметить эффективные направления оптимизации структуры литых металломатричных композитов на основе управления технологическими параметрами их получения, ориентированного на обеспечение минимальной пористости, заданного пространственного распределения и объемной доли армирующей фазы. В целом, представленные результаты показывают значительные потенциальные возможности томографии при исследовании структурно-морфологических характеристик композиционных материалов и внутренних дефектов изделий из них. Таким образом, расширение использования этого метода в практике научных исследований позволит достичь значительного прогресса в решении многих фундаментальных и прикладных задач современного материаловедения.

Широкие диагностические возможности открываются при использовании методов рентгеновской томографии для изучения макростроения порошковых брикетов из реакционно-активных компонентов-прекурсоров, применяемых в качестве исходных шихтовых материалов при получении композиционных материалов методом жидкофазного реакционного синтеза (рисунок 82) [414].

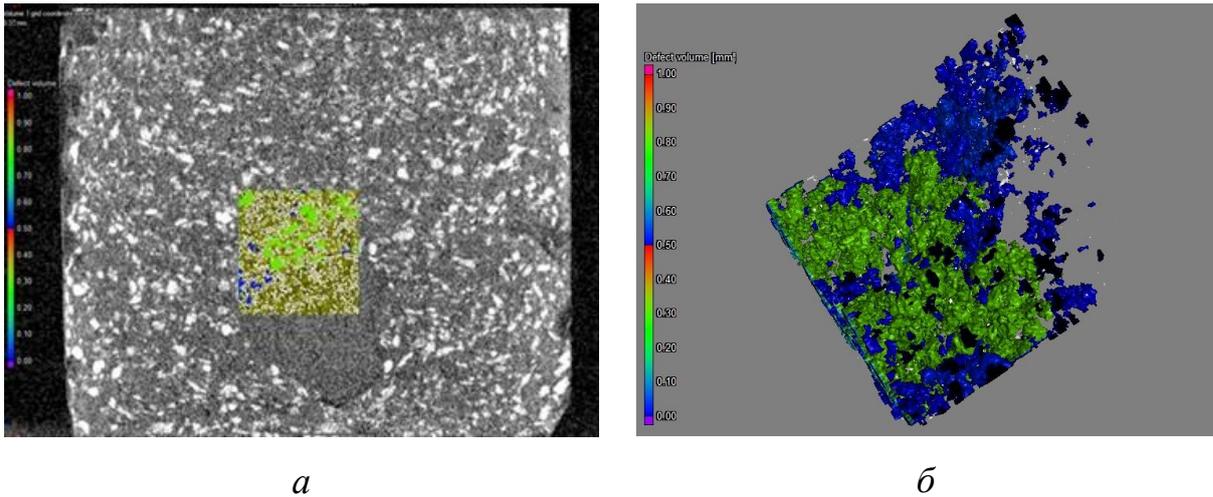


Рисунок 82. Томографический срез порошкового композиционного брикета (а) и распределение порошкообразных частиц титана в микрообъеме (б)

Анализируя томографические изображения, можно судить о наличии локальных неоднородностей макроструктуры в объеме порошкового брикета, что свидетельствует о необходимости оптимизации режимов механической активации порошкообразных компонентов шихты. Важно отметить, что традиционные разрушающие методы изучения структуры для таких брикетов непригодны, поскольку они обладают низкой прочностью и попросту рассыпаются при попытке их разрезать. В этой связи рентгеновская томография представляется эффективным инструментом контроля качества порошковых композиционных брикетов. Для более детального изучения структурно-морфологических характеристик возможно выделение локальной области образца и ее количественный анализ (рисунок 82, б). Распределенные в локальном объеме порошкового брикета частицы металлического титана выделены разным цветом в зависимости от их размеров.

Потенциальные экономические выгоды от промышленного использования рентгеновской компьютерной томографии при неразрушающем контроле литых металломатричных композитов связаны, прежде всего, с повышением эффективности производства за счет минимизации степени неопределенности в отношении внутренней пространственной структуры материалов и изделий. Именно томографические методы позволяют быстро выявить скрытые дефекты литой структу-

ры материала с получением точных статистических характеристик и, как следствие, повысить выход принимаемой продукции за счет оперативного получения необходимой информации для корректировки технологических процессов. Использование томографии для оценки структуры металломатричных композитов обеспечивает резкое повышение информативности по сравнению с другими методами контроля качества и может рассматриваться как экономически целесообразное при промышленном производстве дорогостоящей продукции.

#### **5.4. Выводы**

1. Разработана классификация дефектов литой структуры комплексно-армированных композиционных материалов, проведен анализ причин их формирования и предложены технологические мероприятия по повышению качества отливок и слитков из алюмоматричных композитов.
2. Изучено влияние технологических факторов на формирование и эволюцию дефектов литой микроструктуры алюмоматричных композитов (пористость, микротрещины, кластеризация и др.). Наименьшее содержание литейных дефектов в слитках фиксировали при замешивании экзогенных частиц фракции F150 при частоте вращения импеллера 300 об/мин, температуре замешивания 850 °С, скорости подачи частиц от 0,04 до 0,06 г/с.
3. Разработаны методики контроля качества литых композиционных материалов, основанные на оценке равномерности распределения армирующих частиц и неразрушающей идентификации характерных видов дефектов литой структуры. Для автоматизированного проведения количественной оценки степени равномерности распределения армирующих частиц в структуре композиционных материалов на основе анализа металлографических изображений создана оригинальная программная разработка (св-во о гос. регистрации ПО ЭВМ №2021619286). Отработаны параметры томографического сканирования для оценки объемной структуры металломатричных композитов без специальной подготовки образцов.

## **ГЛАВА 6. Формирование структуры и свойств литых композиционных материалов в процессах рециклинга**

### **6.1. Общие принципы рециклинга литых композиционных материалов**

Загрязнение окружающей среды техногенными отходами приобретает в настоящее время угрожающие масштабы [415]. В этих условиях, наряду с развитием ресурсосберегающих производственных технологий и связанным с этим сокращением генерации отходов, эффективным решением является развитие методов рециклинга. Под рециклингом согласно ГОСТ 30772-2001 понимается процесс возвращения отходов производства или потребления в процессы техногенеза. Политика развитых стран мира в области промышленной экологии ставит задачи по проектированию производств замкнутого цикла, ориентированных на массовую глубокую переработку используемых материалов, и национальные правительства поощряют развитие предприятий, перерабатывающих техногенные отходы в наукоемкую продукцию с высокой добавленной стоимостью [416].

В связи с ужесточением экологических требований при проектировании узлов и деталей все чаще приходится учитывать критерий способности материалов к рециклингу [417]. Под способностью материалов к рециклингу понимается возможность многократного повторного использования материалов или изделий, вышедших из употребления. В отдельных случаях отсутствие способности к рециклингу может быть ограничивающим фактором для широкого внедрения новых функциональных и конструкционных материалов, в особенности литейных композитов на металлической основе, вопросы рециклинга которых до настоящего времени практически не проработаны ни на отечественном, ни на общемировом уровне.

Однако повышение внимания научных организаций и коммерческих компаний развитых стран мира к разработке и внедрению принципиально новых классов функциональных и конструкционных материалов для нужд высокотехнологичных отраслей промышленности неразрывно связано с проблемой накопления и

утилизации новых видов техногенных отходов. Металломатричные композиционные материалы, армированные микро- и наноразмерными частицами тугоплавких соединений (с объемной долей, как правило, до 30 об.%), с позиций рециклируемости следует рассматривать как особую категорию технических материалов, что обусловлено гетерогенным характером их структуры и присутствием в объеме литых изделий армирующих наполнителей разных типов, отрицательно влияющих на способность металлокомпозитов к рециклингу. Процесс накопления отходов производства и потребления металломатричных композитов постоянно интенсифицируется в связи с расширением их использования в различных отраслях техники.

С учетом обозначенных тенденций и значительных перспектив расширения дальнейшего использования металломатричных композитов в различных отраслях национальной экономики, острую актуальность приобретают вопросы разработки энергоресурсоэффективных и экологически безопасных технологий рециклинга металломатричных композитов при минимальной деградации эксплуатационных свойств, что позволит исключить или, по меньшей мере, резко сократить неблагоприятное воздействие отходов их производства и потребления на окружающую среду. При этом необходимо учитывать, что при изготовлении изделий из металломатричных композитов неизбежно образуются некондиционные отходы в виде брака отливок, литников, прибылей, всплесков, стружки, отработанных деталей и др., поэтому в общем технико-экономическом балансе производства и эксплуатации металломатричных композитов важное значение имеет возможность восстановления использованных материалов для их повторного использования.

Отходы производства изделий из литых композиционных материалов, как правило, представлены браком отливок и слитков, литниками, шлаками и остатками со стенок плавильных тиглей, стружкой от механической обработки (рисунок 83). Для крупных кусковых отходов наиболее привлекательным вариантом рециклинга представляется прямой переплав, т.е. использование их в качестве шихты при получении вторичных металломатричных композитов. При этом на первый план выходят вопросы, связанные с изучением поведения армирующих

компонентов композиционных материалов при различных технологических (способ переработки, температурно-временные режимы плавки и литья и др.) и концентрационных (содержание легирующих элементов, доля армирующих фаз и др.) параметрах жидкофазной переработки.



а



б



в



г

Рисунок 83 – Виды отходов производства литых композиционных материалов: бракованная отливка (а), фрагменты литниковой системы (б), шлаки (в), стружка от механической обработки отливок и слитков (г)

По этому направлению до настоящего времени проведено ограниченное число исследований. Анализируя известные работы по взаимодействию армирующих наполнителей с матричными расплавами (в частности, [418]), можно заключить, что выбор эффективного метода переработки металломатричных компо-

зитов зависит от химического состава матричного сплава и физико-химических свойств используемых армирующих компонентов. Предложено выделить следующие пути решения этой проблемы: переплав отходов металломатричных композитов; рафинирование металломатричных композитов от армирующих фаз для восстановления матричного сплава; использование металломатричных композитов в качестве модифицирующих лигатур [419].

Разработанные к настоящему времени подходы к рециклингу отходов производства и потребления металломатричных композитов разделены на жидкофазные (для повторного использования металломатричных композитов или их компонентов в качестве шихты при получении новых материалов) и твердофазные (для переработки и возвращения в систему металлооборота различных некомпактных отходов) способы рециклинга (рисунок 84) [420].

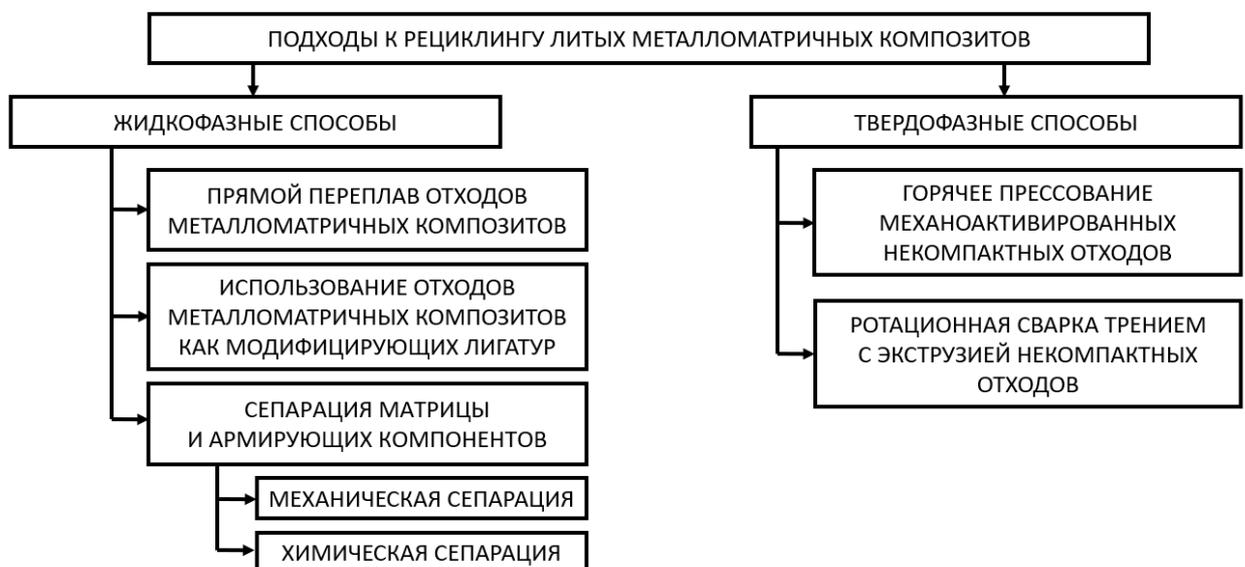


Рисунок 84 – Предлагаемая классификация способов рециклинга отходов производства и потребления литых металломатричных композитов

По-видимому, идеальным вариантом рециклинга металлокомпозитов является использование композиционного материала для изготовления нового изделия без разделения матрицы и армирующей фазы. Однако, поскольку металломатричные композиты не являются термодинамически стабильными системами, следует

ожидать, что при нескольких циклах переплава в них будут интенсифицироваться реакции межфазного взаимодействия экзогенных армирующих фаз с материалом матрицы. Это приводит к получению рециклированных металлокомпозитов неудовлетворительного качества и делает их восстановление экономически неоправданным. Поэтому отдельные системы и типы литых металлокомпозитов не могут быть эффективно рециклированы при переработке методом переплава в связи с неизбежной деградацией армирующей фазы (например, система Al-Mg/SiC). В зависимости от компонентного состава (природа матрицы и наполнителя) различные системы композиционных материалов требуют разных технологических подходов к их рециклингу. Химический состав матричного сплава наряду с физико-химической природой армирующих частиц является одним из основных факторов, определяющих способность металломатричных композитов к рециклингу. Литые композиционные материалы, полученные методами эндогенного армирования, как правило, обладают большей способностью к рециклингу в сравнении с экзогенно-армированными композитами. Кроме того, процессы переплава металлокомпозитов, армирующие частицы в которых отличаются по плотности от матричного расплава (например, SiC с плотностью 3,21 г/см<sup>3</sup> в алюмоматричных композитах) могут сопровождаться седиментацией или флотацией частиц при длительной выдержке в жидком состоянии.

Была проведена оценка принципиальной возможности повторного использования металломатричных композитов системы Al-SiC после переплавов по изменению их структуры, в частности, морфологии и распределения армирующих фаз [421]. Показано, что повторные переплавы композитов, содержащих в качестве армирующей фазы карбид кремния, могут привести к частичной деградации армирующих частиц. При этом следует ожидать образования частиц Al<sub>4</sub>C<sub>3</sub>, выделения свободного кремния, уменьшения объема и размеров частиц SiC и возможного возникновения новых фаз в алюминиевой матрице. Вместе с тем, частичное взаимодействие дисперсной армирующей фазы с матрицей, способствуя увеличению сил адгезии, может оказывать положительное влияние на свойства композита. Сделаны рекомендации о том, что активное, глубокое взаимодействие должно

быть ограничено регулированием химического состава матрицы, ограничением температуры и времени выдержки композита в жидком состоянии и подбором размеров частиц SiC [422]. В наиболее общем случае для литых композитов на основе нелегированного алюминия с экзогенными частицами SiC рекомендуется проводить не более двух повторных переплавов, поскольку поверхностное взаимодействие на межфазных границах может привести к частичной или полной деградации армирующей фазы карбида кремния.

К технологическим факторам, влияющим на степень изменения свойств композиционных материалов при переработке методом переплава, можно отнести следующие:

- температурно-временные параметры плавки (температура и время выдержки материала перед разливкой);
- атмосфера в печи при плавке (открытая плавка, инертный газ, вакуум);
- применение внепечной обработки расплава (рафинирование);
- внешние воздействия на жидкий и кристаллизующийся расплав (наложение давления, обработка ультразвуком и др.).

В ходе повторных переплавов происходит дополнительное окисление и газонасыщение композиционного расплава. Очистка расплава традиционными способами рафинирования от оксидных включений (продувка газами, флюсовая обработка и др.) сопряжена с высокой вероятностью удаления и армирующей фазы. Одним из эффективных вариантов дегазации композитов, не приводящим к потере армирующих частиц, может быть ультразвуковая обработка рециклируемого расплава.

Таким образом, решение комплексной проблемы рециклинга металломатричных композитов неразрывно связано с изучением физико-химических закономерностей межфазного взаимодействия компонентов материалов при различных технологических (метод переработки, режимы, условия и др.) и концентрационных (содержание легирующих элементов, доля армирующих фаз и др.) параметрах жидкофазной переработки отходов производства и потребления металломатричных композитов.

Другим вариантом решения этой проблемы является разработка методов очистки матрицы от дисперсной армирующей фазы с целью восстановления матричного сплава для его повторного использования. В тех случаях, когда степень загрязненности композита накопленными примесями является критической и дальнейшая переработка методом переплава не представляется возможной, он все еще может иметь коммерческую ценность, если его компоненты (металлическая матрица и армирующие частицы) будут разделены и рециклированы индивидуально. Предложено различать методы механической и химической сепарации армирующей фазы [423]. Механические методы предусматривают удаление армирующих частиц путем фильтрования композиционного расплава; металлургический выход годного продукта в таких процессах является низким. Химические методы более эффективны. Они основаны на использовании реагентов, имеющих при контакте с армирующей фазой меньшие значения свободной поверхностной энергии, чем матричный расплав. При выполнении этого условия рафинирующий реагент будет замещать материал матрицы на межфазной границе, что приведет к разрушению адгезионных связей и отделению армирующих частиц.

Опробованные к настоящему времени методы сепарации матрицы и армирующей фазы приведены в таблице 17. Так, в работе [424] литые композиционные материалы системы Al/SiC обрабатывали солевым флюсом системы NaCl-KCl-NaF, который механически замешивали в композиционный расплав при 700 °C; при этом наблюдали флотацию керамических частиц на поверхность расплава. Для матричного сплава металлургический выход годного составил до 91%. В работе [425] для разделения матрицы и армирующей фазы в алюмоматричных композитах, армированных короткими волокнами карбида кремния, были успешно использованы флюсы составов 40% NaCl + 40% KCl + 20% Na<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub> и 60% KCl + 20% AlF<sub>3</sub> + 20% K<sub>3</sub>AlF<sub>6</sub>. На примере материала Duralcan A380 + 20 об.% SiC опробован способ переработки алюмоматричных композитов методом низкотемпературного электролиза в ионных жидкостях, позволяющий выделить алюминий чистотой не менее 98% при потреблении энергии 3,2-6,7 кВт·ч/кг [426]. В то же время, композиционные материалы на металлической основе являются значи-

тельно более дорогостоящими материалами по сравнению с матричными сплавами или армирующими наполнителями, поэтому поиск возможностей использования отходов металломатричных композитов в качестве шихты для получения литых заготовок в условиях действующих литейно-металлургических производств представляется более предпочтительным.

Таблица 17 – Методы сепарации (разделения) матрицы и армирующей фазы при рециклинге литых металломатричных композитов

Группа методов	Общая характеристика	Примеры методов
Механическая сепарация	Отделение армирующей фазы механическим путем на макроскопическом уровне с использованием внешнего давления и других сил	Компрессионное выдавливание матричного материала (для волокнистых композитов), фильтрация и центрифугирование расплавов
Химическая сепарация	Отделение армирующей фазы за счет разрушения адгезионных связей с матрицей при добавлении рафинирующих реагентов	Обработка флюсами, продувка газофлюсовой смесью, электролиз в ионных жидкостях

Использование металломатричных композитов в качестве модифицирующих лигатур для стандартных литейных сплавов основано на наблюдениях, что в алюмоматричных композиционных материалах, содержащих экзогенные и эндогенные частицы металлоподобных карбидов и боридов, зарождение дендритов  $\alpha$ -алюминия происходит на поверхности частиц [427]. То же наблюдается и в случаях, когда матричный расплав легирован элементами, образующими при кристаллизации тугоплавкие интерметаллидные фазы. Частицы металлоподобных карби-

дов и интерметаллидов могут оказывать модифицирующее действие на литую структуру матричных алюминиевых сплавов, так как характеризуются меньшим несоответствием решеток, высоким химическим сродством к матрице и более высокой теплопроводностью. В результате они являются активными центрами кристаллизации.

Для отдельных категорий отходов литых металломатричных композитов (стружка, обрезь и другие некомпактные массы) перспективным может быть использование твердофазных способов рециклинга, основанных на интенсивной пластической деформации. Предварительные результаты исследований, проводимых в настоящее время специалистами Владимирского государственного университета, свидетельствуют о том, что стружечные отходы экзогенно-армированных металломатричных композитов (в частности, системы Al-SiC и Al-B<sub>4</sub>C) могут быть успешно использованы в качестве исходного сырья для производства консолидированных заготовок методами порошковой металлургии. При этом для обеспечения высокой плотности заготовок при деформационной обработке и достижения повышенного уровня механических свойств необходимой стадией технологического процесса является предварительная обработка рециклируемых стружечных отходов в шаровой мельнице, приводящая к получению однородного порошкового композиционного материала.

Отдельное внимание должно быть отведено вопросам переработки шлаков металломатричных композитов. В технологических процессах получения литых композиционных материалов, как правило, образуется шлаковая фаза двух видов. К первому виду следует отнести характерные для процессов плавки стандартных алюминиевых сплавов солевые шлаки, образующиеся после рафинирующей обработки матричного расплава и содержащие оксиды компонентов сплава, продукты флюсовой обработки и некоторое количество основного металла. В зависимости от особенностей применяемых технологий плавки и обработки расплава шлаковая фаза может содержать в среднем от 30 до 60% металлической составляющей. При переработке таких шлаков могут быть использованы традиционные способы переплава в роторных печах с применением солевых реагентов. Следует отметить,

что флюсовое рафинирование композиционных расплавов после ввода армирующих частиц является нецелесообразным, поскольку может сопровождаться переходом введенных частиц в шлак. В то же время, рафинирование матричного сплава непосредственно перед замешиванием армирующих частиц является необходимой операцией, поскольку при сильной газонасыщенности расплава возможна адсорбция растворенных газов на поверхности вводимых частиц, что будет ухудшать их смачивание и усвоение расплавом.

Второй вид шлаковой фазы образуется после проведения операции замешивания армирующих частиц (см. рисунок 84, в) и может содержать в дополнение к металлической составляющей и оксидам компонентов сплава неувоенные армирующие частицы, а также в ряде случаев продукты их взаимодействия с расплавом и печной атмосферой. К этому же виду отходов производства изделий из литых композиционных материалов можно отнести остатки со стенок плавильных тиглей и разливочных ковшей. Процессы рециклинга таких отходов пока остаются неизученными. Можно предположить, что одним из возможных подходов к переработке шлака, содержащего керамические частицы, может являться его механическое измельчение и просеивание для последующего использования в качестве армирующего компонента при получении ответственных изделий из композиционных материалов жидкофазными или твердофазными методами. В целом, выбор рациональных технологических решений по переработке шлаков от производства литых композиционных материалов требует проведения комплексных исследований, направленных на разработку методов предварительной подготовки шлаков с учетом их компонентных составов, установление оптимальных содержаний вторичных армирующих компонентов на основе шлаковых отходов при получении композитов, а также определение потенциальных ограничений при использовании рециклированных материалов для получения конечных изделий.

Для коммерческого использования имеющихся технологий рециклинга металломатричных композитов ограничивающими факторами могут быть их высокая стоимость и, в отдельных случаях, низкое качество рециклированных материалов. Очевидно, что поиск путей решения этой проблемы должен вестись как в

направлении разработки новых эффективных и экономичных технологий рециклинга металлокомпозитов, так и в направлении создания новых компонентных составов композиционных материалов с более высокой способностью к рециклингу (например, эндогенно-армированных композитов). Выявленные при этом физико-химические закономерности межфазного взаимодействия компонентов композитов в условиях переработки методом переплава позволят разработать практические рекомендации по освоению энергоресурсосберегающих и экологически безопасных технологий рециклинга отходов металлокомпозитов в условиях действующих производств.

## **6.2. Влияние многократных переплавов на структуру и свойства литых композиционных материалов**

Для выявления сохранения или деградации экзогенных армирующих частиц проводили повторные итерации переплава композиционных материалов при фиксированных условиях (время выдержки 10 мин, температура плавки 850 °С на каждой из итераций) с последующим изучением структуры и свойств полученных литых заготовок [428,429]. Композиты переплавляли без использования импеллера, имитируя возможность использования вторичной шихты на производстве, не имеющем специального оборудования, при этом расплав перед разливкой в каждом случае тщательно перемешивали вручную графитовым стержнем для устранения возможной структурной неоднородности. Температурно-временные параметры плавки и разливки были одинаковыми для всех итераций переплава.

В качестве матричного сплава для получения рециклируемых алюмоматричных композитов использовали промышленный силумин АК12оч (ГОСТ 1583-93), экзогенными армирующими компонентами служили порошкообразные частицы карбида кремния зеленого и карбида бора (основная фракция 75–63 мкм). Плавку проводили в алундовых тиглях емкостью до 1 кг (по алюминию) в вертикальной электрической печи сопротивления типа GRAFICARBO (Италия). Порошковую составляющую шихты подвергали предварительной термической об-

работке в течение 2 ч при  $t = 700$  °С для удаления адсорбированной влаги и других поверхностных загрязнений. Матричный сплав использовали в состоянии поставки, загружали кусками в подогретую до 600–700 °С печь и перегревали до температуры 850 °С. Механическое замешивание частиц осуществляли с помощью четырехлопастного импеллера из нержавеющей стали AISI 316 с защитным покрытием. После снятия шлака в зону механического перемешивания расплава подавали навеску порошка из расчета номинального содержания 10 об.% в готовом композите. Погружение вращающегося импеллера под поверхность жидкого металла сопровождалось образованием потоков расплава, способствующих переносу подаваемых частиц с поверхности в объем матричного расплава. Продолжительность замешивания составляла 10 мин при частоте вращения импеллера 300 об/мин. По завершении ввода частиц с поверхности расплава снова снимали шлак и разливали полученную композиционную суспензию при температуре 750 °С в вертикальную стальную изложницу для получения слитков диаметром 20 мм и высотой 100 мм.

Были изучены закономерности влияния многократных переплавов на структурно-морфологические характеристики литых металломатричных композитов (долевое содержание, дисперсность, распределение армирующей фазы, состояние межфазных границ и др.). Микроструктуру образцов изучали в литом состоянии на нетравленных шлифах в режиме светлого поля с помощью инвертированного цифрового металлографического микроскопа Raztek MRX9-D (Российская Федерация), работающего под управлением программы TourView. Эволюцию доли реакционно-индуцированных фаз оценивали с помощью методов компьютерного анализа изображений, применяя функции Threshold и Analyze Particles на предварительно обработанных восьмибитных снимках. Определяли средние размеры образующихся фаз и занимаемую ими долю площади поверхности.

Снимки микроструктуры литых образцов алюмоматричных композитов АК12оч + 10 об.% SiC при различных итерациях переплава приведены на рисунке 85.

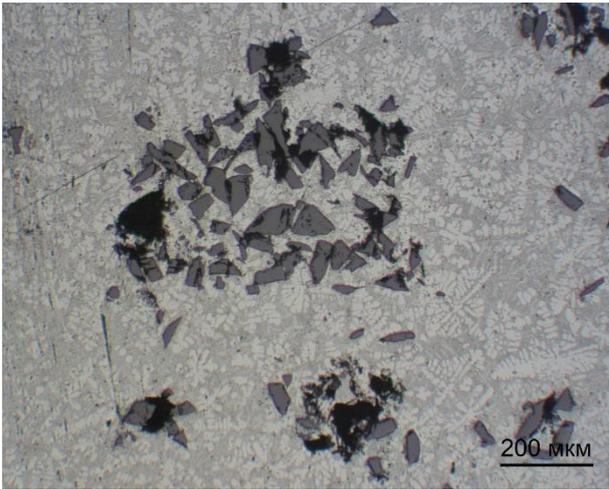
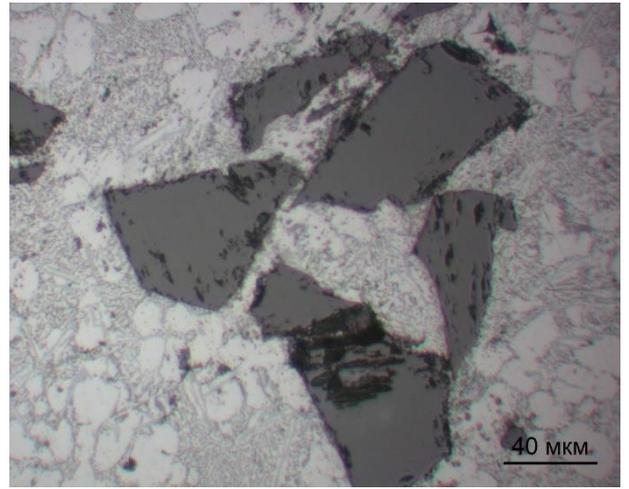
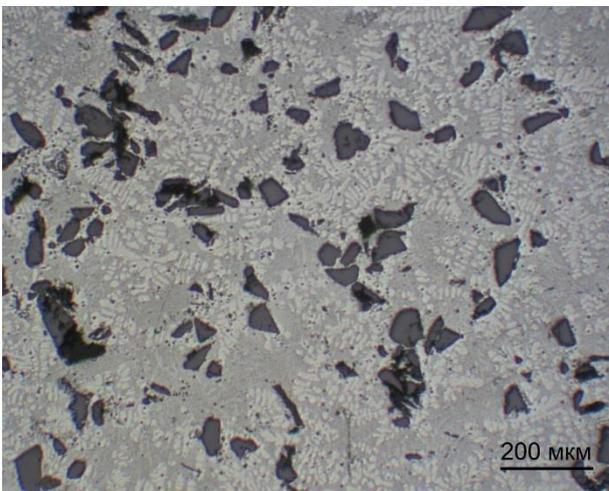
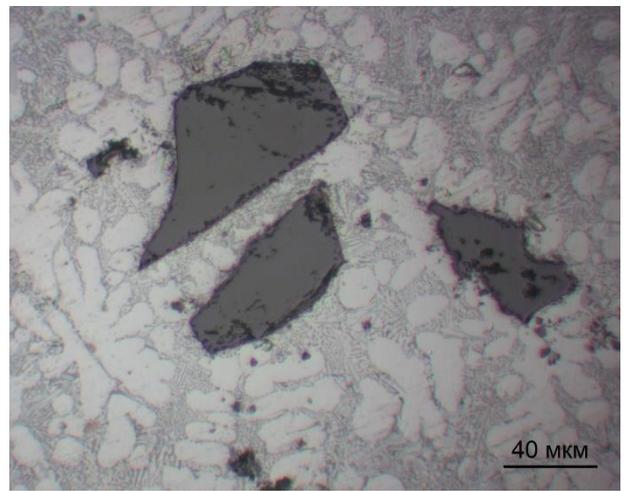
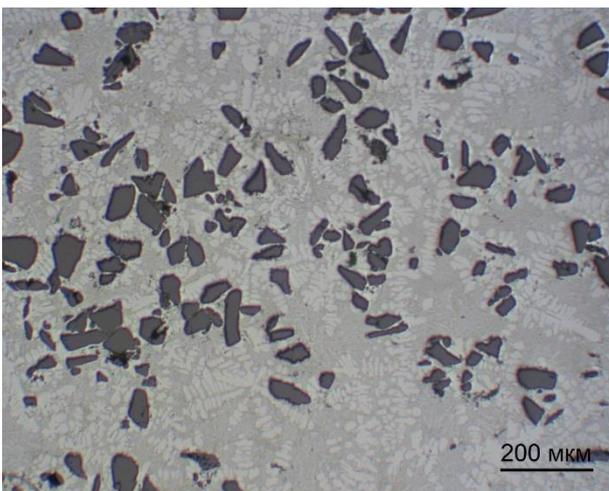
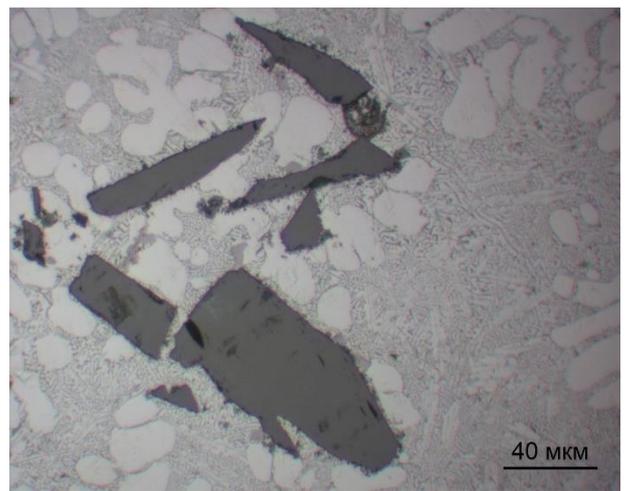
*a**б**в**г**д**е*

Рисунок 85. Репрезентативные снимки микроструктуры алюмоматричного композита АК12оч + 10 об.% SiC на первой (*a*, *б*), второй (*в*, *г*) и третьей (*д*, *е*) итерациях переплава

На всех снимках выявляются структурные составляющие, характерные для матричного сплава АК12оч (дендриты  $\alpha$ -твердого раствора и эвтектика ( $\alpha + \text{Si}$ )). Распределение частиц SiC в структуре композитов на первой итерации переплава неравномерное, наблюдаются крупные скопления частиц, достигающие 400–500 мкм. Вместе с тем большинство таких конгломератов пропитаны расплавом, хотя на отдельных участках имеются газовые пустоты, вызванные захватом воздуха при замешивании, характерным для технологии ввода армирующих частиц с помощью импеллера. Агломераты присутствуют по всему объему слитка. Оценка состояния межфазных границ свидетельствует о плотном контакте частиц с матрицей и хорошей адгезионной связи.

На второй итерации переплава происходит разрушение крупных агломератов. Распределение частиц по структуре композитов при повторных переплавах существенно улучшается. Увеличение количества итераций переплава не сопровождается появлением новых фаз на границах раздела частиц с матрицей, что свидетельствует о стабильности армирующей фазы SiC в алюминиево-кремниевых расплавах в рассмотренных температурно-концентрационных условиях. Количественные параметры микроструктуры рециклируемых алюмоматричных композитов АК12оч + 10 об.% SiC, подвергнутых переплавам, приведены в таблице 18. При повторных переплавах алюмоматричных композитов с карбидом кремния происходит смещение степени равномерности распределения частиц в сторону более однородного распределения и некоторое уменьшение их средних размеров, по-видимому, за счет фрагментации частиц, приводящей к росту количества более мелкой фракции. При этом доля площади, занимаемой частицами на рассматриваемых участках шлифа, остается практически неизменной.

Таблица 18 – Количественные параметры микроструктуры рециклируемых алюмоматричных композитов АК12оч + 10 об.% SiC, подвергнутых переплавам

Итерация переплава	Площадь, занимаемая частицами, %	Средний размер частиц, мкм	Степень равномерности распределения
Первый переплав	10,9293 ± 0,4067	70,7424 ± 0,5048	0,81046 ± 0,0265
Второй переплав	10,9607 ± 0,6592	65,7679 ± 0,9713	0,6901 ± 0,0356
Третий переплав	11,6483 ± 0,3201	61,2183 ± 0,4212	0,5609 ± 0,0244

На рисунке 86 приведены данные рентгеновской дифрактометрии матричного сплава и армирующих частиц SiC в исходном состоянии, а также композиционного материала АК12оч + 10 об.% SiC, подвергнутого переплавам.

Для матричного сплава характерно наличие ярко выраженных пиков брэгговской дифракции, соответствующих алюминию и свободному кремнию. Для армирующих частиц фиксировали только фазу SiC. Фазовый анализ литых композиционных материалов АК12оч + 10 об.% SiC показывает наличие фаз матричного сплава и армирующих частиц. Стоит отметить повышение интенсивности пика SiC при  $2\theta = 35,45^\circ$  с ростом количества переплавов. Принимая во внимание данные оптической микроскопии композитов, это можно объяснить улучшением распределения армирующих частиц в структуре композита. Таким образом, судя по данным рентгеновской дифрактометрии, в ходе многократных переплавов не происходит образования новых фаз или, по крайней мере, их количество ниже порога обнаружения метода рентгеновской дифракции. При этом увеличение числа переплавов способствует более равномерному распределению армирующих частиц SiC в объеме матричного сплава.

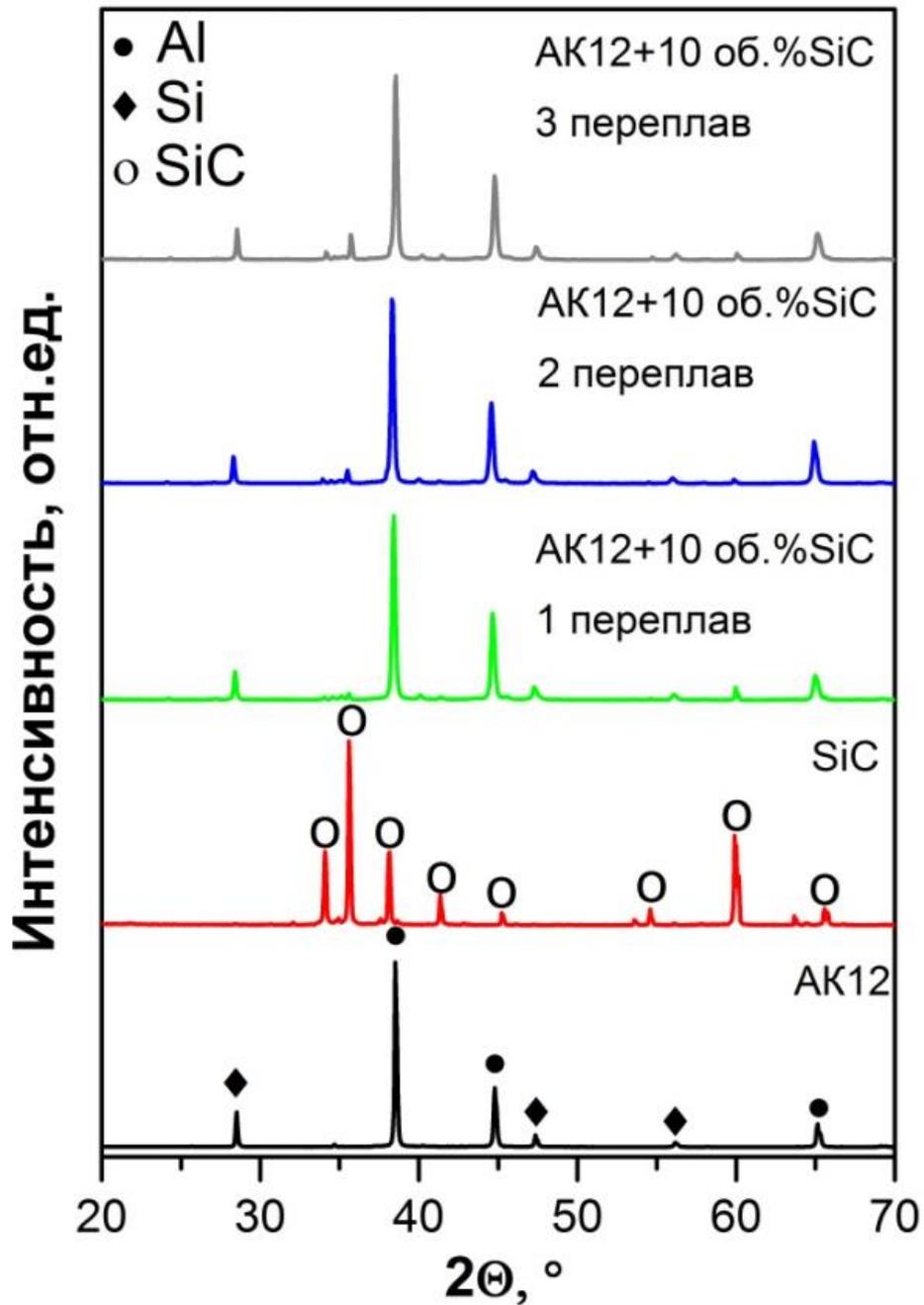


Рисунок 86 – Данные рентгеновской дифрактометрии матричного сплава, армирующей микрочастиц SiC и алюмоматричного композита АК12оч + 10 об.% SiC, подвергнутого переплавам

В жидкофазных технологиях получения алюмоматричных композитов агломерация частиц армирующей фазы является распространенным явлением [430], сопровождающимся снижением уровня макроскопических механических свойств. Сообщается, что агломерации частиц в некоторых случаях удастся избежать пу-

тем увеличения длительности перемешивания до 20 мин и более [406], однако при этом одновременно возрастает риск коробления, частичного растворения и эрозийного разрушения материала импеллера, а также усиления химических реакций между частицами и расплавом. На стадии приготовления композиционного сплава распределение частиц в матричном сплаве определяется такими факторами, как вязкость композиционной суспензии, эффективность перемешивания с позиций разрушения агломератов, а также захват газов при замешивании частиц и характеристики частиц, влияющие на скорость их седиментации [431]. Проведенные эксперименты показывают, что в ходе повторных переплавов происходят процессы перераспределения армирующих частиц, приводящие к разрушению агломератов даже в отсутствие интенсивного перемешивания импеллером. За счет этого равномерность распределения частиц в структуре слитков вторичных алюмоматричных композитов может быть существенно улучшена.

Отсутствие заметного количества новых фаз на межфазных границах частиц и матрицы, по данным оптической микроскопии и рентгеновской дифрактометрии, свидетельствует об устойчивости композитов АК12оч + 10 об.% SiC к повторным переплавам при рассмотренных температурно-временных и концентрационных условиях. Подавление межфазных реакций, приводящих к образованию карбида алюминия, происходит вследствие присутствия достаточного количества кремния в алюминиевом расплаве, смещающего термодинамическое равновесие [432]. При этом содержание кремния, необходимое для подавления межфазной реакции частиц SiC с матричным расплавом, существенно зависит от температуры. По данным [433], избыточная молярная свободная энергия  $\Delta G^{\text{ex}}$  для системы Al–Si может быть определена по выражению:

$$\Delta G^{\text{ex}} = x(1 - x)[A + B(1 - 2x) + C(1 - 6x + 6x^2)], \quad (38)$$

где  $x$  – атомная доля кремния,  $A$ ,  $B$  и  $C$  – параметры бинарного взаимодействия, линейно зависящие от температуры и определяемые следующим образом:

$$A = -10695,4 - 1,823T,$$

$$B = -4274,5 + 3,044T,$$

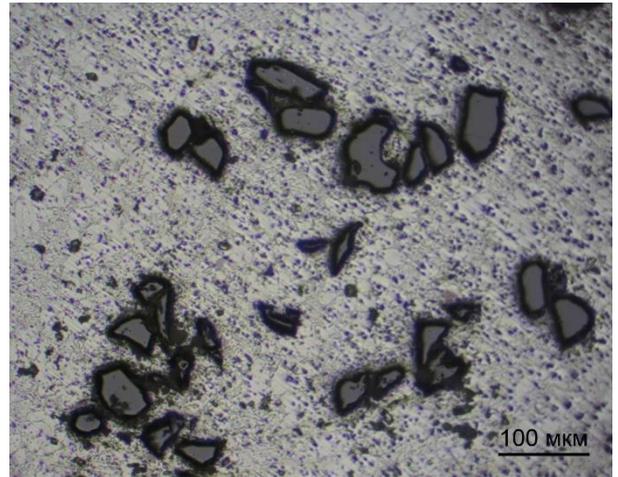
$$C = 670,4 - 0,460T.$$

Расчет равновесной концентрации кремния в жидком алюминии показывает, что для полного подавления образования фазы  $Al_4C_3$  вследствие взаимодействия SiC с матричным расплавом при температуре 850 °C требуется не менее 13,2 ат.% Si, или 13,67 мас.% Si. Вместе с тем экспериментальные данные свидетельствуют о химической стабильности композитов Al–SiC при указанной температуре даже в случае использования в качестве матрицы силуминов эвтектического состава, что, по-видимому, обусловлено кинетическими факторами. Таким образом, контроль степени межфазного взаимодействия армирующих частиц SiC с расплавом Al–Si при многократных переплавах литых алюмоматричных композитов может достигаться как ограничением температуры переплава и продолжительности контакта частиц с матричным расплавом, так и использованием в качестве матрицы силуминов с повышенным содержанием кремния, допускающим более широкие температурные диапазоны жидкофазной переработки без риска существенной деградации армирующей фазы.

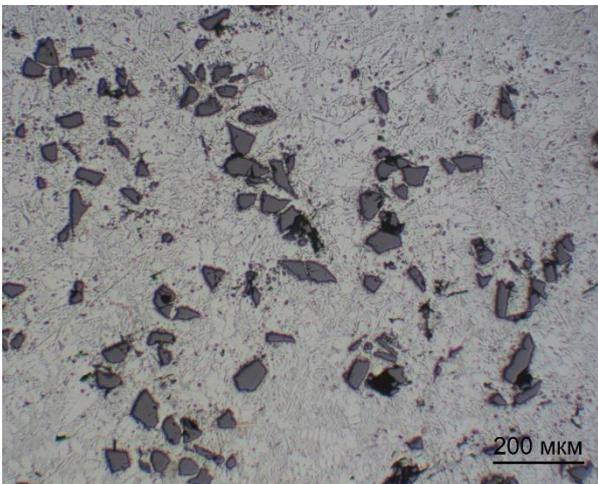
На рисунке 87 показаны снимки микроструктуры алюмоматричных композитов АК12 + 10 об.%  $B_4C$  в литом состоянии на различных итерациях переплавок. На первой итерации (рисунок 87, а, б) структура представлена литой матрицей, характеризующейся дендритами  $\alpha$ -твердого раствора на основе алюминия и эвтектикой (Al+Si), а также распределенными в ней частицами карбида бора. Отсутствие пустот и пор на межфазных границах «матрица-частица» свидетельствует о достаточно хорошей смачиваемости армирующей фазы расплавом. Вместе с тем, наблюдаются локальные скопления частиц, причем распределение таких скоплений по сечению слитка является достаточно равномерным. При последующих переплавах происходит распад данных скоплений с распределением изолированных включений частиц по структуре материала.



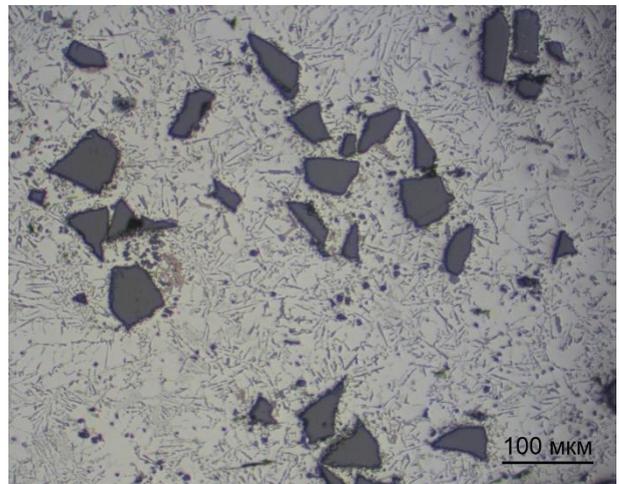
а)



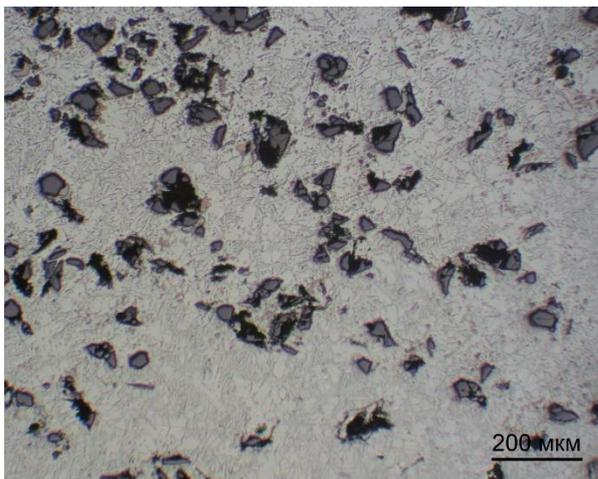
б)



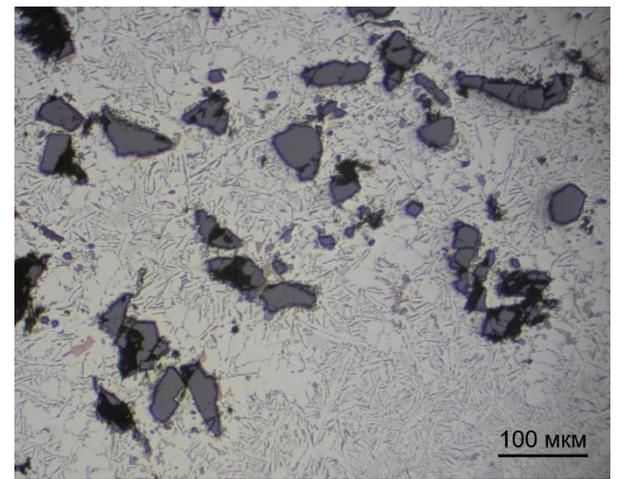
в)



г)



д)



е)

Рисунок 87 – Микроструктура алюмоматричного композита АК12+10 об.% В<sub>4</sub>С на первой (а, б), второй (в, г) и третьей (д, е) итерациях переплава

Следует отметить, что даже при достижении идеально равномерного распределения армирующих частиц в композиционной суспензии последующие процессы роста дендритов при кристаллизации матричного сплава могут приводить к образованию кластеризованных зон и областей, свободных от частиц. При переплавах и повторном затвердевании слитка происходят процессы перераспределения армирующих частиц в объеме материала. В целом можно констатировать, что равномерность распределения частиц несколько улучшается при переплавах. Вместе с тем, на второй итерации переплава (рисунок 87, в, г) на поверхности частиц  $V_4C$  появляются мелкие изолированные кристаллы и в отдельных случаях сплошные слои новой фазы. При третьем переплаве (рисунок 87, д, е) происходит размывание внешних очертаний частиц и дальнейшее образование новых фаз, а также фрагментация частиц, видимо, происходящая за счет циклических термических нагрузок при переплавах и затвердеваниях. Кроме того, существенно возрастает доля пористости в литой структуре композита. Гистограммы распределения армирующих частиц по размерам (рисунок 88) демонстрируют увеличение общего числа частиц мелкой фракции на третьей итерации переплава.

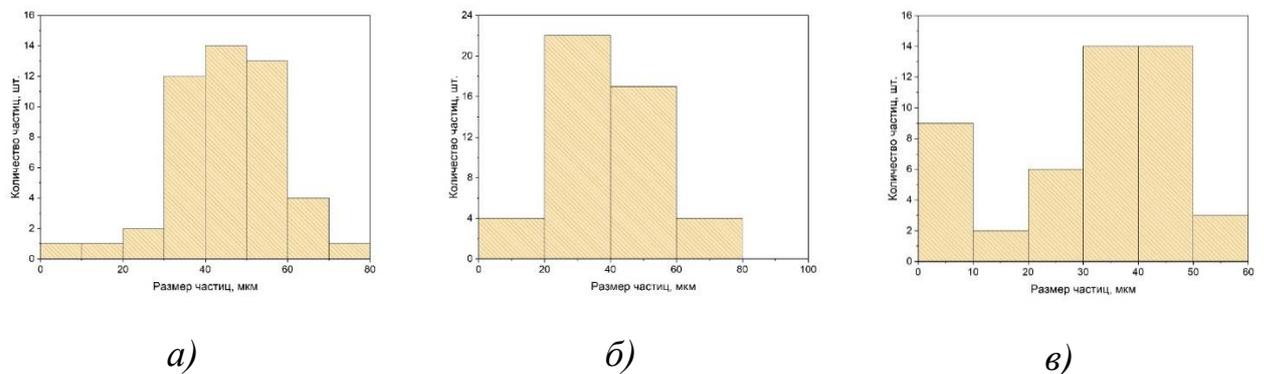


Рисунок 88 – Распределение армирующих частиц по размерам в структуре алюмоматричного композита АК12+10 об.%  $V_4C$  на первой (а), второй (б) и третьей (в) итерациях переплава

Количественные параметры микроструктуры алюмоматричных композитов АК12оч + 10 об.%  $V_4C$ , подвергнутых переплавам, приведены в таблице 19.

Таблица 19 – Количественные параметры микроструктуры алюмоматричных композитов АК12оч + 10 об.% В<sub>4</sub>С, подвергнутых переплавам

Итерация переплава	Площадь, занимаемая частицами, %	Средний размер частиц, мкм	Степень равномерности распределения
Первый переплав	10,014 ± 0,285	63,8164 ± 1,5038	0,8233 ± 0,029
Второй переплав	10,308 ± 0,253	60,3985 ± 0,8611	0,5102 ± 0,034
Третий переплав	10,442 ± 0,371	56,1411 ± 1,2394	0,4989 ± 0,021

Для изучения состояния межфазной границы «матрица-частица» проведена растровая электронная микроскопия рециклированных композиционных материалов. На рисунке 89 приведено типичное РЭМ-изображение армирующей частицы В<sub>4</sub>С в матричном сплаве после третьей итерации переплава. Визуальный анализ изображения показывает наличие размытых контуров частицы В<sub>4</sub>С, свидетельствующих о возможном протекании процессов растворения и химических реакций между матричным материалом и армирующей частицей. Также показан концентрационный профиль элементов Al, В и С по длине линии, нанесенной на РЭМ-изображении. Представленные данные подтверждают образование межфазного слоя толщиной несколько микрометров, для которого характерно наличие как Al, так и В и С.

Кроме того, на рисунке 89 приведены количественные данные изменения химического состава в точках Sp1 и Sp2, указанных на РЭМ-изображении, полученные с помощью энергодисперсионной рентгенофлуоресцентной спектроскопии. Можно отметить значительное изменение содержания В и Al на дистанции 2-3 мкм при малоизменяющейся концентрации С. Так, содержание алюминия увеличивается с 13,7 ат.% до 36,2 ат.% при уменьшении содержания бора с 58,1 ат.% до 36,7 ат.%. Для более точной идентификации формируемой фазы с учетом сравнительно малых размеров интерфейсного слоя на локальной частице проводили сравнение полученных данных с результатами рентгенофазового анализа.

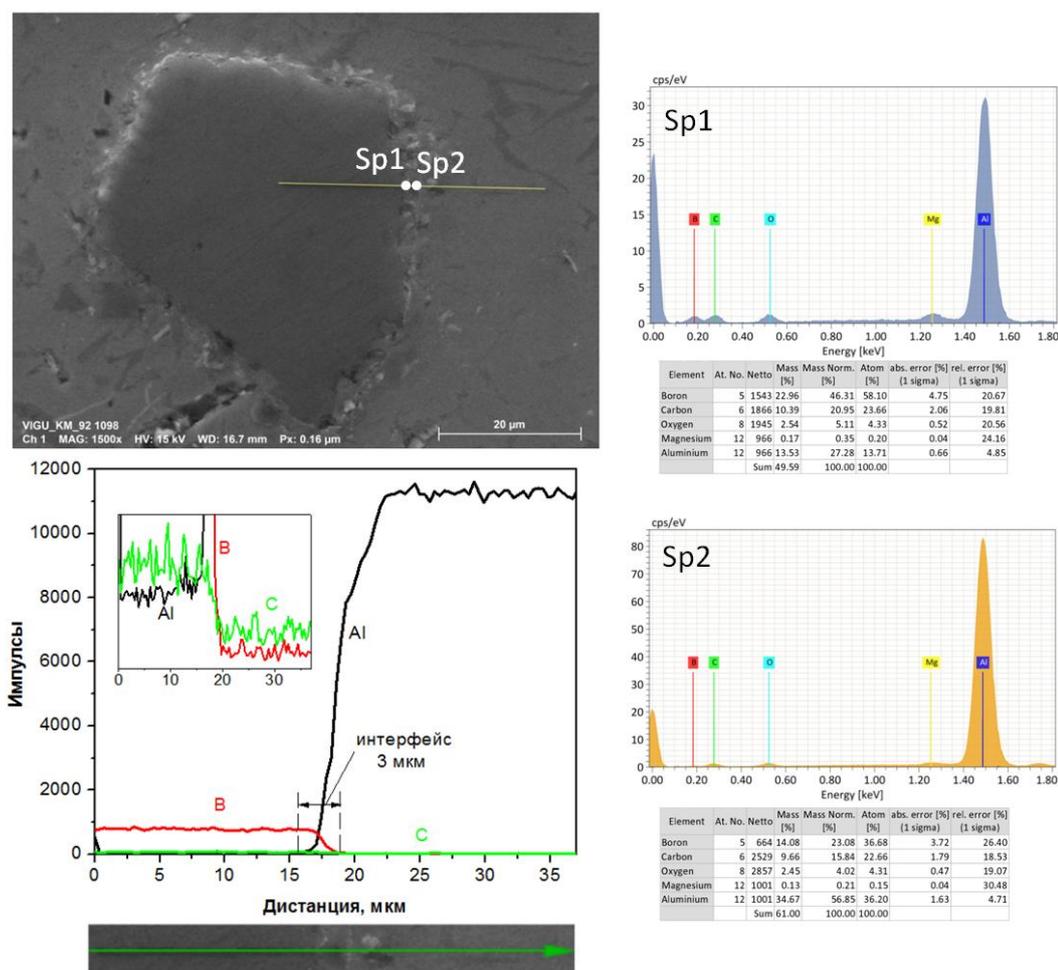


Рисунок 89 – РЭМ-изображение армирующей частицы  $V_4C$  в матричном сплаве, концентрационный профиль Al, B и C на границе «матрица-частица», данные ЭДС межфазного слоя

На рисунке 90 приведены данные рентгеновской дифрактометрии матричного сплава АК12оч, армирующих частиц  $V_4C$  и композиционного материала АК12оч + 10 об.%  $V_4C$ , подвергнутого переплавам. Для матричного сплава АК12оч характерно наличие ярко выраженных пиков брэгговской дифракции, соответствующих алюминиевому  $\alpha$ -твердому раствору и свободному кремнию. Для армирующих частиц в исходном состоянии фиксировали фазу  $V_4C$  и реплики углерода (графита), доля которого, по результатам количественного анализа, не превышала 3,5%.

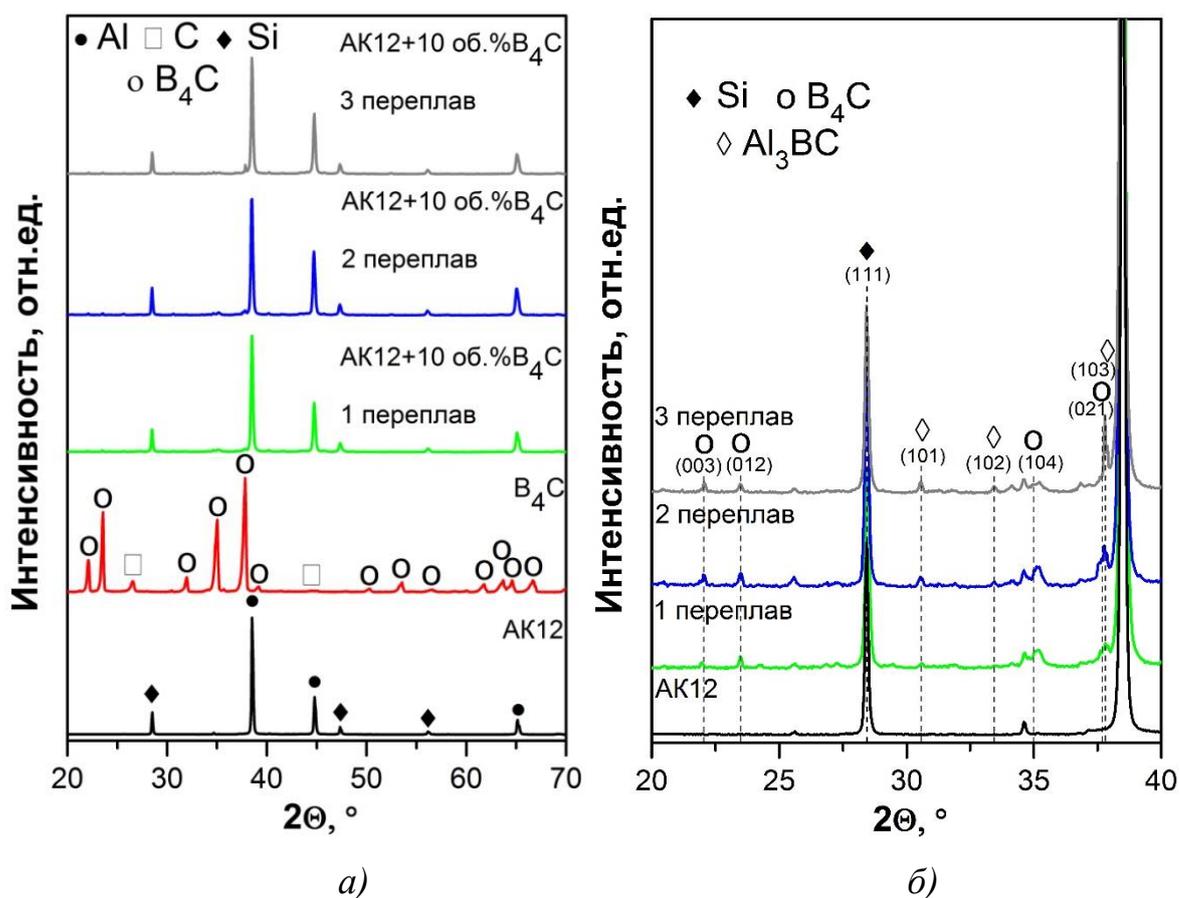


Рисунок 90 – Данные рентгеновской дифрактометрии исходного сплава АК12оч, армирующих микрочастиц  $B_4C$  и алюмоматричного композита АК12оч + 10 об.%  $B_4C$ , подвергнутого перепадам (а); увеличенные фрагменты дифрактограмм в диапазоне  $2\theta$  20-40° для исходного сплава АК12оч и алюмоматричного композита АК12оч + 10 об.%  $B_4C$ , подвергнутого перепадам (б)

Более интересными являются данные для литых композиционных материалов АК12оч + 10 об.%  $B_4C$  (см. рисунок 90). Так, например, для композита, подвергнутого однократному перепаду, кроме фаз, характерных для матричного материала и армирующих частиц, фиксировали малоинтенсивные пики (следы) *in situ* фазы  $Al_3BC$ . Судя по малой интенсивности пиков, доля данной фазы невелика, что согласуется с данными РЭМ наблюдений и ЭДС анализа. Нужно отметить, что с увеличением числа перепадов интенсивность пиков данной фазы несколько увеличивается, что хорошо заметно по появлению отчетливых (101) и (102) реплик  $Al_3BC$ , начиная со второго перепада, а также появлению интенсивного

(103) пика  $Al_3BC$  на  $37,85^\circ$ . Кроме пиков фазы  $Al_3BC$ , можно наблюдать малоинтенсивные пики на  $\sim 34,2$  и  $\sim 36,9^\circ$ , не поддающиеся однозначной интерпретации. Предположительно, они принадлежат нестехиометрическим соединениям алюминия, бора и углерода (возможно, с кремнием). Таким образом, судя по данным ЭДС и РФА, можно утверждать, что в ходе многократных переплавов на границах  $Al-B_4C$  образуются продукты межфазного взаимодействия, представляющие собой тройное соединение  $Al_3BC$ . При этом увеличение числа переплавов ведет к росту объемной доли вещества межфазного слоя.

Следует отметить, что бориды алюминия различной стехиометрии прогнозируются в системах  $Al-B-C$  и  $Al-Si-B-C$  по результатам термодинамического моделирования, однако не идентифицируются на полученных дифрактограммах (вероятно, вследствие их малого количества). Аналогичная ситуация наблюдается и с фазами  $Al_4C_3$ ,  $Al_8C_7Si$  и  $Al_4C_4Si$ . Судя по микроструктурам, продукт реакции в виде фазы  $Al_3BC$  выделяется как в форме изолированных кристаллов, так и в форме сплошного слоя, при этом возможно формирование диффузионного барьера, замедляющего дальнейшую деградацию частиц  $B_4C$ . Предположительно, контролируемое образование фазы  $Al_3BC$  на межфазных границах в ограниченных количествах может быть полезным с позиций повышения прочности адгезионной связи, способствуя переходу от чисто механической связи частиц с матрицей к химической связи. Вместе с тем, интенсивное взаимодействие карбида бора с алюминиевым расплавом при некорректном выборе температурно-временных параметров жидкофазной переработки будет приводить к снижению содержания исходной армирующей фазы в композите.

Размеры включений фазы  $Al_3BC$ , определенные как усредненное значение диаметра Ферета по различным участкам шлифов из разных частей слитка, на второй и третьей итерациях переплава имеют очень близкие значения, составляя  $7,04 \pm 0,08$  мкм и  $6,83 \pm 0,13$  мкм, соответственно. Вместе с тем, доля площади поверхности, занимаемая фазой  $Al_3BC$ , существенно увеличивается при повторных переплавах. В частности, на второй итерации переплава фаза  $Al_3BC$  занимает

в среднем  $3,26 \pm 0,23$  % площади шлифа, в то время как на третьей итерации занимаемая ей доля площади увеличивается до  $7,35 \pm 0,67$  %.

Очевидно, что повышение доли фазы  $Al_3BC$  является следствием интенсификации межфазных реакций на границах раздела. Поскольку металломатричные композиты с термодинамической точки зрения представляют собой неравновесные системы, на межфазных границах «матрица – частица» возникает градиент химического потенциала. Как следствие, при благоприятных кинетических условиях активизируются диффузионные процессы и химическое взаимодействие между компонентами. Предполагая диффузионно-контролируемый рост в приближении бесконечной диффузии через плоскую границу раздела, можно записать [434]:

$$x^2 = Dt \quad (39)$$

где  $x$  – толщина реакционной зоны,  $D$  – коэффициент диффузии,  $t$  – время.

Согласно выражению (39), количество продуктов взаимодействия на межфазной границе в системе  $Al-B_4C$  будет возрастать с увеличением продолжительности выдержки. Следовательно, объемная доля образовавшихся фаз  $Al_3BC$  будет зависеть от длительности контакта карбида бора с жидким алюминием до момента его кристаллизации. Таким образом, за счет расходования металлической фазы на образование  $Al_3BC$  будет увеличиваться эффективная объемная доля керамической армирующей фазы.

Температурная зависимость коэффициента диффузии в общем случае может быть описана уравнением Аррениуса:

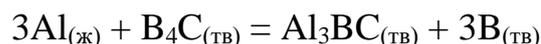
$$D = D_0 e^{-\frac{Q}{RT}} \quad (40)$$

где  $D_0$  – постоянная,  $Q$  – энергия активации диффузии. Следовательно, повышение температуры сопровождается увеличением коэффициента диффузии. Это интенсифицирует реакцию между  $B_4C$  и  $Al$ , что приводит к дальнейшему снижению объемной доли  $B_4C$  и увеличению доли фазы  $Al_3BC$ .

Вопрос о механизме образования фазы  $Al_3BC$  при жидкофазном получении алюмоматричных композитов системы  $Al-B_4C$  в настоящее время остается дис-

кусионным. В частности, было показано, что реакция между алюминием и карбидом бора может приводить к образованию различных фаз в зависимости от температуры взаимодействия [435]. Поскольку наиболее значимым фактом при рециклинге будет оставаться сохранение соединения  $B_4C$ , протекание таких реакций следует рассматривать как нежелательное явление. Вместе с тем, продукты на границах раздела компонентов в зависимости от их природы и структурно-морфологических характеристик могут увеличивать адгезионную связь частиц с алюминиевой матрицей, поэтому рациональным решением будет поддержание контролируемого межфазного взаимодействия лишь в той степени, в которой это необходимо для достижения прочной межфазной связи.

Сделано предположение [436], что реакция между  $B_4C$  и алюминием инициирует формирование фазы  $Al_3BC$  по следующей схеме:



Учитывая пренебрежимо малую растворимость бора в алюминии, избыточные атомы бора будут образовывать бориды при взаимодействии с алюминием по реакции



В обобщенном виде уравнение реакции будет выглядеть следующим образом:



Энтальпия образования  $Al_3BC$  имеет отрицательное значение (-0,584 эВ или -56,347 кДж/моль), что свидетельствует о термодинамической стабильности этой фазы [437]. Данных об энтропии образования  $Al_3BC$  в доступных источниках не обнаружено, поэтому в расчетах использовали известное термодинамическое положение об аддитивности энтропии. В этом приближении энтропия образования соединения  $Al_3BC$  принята равной 96,43 кДж/моль. Расчеты термодинамического равновесия для обобщенного уравнения реакции свидетельствуют о благоприятных условиях для ее протекания ( $\Delta G < 0$ ) в температурном диапазоне от 660 до 858 °С. В частности, при температуре 750 °С расчетное значение изменения свободной энергии Гиббса составляет -43,007 кДж/моль. Повышение температуры до

850 °C приводит к уменьшению абсолютного значения изменения  $\Delta G$  до -1,319 кДж/моль. Состояние термодинамического равновесия будет достигнуто при температуре 858 °C. При 900 °C изменение свободной энергии имеет положительное значение, равное 21,194 кДж/моль. Следовательно, при температурах выше 858 °C формирование  $Al_3BC$  будет происходить по другому механизму.

Экспериментально показано [438], что при температурах от 660 до 868 °C продуктами взаимодействия в системе Al- $B_4C$  являются  $Al_3BC$  и  $AlB_2$ . Это близко к результатам проведенных термодинамических расчетов. По-видимому, растворение карбида бора быстро насыщает алюминиевый расплав бором и углеродом в связи с крайне низкой их растворимостью в нем. Из пересыщенного расплава на поверхности частиц  $B_4C$  зарождается фаза  $Al_3BC$ , а на примесных подложках в объеме матричного расплава возможно зарождение кристаллов  $AlB_2$ . Дальнейший рост образовавшихся фаз продолжается по механизму растворения-осаждения за счет миграции атомов углерода и бора с поверхности  $B_4C$  путем жидкофазной диффузии с последующим образованием пересыщенных растворов в алюминии и осаждением на гранях кристаллов  $Al_3BC$ . Следует отметить, что борид алюминия  $AlB_2$ , существование которого в продуктах взаимодействия прогнозируется расчетным путем, не обнаруживается на структурах, полученных в условиях проведенных экспериментов по повторным перепадам. Одной из причин этого может быть более высокая скорость нуклеации фазы  $Al_3BC$  на поверхности частиц  $B_4C$ .

При температурах выше 868 °C (по расчетным данным, выше 858 °C) характер взаимодействия изменяется: в продуктах реакции остается  $Al_3BC$ , в то время как  $AlB_2$  заменяется тройной фазой  $Al_3B_{48}C_2$ . Очевидно, что при переходе к образованию обогащенной бором фазы  $Al_3B_{48}C_2$  расходование исходной фазы  $B_4C$  значительно увеличится, что приведет к быстрой деградации армирующих частиц. Таким образом, варьирование температурно-временных параметров жидкофазной переработки литых алюмоматричных композитов является одним из ключевых факторов управления межфазными реакциями для минимизации деградации армирующей фазы при одновременном обеспечении необходимого уровня адгезионных связей на границах раздела «матрица-частица» и равномерного рас-

пределения частиц в объеме расплава. Сокращение продолжительности высокотемпературного контакта армирующих частиц с матричным расплавом будет способствовать уменьшению объемной доли продуктов взаимодействия на межфазных границах. Наряду с этим, среди эффективных вариантов решения проблемы деградации частиц в процессах рециклинга алюмоматричных композитов следует выделить подбор и использование дополнительных легирующих элементов, меняющих состав межфазных слоев для формирования диффузионных барьеров, препятствующих химическому взаимодействию частиц с материалом матрицы.

Для уточнения механизма взаимодействия компонентов моноармированных и комплексно-армированных металломатричных композитов при многократных переплавах проводили исследования образцов методом дифференциально-сканирующей калориметрии с привлечением ресурсной базы ИОНХ РАН. Измерения проводили на установке DSC 404 F1 Pegasus (Netzsch-Gerätebau GmbH), анализ кривых нагрева/охлаждения осуществляли с помощью программного обеспечения Netzsh Proteus-Thermal Analysis V.8.03 без применения сглаживания кривых при анализе сигнала. Измерения проводили в динамических условиях, при которых камеры образцов и нагреватель печи продувались сухим газообразным аргоном высокой чистоты (марка 5.5), по следующему циклу: термостатирование при 40°C, вакуумирование и заполнение печи аргоном, нагрев до 950°C и последующее охлаждение до 40°C со скоростью 10 К/мин (расход защитного газа 20 мл/мин, несущего 50 мл/мин). Частота измерения сигнала составляла 600 точек/мин.

При нагревании-охлаждении образца АК12оч + 10 об.% В<sub>4</sub>С (первая итерация переплава) на кривых ДСК обнаружены явно выраженные эффекты плавления-кристаллизации, описываемые одиночными эндо- и экзотермическим эффектом (рисунок 91). На кривой первой производной кривой нагревания (dДСК) обнаружено три пика, т.е. кривая нагревания имеет многосоставную форму, но изломы на ней ничтожно малы и не фиксируются "чистым" сигналом ДСК. Это может подтверждать протекание фазовых превращений в материале в данном температурном интервале.

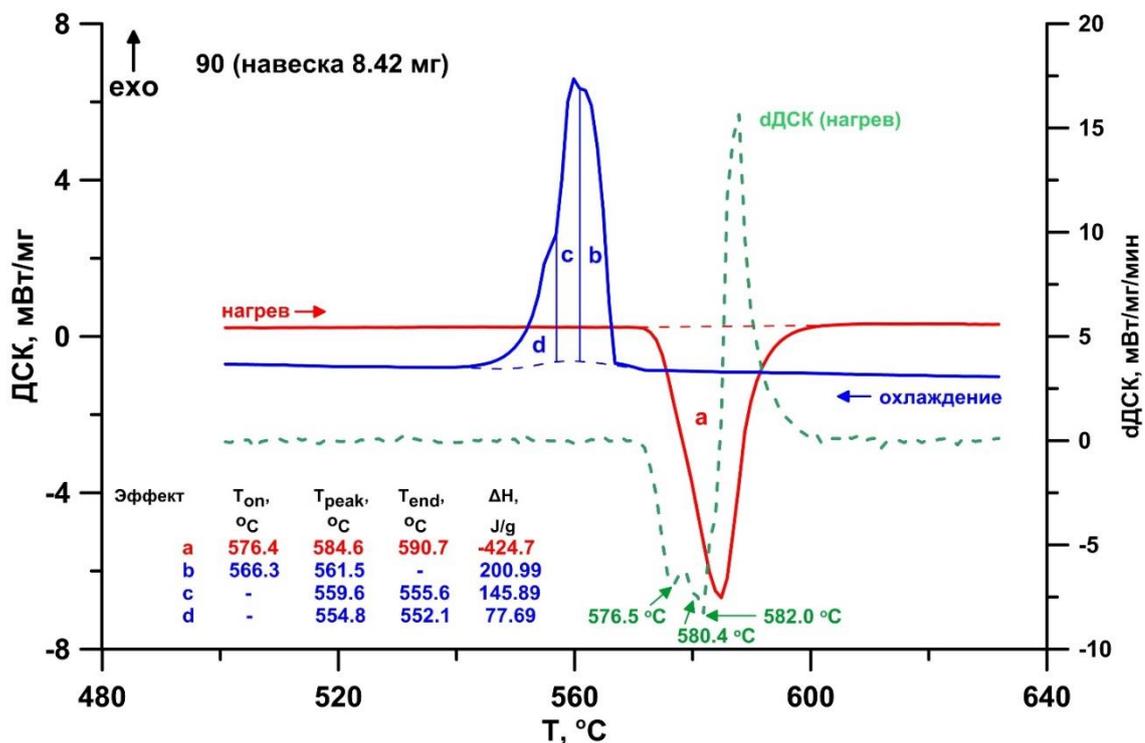


Рисунок 91 – Результаты дифференциально-сканирующей калориметрии композиционного материала АК12оч + 10 об.% В<sub>4</sub>С (первая итерация переплава), увеличенный фрагмент кривых ДСК в интервале 480-640 °С

Изменение энтальпии при плавлении образца, полученного на первой итерации переплава, составило -424,7 Дж/г, на второй итерации -386,43 Дж/г. Характер кривых ДСК образца композиционного материала на третьей итерации переплава существенно отличается от кривых, полученных для образцов от первой и второй итераций. В этом случае при нагревании-охлаждении на кривых ДСК наблюдаются эндо- и экзотермические эффекты, имеющие сдвоенный характер. При масштабировании до интервала 520-610 °С кривая нагревания визуально более четко разделяется на два последовательных эндотермических эффекта с общей величиной -350,757 Дж/г. Ярво выраженный ступенчатый характер тепловых эффектов на кривых нагрева и охлаждения образца АК12оч + 10 об.% В<sub>4</sub>С после третьей итерации переплава может быть связан с изменением характера взаимодействия карбида бора с алюминиево-кремниевым расплавом по мере увеличения итерации переплава. Формирование отдельных кристаллов и сплошных слоев фа-

зы  $Al_3BC$  при повторных переплавах композитов АК12оч + 10 об.%  $B_4C$  было отмечено ранее. В частности, присутствие соединения  $Al_3BC$  на межфазных границах  $Al/B_4C$  отмечено уже на второй итерации переplava; для образцов на третьей итерации переplava отмечено значительное увеличение площади поверхности шлифа, занимаемой фазой  $Al_3BC$ . С другой стороны, уменьшение суммарного теплового эффекта с увеличением итерации переplava может свидетельствовать об общем снижении интенсивности взаимодействия карбида бора с алюминиевым расплавом, по-видимому, за счет сокращения площади непосредственного контакта компонентов вследствие формирования промежуточных слоев фазы  $Al_3BC$  на межфазных границах раздела.

Для образцов композитов гибридного состава АК12оч + 5 масс.%Ti + 10 об.%  $B_4C(SiC)$  на кривых ДСК нагревания и охлаждения отмечены две серии тепловых эффектов: в интервалах 520-620 °C (I) и 800-900 °C (II). Наличие небольших, слабо выраженных тепловых эффектов, присутствующих при более высоких температурах, чем основной эффект, отвечающий за процессы плавления-кристаллизации, может свидетельствовать о протекании химического взаимодействия между титансодержащими фазовыми составляющими и экзогенными керамическими частицами (в том числе с образованием таких соединений, как  $Ti_3SiC_2$  и  $Al_2Ti_4C_2$  согласно данным рентгеноструктурных исследований).

Проведена оценка изменения свойств композиционных материалов после переplавов. Так, плотность АК12оч+10 об.%  $B_4C$  уменьшается в среднем с 2,60459 г/см<sup>3</sup> до 2,59778 на втором и 2,53718 на третьем переplаве, Электропроводность (ВЭ-НЦ27, по ГОСТ 27333) снижается с увеличением итерации переplava (в среднем с 16,5 МСм/м на первой итерации до 15,8 и 14,2 МСм/м на второй и третьей, соответственно), что может быть обусловлено повышением доли микропористости при переplаве композитов с карбидом бора. Механические свойства (твердость, прочность на сжатие) существенно увеличиваются на второй итерации переplava, при последующем переplаве оставаясь практически на том же уровне, что связывается в первую очередь с ранее установленным фактом перераспределения армирующих частиц. В частности, твердость образцов возраста-

ет с  $39,35 \pm 3,2$  до  $43,36 \pm 3,9$  и  $44,65 \pm 3,3$  HRB, предел прочности на сжатие с  $523 \pm 19,8$  до  $588 \pm 11,2$  и  $605 \pm 13,7$  МПа (на первой, второй и третьей итерациях, соответственно).

При сопоставительных трибологических испытаниях в условиях сухого трения (схема pin-on-disc) было показано, что армирование алюминиевого сплава АК12оч частицами  $B_4C$  (75-63 мкм) ведет к снижению коэффициента трения и величины массового износа образцов (рисунок 92) [439]. Так, например, коэффициент трения снижается с  $\sim 0,51$  до  $\sim 0,37$ . Величина массового износа изменяется более существенно. Если для матричного сплава средняя величина массового износа в указанных условиях испытаний составляла 14,8 г, то для композиционных материалов не превышала 2,5 г. Следует также отметить уменьшение дисперсии результатов с ростом числа переплава композитов. Это свидетельствует об улучшении однородности свойств композитов с увеличением числа переплавов и может быть объяснено улучшением равномерности распределения армирующих частиц в матрице.

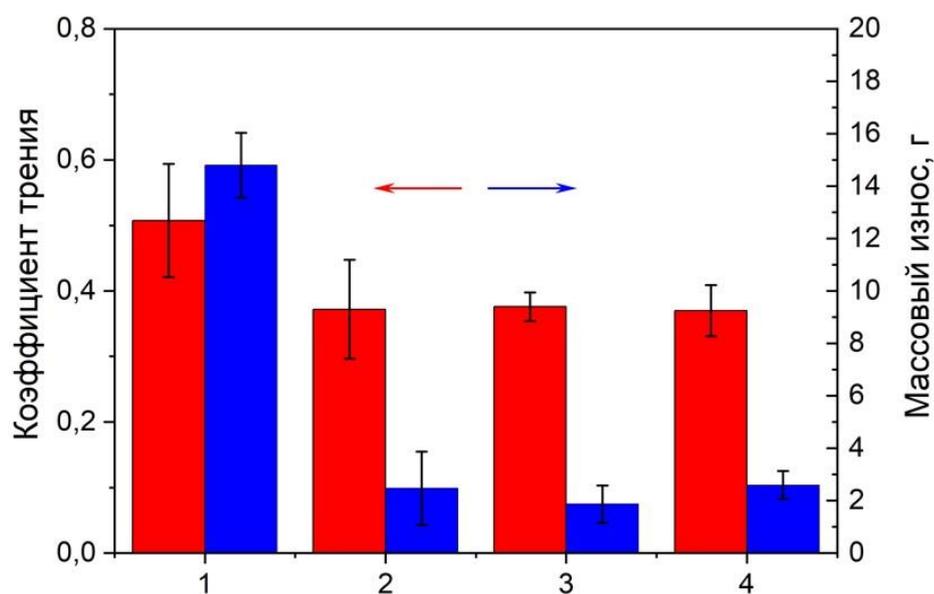
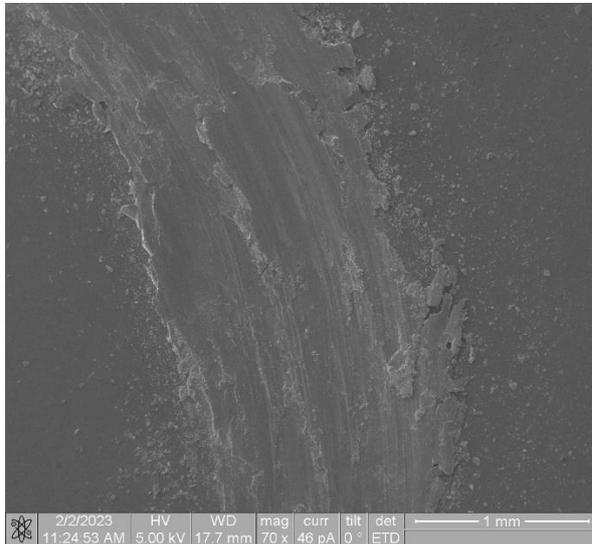
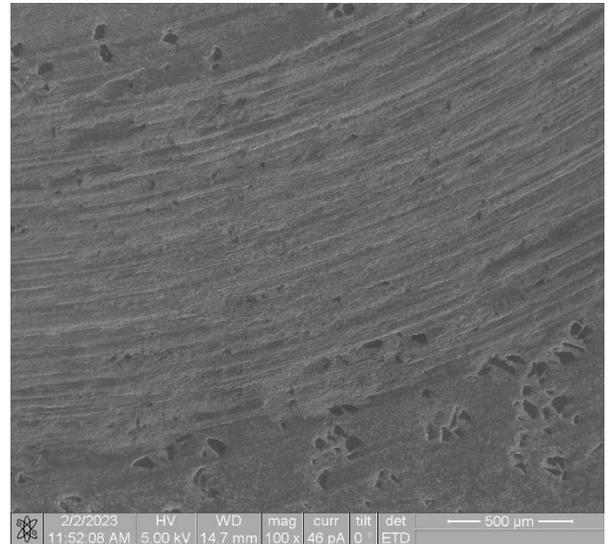


Рисунок 92 – Изменение коэффициента трения и массового износа образцов:  
 1 – матричный сплав АК12оч; 2 – композит, первый переплав; 3 – композит, второй переплав; 4 – композит, третий переплав

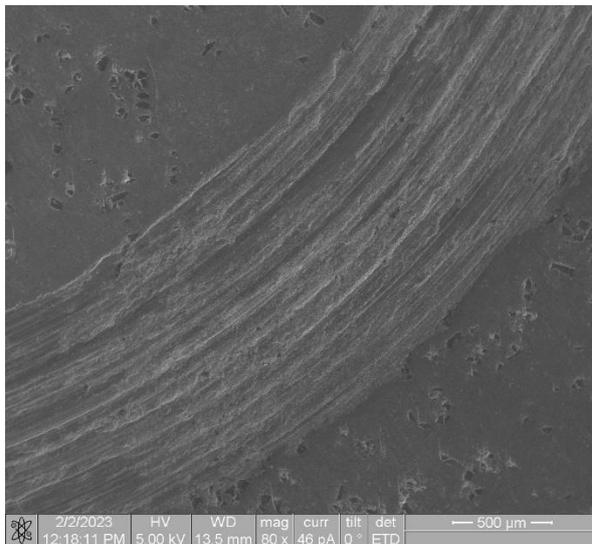
Изучение треков износа исследуемых образцов позволило выявить механизмы изнашивания. На рисунке 93(а) приведены СЭМ-изображения поверхности износа матричного сплава АК12оч.



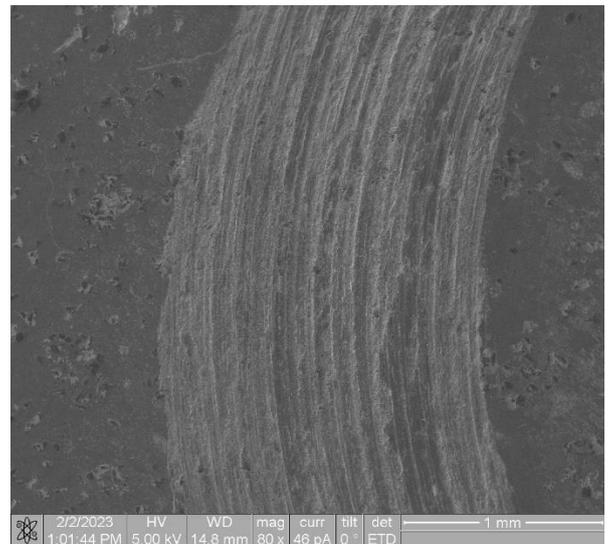
а



б



в



г

Рисунок 93 – СЭМ-изображения треков изнашивания матричного сплава АК12 (а) и КМ АК12оч + 10 об.%  $V_4C$  (б-г) после испытаний на сухое трение в паре со сталью

Из представленных СЭМ-изображений видно, что разрушение поверхности происходит путём деформирования и отделения частиц размягчённого материала

матричного сплава, что характерно для сухого трения пары «алюминий-сталь». Износ в данном случае характеризовался локальным адгезионным схватыванием контактирующих поверхностей с последующим когезионным разрушением зон контакта и отделением частиц размером 50-500 мкм. Также можно отметить микроцарапины на поверхности трения, что свидетельствует о протекании процессов микрорезания в зоне контакта. При этом в роли абразива, по всей видимости, выступают окисленные в условиях трения частицы матричного алюминиевого сплава.

Иную картину наблюдали для композиционных сплавов (см. рисунок 93, б-г). СЭМ-изображения треков износа композиционных материалов после переплавов не показали качественных отличий. Однако, при сопоставлении изображений с данными микроскопии матричного сплава (см. рисунок 93, а) отмечены существенные отличия. Например, для композиционных образцов более ярко выражены микроцарапины, соответствующие микроабразивному износу. Кроме того, в этом случае области адгезионно-когезионного разрушения имеют меньшие размеры, которые ограничены присутствием армирующих частиц.

Ранее было показано, что наряду с улучшением равномерности распределения частиц при переплавах в результате взаимодействия с алюминиевым расплавом может происходить частичная деградация частиц карбида бора с образованием фазы  $Al_3BC$  на границах раздела «матрица-частица» [440]. Многократные переплавы приводят к фрагментации частиц  $B_4C$  вследствие циклических термических нагрузок, а также к увеличению доли пористости в литой структуре композита. Указанные особенности изменения структурно-фазового состава композитов при переплавах могут оказывать непосредственное влияние на уровень трибологических свойств, что объясняет некоторое увеличение массового износа на третьей итерации переплава.

Качественно схожий характер изменения физико-механических и трибологических свойств наблюдали для композитов, содержащих экзогенные частицы карбида кремния. В частности, отмечено увеличение усредненных значений плот-

ности материала с 2,56975 до 2,57886 и 2,62385 г/см<sup>3</sup> после второго и третьего переплавов, видимо, за счет пропитки или распада присутствовавших конгломератов частиц, в которых наблюдались локальные пустоты. При этом электропроводность незначительно уменьшается в среднем с 13,5 до 13,1 и 12,9 МСм/м. С увеличением итерации переплава твердость увеличивается с 34,5±2 до 39,3±1,6 и 41,8±1,9 HRB, предел прочности на сжатие изменяется с 455±15,7 до 546±9,4 и 571±12,8 МПа. Усредненные значения коэффициента трения составили 0,373; 0,352 и 0,365 при значениях массового износа 2,652; 2,294 и 2,328 для первой, второй и третьей итераций переплава композиционных материалов.

При переплавах металломатричных композитов, содержащих одновременно керамические и интерметаллидные армирующие фазы (системы Al-Ti-SiC, Al-Ti-B<sub>4</sub>C) было установлено, что многократные переплавы не оказывают для них существенного влияния на характер распределения частиц в структуре слитков. По-видимому, перераспределение частиц не происходит вследствие высокой вязкости композиционных суспензий, вызванной высокими значениями эффективной объемной доли гибридного армирования. Фазовый анализ литых композиционных материалов АК12 + 5 масс.% Ti + 10 об.% SiC показывает наличие фаз матричного сплава и армирующих частиц. Кроме того, на дифрактограммах в районе 39,58 и 42,55 фиксировали (104) и (105) пики Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> фазы. При этом интенсивность данных пиков с увеличением числа переплавов несколько уменьшалась. То же относится и (0021) пику SiC на 35,45°. Следует также отметить наличие малоинтенсивных реплик, которые можно интерпретировать следы двойных нестехиометрических соединений Al-Ti. Для композита АК12 + 5 масс.% Ti + 10 об.% B<sub>4</sub>C, подвергнутого однократному переплаву, кроме фаз характерных для матричного материала и фазы армирующих частиц, фиксировали (009) пик Al<sub>8</sub>SiC<sub>7</sub> фазы на 42,25°. Кроме того, были обнаружены следы Ti<sub>2</sub>B<sub>5</sub> фазы на ~48,1° и пики, соответствующие Al<sub>2</sub>Ti<sub>4</sub>C<sub>2</sub> фазе. Причем, если после первого переплава наблюдали только малоинтенсивный (103) пик Al<sub>2</sub>Ti<sub>4</sub>C<sub>2</sub> фазы в районе 39,54°, то начиная со второго переплава фиксировали и следы (101) пика Al<sub>2</sub>Ti<sub>4</sub>C<sub>2</sub> на 34,67°. Последнее свидетельствует об увеличении доли Al<sub>2</sub>Ti<sub>4</sub>C<sub>2</sub> фазы с ростом числа переплавов.

Также следует отметить, после второго переплава в значительной мере снижается интенсивность главного В<sub>4</sub>С пика в районе 37,8°. Это можно объяснить повышением однородности распределения армирующих частиц с увеличением числа переплавов. И наконец, фиксировали следы двойных нестехиометрических соединений AlTi, например Al<sub>0.64</sub>Ti<sub>0.36</sub> и Al<sub>1+x</sub>Ti<sub>1-x</sub> фазы.

Следует отметить, что эндогенно-армированные композиционные материалы обладают большей способностью к рециклингу методом переплава в сравнении с экзогенно-армированными и комплексно-армированными. В особенности это касается композитов с эндогенными фазами кристаллизационного происхождения (Al-Mg<sub>2</sub>Si), переплавы которых не сопровождались заметными структурно-морфологическими изменениями армирующих компонентов.

### **6.3. Технологические рекомендации по переработке отходов производства отливок из композиционных материалов**

Исследования по установлению влияния температуры перегрева расплава и времени выдержки на свойства и характеристики рециклируемых композиционных материалов проводили с использованием методов математического планирования эксперимента. Полученные данные обрабатывали в программном пакете Minitab. При варьировании температуры перегрева (от 800 до 900 °С) выбраны значения, как правило, являющиеся экстремальными в процессах жидкофазного получения металломатричных композитов на основе алюминиевых сплавов; время выдержки задавали на уровнях 5 и 35 мин. В каждом случае были построены поверхности отклика и контурные графики. На рисунке 94 показано влияние температуры перегрева расплава и времени выдержки на изменение свойств при переплаве композиционного материала АК12оч+10 об.% SiC.

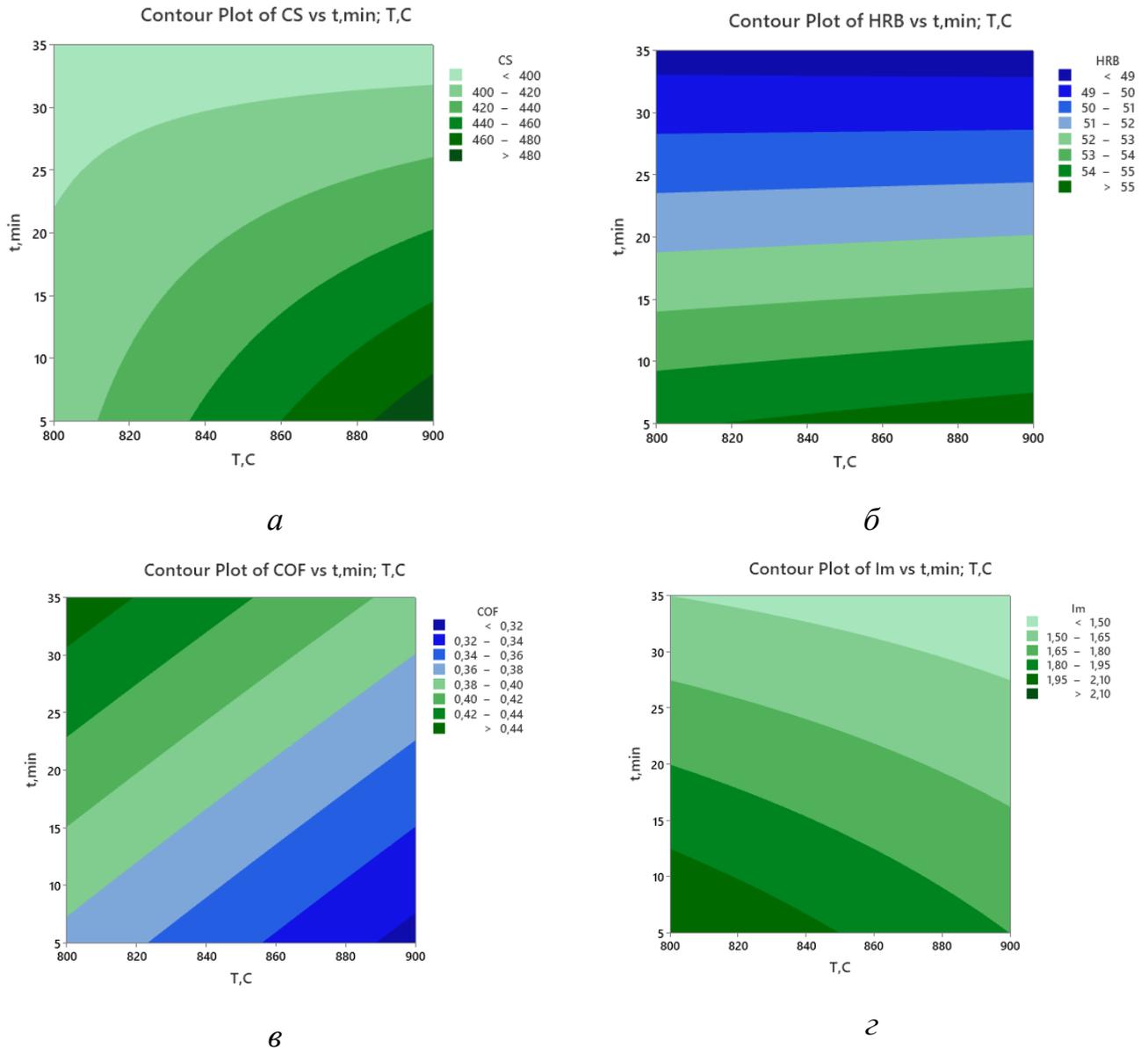


Рисунок 94 – Влияние температуры перегрева расплава и времени выдержки на изменение свойств АК12оч+10 об.% SiC при переплаве: а) твердость HRB; б) предел прочности на сжатие, МПа; в) коэффициент трения; г) массовый износ, г

Анализ полученных результатов показывает, что преобладающим фактором изменения физико-механических и эксплуатационных свойств литых металло-матричных композитов при рециклинге методом переплава является продолжительность выдержки расплава. Так, для композита АК12оч+10 об.% SiC отмечено снижение твердости HRB на 15-20% при увеличении времени выдержки расплава до 35 мин, при этом повышение температуры расплава до 900 °C практически не отразилось на значениях твердости материала. Для прочности на сжатие (WDW-

100E) зафиксирован нелинейный характер изменения с ростом температуры и времени выдержки, при этом на контурных графиках отмечено падение значений ниже 400 МПа при увеличении времени выдержки до 25...35 мин. Коэффициент сухого трения (CSM Tribometer, шарик-диск, 10 Н при 0,2 м/с на 300 м) возрастает с 0,36...0,38 при 800 °С и 5 мин до значений более 0,44 при выдержке 35 мин. Массовый износ несколько снижается с 1,9...2,1 г до значений менее 1,5 г при увеличении температуры до 900 °С и времени выдержки до 35 мин, что предположительно может быть связано с увеличением содержания оксидов в литых образцах. Аналогичный характер изменения свойств в близких диапазонах значений был отмечен для композитов, армированных частицами карбида бора, что позволяет рекомендовать для максимального сохранения уровня механических и эксплуатационных свойств после рециклинга сокращение продолжительности жидкофазного контакта компонентов композиции при повышенных температурах, что будет способствовать ограничению межфазных реакций армирующих частиц с материалом матрицы. Судя по полученным данным, в общем случае продолжительность выдержки до 15 мин не отражается критически на изменении механических свойств металломатричных композитов при переплаве.

В целом, полученные результаты показывают, что при переплавах алюмоматричных композитов может происходить интенсивное межфазное взаимодействие армирующих частиц с материалом матрицы. Для снижения интенсивности взаимодействия может быть целесообразным использовать переплавы с низким перегревом расплава. Контролируя температуру расплава при переплавах, возможно избежать или по меньшей мере снизить нежелательную деградацию армирующей фазы. Сокращение времени жидкофазного контакта при повышенных температурах позволит в значительной степени ограничить реакции межфазного взаимодействия алюминия с экзогенной фазой. В связи с этим при жидкофазной переработке предпочтительно проводить переплавы композитов с минимальным перегревом над точкой ликвидус (с учетом возможного влияния армирования на смещение точек ликвидус и солидус матричного сплава).

Кроме того, для компенсации потерь армирующей фазы при переплавах может быть введено дополнительное количество порошкообразных частиц путем замешивания импеллером по соответствующим режимам при условии, что оно будет завершено за относительно короткое время. Однако следует учитывать, что многократное переплавление данного композита в сочетании с интенсивным механическим перемешиванием может привести к сильной фрагментации частиц. Таким образом, при рециклинге алюмоматричных композитов необходим поиск компромиссных решений: с одной стороны, время и температура процесса для обеспечения успешного процесса рециклинга и достижения равномерного распределения частиц должны быть увеличены; с другой стороны, к примеру, карбид бора достаточно сильно реагирует с алюминиевым расплавом, при этом с увеличением общей продолжительности высокотемпературного жидкофазного контакта с матрицей увеличивается количество продуктов взаимодействия, которые, помимо прочего, будут увеличивать вязкость композиции и снижать жидкотекучесть композиционного расплава. В этой связи необходимо подбирать такие технологические условия металлургической переработки алюмоматричных композитов, которые будут обеспечивать максимальную степень сохранения заданных структурно-морфологических параметров и, как следствие, требуемый уровень механических и эксплуатационных свойств.

#### **6.4. Выводы**

1. Приведена общая характеристика различных видов отходов производства литейной продукции из металломатричных композитов и разработана классификация способов их рециклинга. Обозначены рациональные подходы к переработке бракованных отливок и фрагментов литниковых систем, шлаков, стружки от механической обработки отливок и слитков из композиционных материалов на основе алюминиевых сплавов.
2. Изучены закономерности влияния многократных переплавок на структурно-морфологические характеристики литых металломатричных композитов с

экзогенным и комплексным армированием (долевое содержание, дисперсность, распределение армирующей фазы, состояние межфазных границ и др.). Показано влияние компонентного состава композиционного материала на поведение армирующих частиц при рециклинге методом переплава.

3. Сформированы рекомендации по технологическим параметрам переработки отходов литых композиционных материалов методом переплава. Показано, что преобладающим фактором изменения физико-механических и эксплуатационных свойств литых металломатричных композитов при рециклинге методом переплава является продолжительность выдержки расплава.

## **ГЛАВА 7 Промышленная апробация и внедрение литых комплексно-армированных композиционных материалов**

### **7.1. Сведения о практическом использовании полученных научных результатов**

Разработанные технические и технологические решения были доведены до практической реализации (рисунок 95). Технологии плавки и литья комплексно-армированных композиционных материалов были освоены и внедрены в условиях ООО НТЦ «Композит» (г. Владимир) и ООО «Литейный завод ЛИТМАШ» (г. Шуя) при выпуске отливок триботехнического назначения для нужд Ивановского силикатного завода (г. Иваново), ООО ВФ «Текс-Интер» (г. Ковров), ООО «УМСР-2» (г. Владимир) и других предприятий. Сводный перечень изготовленных отливок-представителей приведен в таблице 20. Акты о внедрении и использовании результатов работы представлены в Приложении 1.

Тормозные колодки из алюмоматричных композиционных материалов, изготовленные на производственной базе ООО «Литейный завод ЛИТМАШ» (г. Шуя), прошли успешное опробование в условиях Ивановского силикатного завода (г. Иваново) на карьерном электровозе К14М взамен чугунных колодок. Опытные испытания показали увеличение срока службы изделий в 11-12 раз. Специалистами предприятия отмечен высокий уровень износостойкости колодок при обеспечении значительно большей эффективности торможения. Снижение массы изделий почти в три раза позволяет производить замену колодок силами одного человека практически в полевых условиях. Технико-экономический эффект от использования колодок из алюмоматричных композиционных материалов достигается за счет повышенной надежности и долговечности эксплуатации. Внедрение новых композиционных материалов позволит повысить износостойкость деталей тормозных систем, увеличить межремонтные циклы эксплуатации, поднять достигаемые значения коэффициента сухого трения и за счет этого уменьшить длину тормозного пути грузового локомотива.

*a**б**в**г*

Рисунок 95. Примеры отливок триботехнического назначения, изготовленных из литых комплексно-армированных композиционных материалов: втулки для экскаваторной техники (*a*); тормозные колодки для промышленного железнодорожного транспорта (*б*); заготовки крылаток для текстильных машин (*в*); рабочие колеса (*г*)

Втулки из комплексно-армированных композитов для катков экскаватора мод. ЭО-4124 прошли опытно-промышленные испытания в условиях ООО «Управление механизированных строительных работ №2» (г. Владимир). Установлено, что втулки из комплексно-армированных композиционных сплавов характеризуются более высокой износостойкостью по сравнению с втулками из антифрикционных бронз и обеспечивают высокую эксплуатационную надежность оборудования. Межремонтный цикл его работы после замены втулок увеличился в 3,5–4,5 раза. Результаты промышленных испытаний изделий из алюмоматрич-

ных композитов показывают их перспективность для внедрения в различных областях машиностроения, что позволит повысить надежность и долговечность работы машин и механизмов.

Таблица 20 – Сводный перечень отливок-представителей, изготовленных в промышленных условиях для проведения опытно-промышленных испытаний комплексно-армированных композиционных материалов

№	Наименование отливки	Характеристики по исходному материалу		Вес отливки из внедряемого материала, кг (по факту взвешивания)
		Материал	Вес отливки, кг	
1	Колодка тормозная 04010204001	СЧ15	12	4,7
2	Крылатка ШП16-2-130 100.00.04	СЧ15	4	1,55
3	Заготовка для крылатки МОТ96 (ф135*18мм)	СЧ15	3,6	1,45
4	Колесо рабочее КС	СЧ15	12	4,7
5	Втулка катка опорного 4125.16.66.151 (D=85, d=70) для экскаватора ЭО-4124	БрА9Ж4	5,2	1,85

Разработанные комплексно-армированные композиционные материалы прошли успешные производственные испытания на базе ООО ВФ «Текс-Интер» в изделиях крылатка ШП16-2-130 100.00.04 и заготовка для крылатки МОТ96 (Ø135x18 мм), используемых в нагруженных узлах шнуроплетельной машины ШП16-2-130 на базе веретена ВПП-800. За период испытаний установлено, что применение разработанных материалов взамен чугуна СЧ15 позволяет увеличить межремонтный период эксплуатации и сократить простои оборудования, обеспе-

чивая стабильную работу машины ШП16-2-130, что будет способствовать снижению затрат на ее обслуживание и ремонт на стороне конечного потребителя.

В целом, реализованные в работе подходы к получению литых комплексно-армированных алюмоматричных композитов хорошо встраиваются в существующие технологические процессы на литейных предприятиях и не требуют существенных дополнительных капитальных вложений, связанных с приготовлением и разливкой сплавов и использованием различных методов литья в разовые и постоянные формы. Для примера на рисунке 96 приведена обобщенная схема технологического процесса получения литых комплексно-армированных композиционных материалов с эндогенными фазами кристаллизационного происхождения (системы Al-Mg<sub>2</sub>Si-SiC, Al-Mg<sub>2</sub>Si-B<sub>4</sub>C).

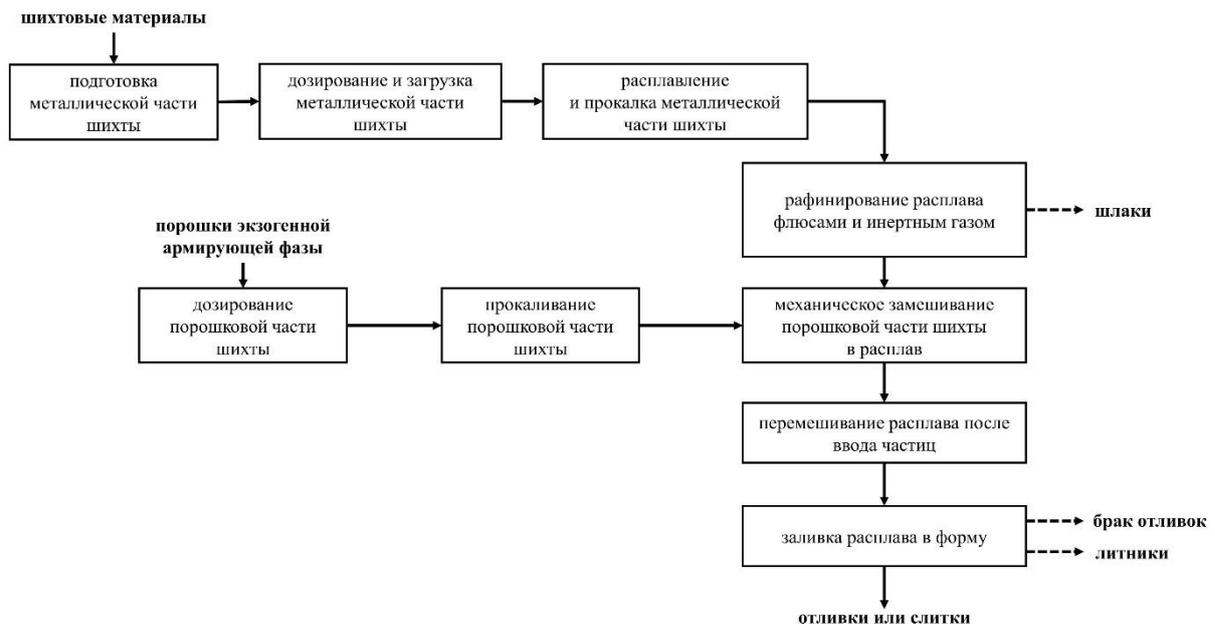


Рисунок 96. Блок-схема технологического процесса получения литых комплексно-армированных композиционных материалов с эндогенными фазами кристаллизационного происхождения

С позиций промышленной реализации предложенных способов модифицирующей обработки композиционных расплавов с армирующими фазами кристаллизационного происхождения наиболее перспективным и экономически доступ-

ным представляется термоскоростная обработка (ТСО) расплавов как способ управления дисперсностью и морфологией армирующих частиц, а также повышения однородности матричного расплава. Способ технически прост, универсален и не требует дополнительных затрат на приобретение специального оборудования. Значимыми для практики и подлежащими производственному контролю были определены следующие параметры ТСО расплавов: температура перегрева, продолжительность высокотемпературной изотермической выдержки, скорость охлаждения расплава и температура заливки. Сформированы рекомендации по конкретным значениям указанных параметров ТСО, обеспечивающих достижение повышенного модифицирующего эффекта, которые были опробованы при проведении лабораторных и полупромышленных экспериментов в плавильных агрегатах различного объема.

Вместе с тем, наряду с позитивными эффектами воздействия на структурно-морфологические параметры композитов, при проведении ТСО в производственных условиях следует учитывать взаимодействие расплавов с материалами футеровки плавильного агрегата и окружающей атмосферой. Для сохранения заданного химического состава металломатричного композита при ТСО рекомендовано использовать защиту поверхности расплава инертным газом с обязательным экспресс-контролем состава перед выпуском металла. Кроме того, при принятии решения об использовании конкретного метода физической обработки расплавов в условиях производства предложено учитывать суммарные затраты, связанные с перерасходом технологической электроэнергии на высокотемпературную изотермическую выдержку расплава при ТСО, в сопоставлении с капитальными затратами на приобретение оборудования для электромагнитной импульсной обработки расплавов.

Разработаны рекомендации по практическому использованию полученных результатов в промышленных условиях. Рекомендуемая температура перегрева под ТСО расплавов композитов системы  $Al-Mg_2Si$  в заэвтектической области составов принята 890–930 °С. Обработка в указанном диапазоне сопровождается наибольшей степенью измельчения всех структурных составляющих, при этом

дальнейшее повышение температуры приводит к укрупнению зерна матричного материала и кристаллов  $Mg_2Si$ , а также к повышенному расходу технологической электроэнергии и ускоренному износу футеровки тигля. Применение ТСО расплавов  $Al-Mg_2Si$  с выдержкой 30 мин при  $900\text{ }^\circ C$  приводит к значительному измельчению включений эндогенной армирующей фазы  $Mg_2Si$  и увеличению их общего количества. Скорость охлаждения расплава до температуры заливки следует поддерживать в диапазоне  $70-90\text{ }^\circ C/\text{мин}$ . Основываясь на накопленном опыте ТСО композиционных расплавов, заданные значения скорости охлаждения достигаются при разбавлении расплава ненагретыми кусками слитков предварительно подготовленного материала того же состава в количестве от 15 до 25% от общей массы обрабатываемого расплава. В зависимости от массы расплава необходимо рассчитать количество добавки синтезированного сплава соответствующего состава для ТСО. Возможно применение возврата собственного производства для проведения ТСО. Рекомендуемая температура заливки составляет  $720\text{ }^\circ C$ . Обозначенные рекомендации по проведению ТСО были опробованы на лабораторных (объем плавки до 3 кг по алюминию) и полупромышленных печах типа САТ (до 25 кг по алюминию) с использованием алундовых, графитовых и графито-шамотных плавильных тиглей.

При разработке рекомендаций по практическому использованию результатов учитывали, что при большом объеме плавки в производственных условиях сложно обеспечить воздействие НЭМИ на весь объем расплава (требуются мощные дорогостоящие генераторы), в связи с чем было рекомендовано использовать обработку в электропечах-миксерах небольшой емкости. Согласно накопленным экспериментальным данным, наилучшие результаты по измельчению структурных составляющих матричных сплавов достигаются при облучении расплавов НЭМИ с частотой 1000 Гц и амплитудой 15 кВ в течение 10-15 мин. Для одновременного модифицирующего воздействия на все структурные составляющие композитов  $Al-Mg_2Si$  (твердый раствор, эвтектика, первичные частицы  $Mg_2Si$ ) рекомендовано комбинирование ТСО и облучения расплавов НЭМИ.

Целесообразным вариантом для производственной адаптации является облучение НЭМИ при кристаллизации расплава в форме, что не привязывается к объему плавки и позволяет использовать плавильные агрегаты большой емкости, в связи с чем был проведен экспериментальный поиск рациональных параметров такой обработки. В этой серии экспериментов источником электромагнитных волн служил генератор FID Technology (Германия) со следующими характеристиками: изменяемая амплитуда импульсов от 10 до 50 кВ, изменяемая частота следования импульсов до 1 кГц, фронт импульса 2-3 нс. Излучатели были выполнены в виде пластин из стали Ст3 шириной 10 мм и длиной 300 мм с нанесенным защитным покрытием (BN). Асбестовая плита была проложена для исключения короткого замыкания на графитовую изложницу. Проведенные серии экспериментов подтвердили возможность сильного модифицирующего воздействия на эвтектическую матрицу и первичные частицы армирующих фаз  $Mg_2Si$  путем наложения НЭМИ на кристаллизующиеся расплавы композитов  $Al + 25 \text{ масс.}\% Mg_2Si$ . Показано, что при облучении композиционного расплава с частотой 1 кГц и амплитудой 21,7 кВ в процессе его кристаллизации в структуре образцов выявляется наиболее мелкодисперсная эвтектика полностью стержневидной морфологии. При этих параметрах НЭМИ достигается уменьшение средних размеров первичных частиц  $Mg_2Si$  до 44,12 мкм, в то время как в необработанных композитах их размеры составляли в среднем 147,69 мкм. При облучении кристаллизующихся расплавов НЭМИ наблюдаемое количество первичных частиц  $Mg_2Si$  в поле шлифа возрастает более чем на порядок в сравнении с исходным состоянием. Также было показано, что в зависимости от материала формы и конфигурации отливки необходимо подбирать индивидуальные электроды. При этом необходимо учитывать длину и размеры электродов для выбора марки генератора НЭМИ для эффективной обработки кристаллизующегося расплава.

Разработанные подходы по управлению структурой и свойствами путем наложения внешних физических воздействий на композиционные расплавы и сопутствующие технические и технологические решения могут быть распространены и на другие системы литейных металломатричных композитов с эндогенными

армирующими фазами кристаллизационного происхождения. Кроме того, полученные данные свидетельствуют о наличии потенциальных резервов для возможного управления структурно-морфологическими параметрами и эксплуатационными свойствами таких материалов за счет комбинирования химических и физических методов модифицирования композиционных расплавов, что определяет актуальность продолжения поисковых исследований в этом направлении.

## **7.2. Техничко-экономические показатели внедрения литых комплексно-армированных композиционных материалов в промышленности**

Экономический анализ ожидаемой эффективности внедрения литых комплексно-армированных алюмоматричных композиционных материалов для изготовления отливок триботехнического назначения проведен на основе моделирования денежных потоков от производства единичного изделия. Предполагаемый годовой темп роста цен в РФ заложен в размере 7,07% и рассчитан как среднее значение начиная с 2012 года. Уровень инфляции заложен равномерно на все периоды планирования. Заложенный уровень ставки рефинансирования в размере 7,0% на весь период прогнозирования.

Расчет проводится на 10 лет с ежегодным интервалом планирования. В проекте выбрана общая система налогообложения (учитывая налог на добавленную стоимость) со следующими параметрами, которые учтены в финансовой модели:

- Налог на добавленную стоимость – 20%;
- Налог на прибыль – 20%;
- Налог на имущество – 2,2%;
- Начисления на заработную плату – 35,5% (отчисления в пенсионный фонд, фонд обязательного медицинского страхования и фонд социального страхования, а также страховые взносы за риск);
- Налог на доходы физических лиц – 13%.

Коэффициент дисконтирования ( $d_i$ ) без учета риска проекта определяли как отношение ставки рефинансирования, установленной Центральным банком Рос-

сийской Федерации, и объявленного Правительством Российской Федерации на текущий год темпа инфляции, плюс поправка на риск проекта, согласно методике, изложенной в «Положении об оценке эффективности инвестиционных проектов при размещении на конкурсной основе централизованных инвестиционных ресурсов бюджета развития Российской Федерации» (утверждено Постановлением Правительства РФ №1470 от 22.11.97). Ставка дисконтирования без учета риска проекта составляет 4,67%. Рисковую составляющую проекта определяли как «Вложения при интенсификации производства на базе освоенной техники» (компания, реализующая проект, имеет опыт разработки и внедрения продуктов и нового производства, а успешные разработки и коммерциализация прошлых лет предполагает надежную составляющую проекта), принимая верхнее значение, которое составляет 15%. Таким образом, ставка дисконтирования с учетом рисков составляющей равна 19,67%.

Для проведения финансового моделирования выбраны пять отливок-представителей и параметры моделирования, приведены в таблице 21. Расчетные данные к оценке экономической эффективности внедрения (на примере изделия «Колодка тормозная 04010204001») приведены в Приложении 2.

Таблица 21 – Параметры финансового моделирования при оценке ожидаемых экономических эффектов от внедрения результатов работы

Параметры	Колодка тормозная 04010204001	Крылатка ШП 16-2-130 100.00.04	Заготовка крылатки МОТ 96	Колесо рабочее КС	Втулка катка опорного 4125.16.66.151
Текущая стоимость	1943,55 руб.	749,52	1053,57 руб.	2262 руб.	3900 руб.
Цена реализации (с учетом срока службы)	19435,5 руб.	2623,32 руб.	3687,5 руб.	7917 руб.	15600 руб.
Ставка дисконтирования	1,87477	1,87477	1,87477	1,87477	1,87477
Реализация с учетом ставки дисконтирования	10 367 руб.	1399,28 руб.	1966,91 руб.	4222,92 руб.	8321,02 руб.
Расходы на материалы, руб./изд. - Эл. энергия	250,8	10,61	10,61	10,61	250,8

- Исх. материалы	850	857,15	772,85	2599,1	1572,5
- Импеллеры	700				700
Расходы на оплату труда, руб. / изд.					
- Бригада	19,8	14,5	14,5	14,5	19,8
- Обрубщик	3,5	3,5	3,5	3,5	3,5
- Стерженщик	15,6				15,6
Накладные расходы	25%	15%	18%	18%	25%

Оценка эффективности внедрения осуществлялась на основе комплексного моделирования финансовых потоков на предприятии-производителе с целью идентификации всех денежных потоков. Эффект экономии рассчитывается как разность «Цены реализации с учетом срока службы и ставки дисконтирования» и соответствующих расходов. Приняты следующие допущения, согласно данным, представленным предприятием:

- 1) Объем производства изделий в год составляет 10 тысяч изделий.
- 2) Отпускная цена реализации одного изделия рассчитывается с учетом НДС.
- 3) В денежные потоки заложены только релевантные отчисления, связанные с внедрением новой технологии.
- 4) Инвестиции в реализацию новой технологии приняты как незначительные и не учитываются в дальнейшем расчете, но для полноценной оценки проекта приравниваются к трудозатратам на проведение НИОКР.

В результате были получены следующие комплексные результаты оценки ожидаемой экономической эффективности внедрения (таблица 22).

Таблица 22 – Ожидаемая экономическая эффективность от внедрения разработанных комплексно-армированных композиционных материалов

Параметры	Колодка тормозная 04010204001	Крылатка ШП 16-2-130 100.00.04	Заготовка крылатки МОТ 96	Колесо рабочее КС	Втулка катка опорного 4125.16.66.151
Совокупная выручка, тыс. руб.	1 193 611	161 108	226 464	486 214	958 058
Затраты на производство, тыс. руб.	817 396	160 387	156 882	401 060	468 746
Прибыль до процентов и налога (ЕВИТ), тыс. руб.	376 215	722	69 582	85 155	489 312

Экономический эффект, тыс. руб.	300 972	577	55 666	68 124	391 449
Инвестиции, включая оборотный капитал, тыс. руб.	36 530	1058	9 169	9 307	45 533
Суммарный денежный поток, тыс. руб.	278 836	719	50 168	62 765	363 649
Чистая приведенная стоимость (NPV), тыс. руб.	119 397	228	20 856	26 665	156 190
Дисконтированный срок окупаемости, лет.	1,18	2,4	1,60	1,29	1,14
Модифицированная внутренняя норма рентабельности (MIRR), %	76%	37%	54%	68%	82%
Норма доходности (PI), руб.	32,82	3,33	9,93	20,63	43,70
Бюджетная эффективность, тыс. руб.	86 388	10 435	21 865	24 732	105 880
Средняя точка безубыточности новой технологии, изделий в год	3310	8235	3971	4513	2225
Средняя рентабельность по чистому экономическому эффекту экономии	37%	-	35%	17%	84%

Чистая приведенная стоимость (NPV) по проектам колеблется в пределах от 0,2 (для крылатки) до 156,2 млн. рублей (для втулки катка). Среднее значение для всех анализируемых пяти изделий составляет 64,7 млн. рублей. Ожидаемый экономический эффект достигает 391,4 млн. рублей. Дисконтированный срок окупаемости колеблется в пределах от 1,1 до 2,4 лет, а среднее значение составляет 1,5 года. Дисконтированный срок окупаемости по всем пяти изделиям достигает до трех лет, что можно считать высокоэффективным показателем. Модифицированная внутренняя норма рентабельности (MIRR) новой технологии в среднем для пяти изделий составила 63,4%, а разброс показателей составил от 37% до 82%. Данный показатель предполагает возможность привлечения заемного капитала под повышенный процент. Средняя норма доходности дисконтированных затрат (PI) по проекту составляет 22,1, т.е. на каждый вложенный рубль будет получен экономический эффект экономии в размере 22,1 рубля. Расчетная точка безубыточности проекта в среднем по пяти изделиям за весь срок реализации инвестици-

онного проекта составляет 44,56% от планируемого объема реализации. Совокупная прогнозируемая бюджетная эффективность достигает 248,3 млн. рублей, что является высоким прогнозируемым показателем. Средняя рентабельность по чистому экономическому эффекту прибыли составит 34,6%, что свидетельствует об эффективности внедрения предлагаемых технологий.

### 7.3. Экологические эффекты от внедрения полученных результатов

В разработанных технологиях получения комплексно-армированных композиционных материалов используются чушковые металлы и сплавы, флюсовые препараты, а также металлические и керамические порошки в диапазоне размеров 10-100 мкм. По имеющимся сведениям, карбид кремния и карбид бора не содержат химически активных и вредных для здоровья компонентов, требующих специальных мер безопасности (таблица 23). Таким образом, используемые компоненты являются малоопасными, однако при попадании в атмосферу в больших концентрациях могут вызвать раздражение органов дыхания.

Таблица 23 – Экологические характеристики исходных компонентов, используемых при получении литых композиционных материалов

Компоненты	Нормативы в воздухе рабочей зоны		Характеристика
	ПДК, мг/м <sup>3</sup>	Класс опасности (ГОСТ 12.1.007)	
Порошок SiC (10-100 мкм)	6	IV	Малоопасные вещества
Порошок B <sub>4</sub> C (10-100 мкм)	6	IV	Малоопасные вещества
Титановый порошок (>100 мкм)	6	IV	Малоопасные вещества
Чушковые металлы (Al, Mg), кремний кусковой	2	III	Умеренно опасные вещества (ГН 2.2.5.686-98)

Флюсовые препараты для обработки алюминиевых расплавов (в состав могут входить NaCl, KCl, MgCl <sub>2</sub> , CaF <sub>2</sub> , Na <sub>3</sub> AlF <sub>6</sub> )	5	III	Умеренно опасные вещества
---	---	-----	---------------------------

Таким образом, внедрение разработанных технологических процессов не приводит к ухудшению условий труда по сравнению с таковыми в типовых цехах фасонного алюминиевого литья в разовые и постоянные формы. Промышленное получение литых композиционных материалов не требует специальных мер защиты рабочих мест в процессах плавки и литья.

Наряду с изложенным, к экологическим аспектам внедрения композитов следует отнести различные косвенные эффекты от их применения в различных отраслях. К примеру, снижение массы транспортных средств при замене деталей и узлов из тяжелых материалов (чугун, сталь, бронза и др.) на литые алюмоматричные композиты с улучшенными механическими и трибологическими свойствами будет способствовать общему снижению энергопотребления за счет сокращения затрат на топливо, а также сопутствующему уменьшению выбросов углекислого газа. Кроме того, с учетом постепенного расширения потенциальных сфер применения литых композиционных материалов возрастающее значение с точки зрения снижения антропогенного воздействия на окружающую среду будет приобретать возможность их повторного использования после переработки. В этой связи полученные в настоящей работе сопоставительные данные по оценке способности алюмоматричных композитов различных составов к рециклингу имеют важное значение для решения задач ресурсосбережения при выпуске наукоемкой промышленной продукции.

#### 7.4. Выводы

1. По результатам оценки технико-экономических показателей внедрения разработанных решений показана возможность получения ожидаемого экономического эффекта от внедрения разработанных технологий в размере до

391,4 млн. рублей (на примере отливок различной номенклатуры для текстильного машиностроения, горнодобывающей техники и железнодорожного транспорта).

2. Приведены общие рекомендации по использованию оборудования и оснастки для практической реализации разработанных технологических решений. Показано, что предлагаемые решения не требуют организации специализированных производственных участков и могут быть адаптированы к текущим объемно-планировочным и организационно-техническим решениям, реализованным на конкретном предприятии.
3. Проведена оценка экологической безопасности разработанных технических и технологических решений. Показано, что промышленное внедрение разработанных технологий не приводит к ухудшению условий труда по сравнению с таковыми в типовых цехах фасонного алюминиевого литья в разовые и постоянные формы.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе теоретически обоснована и экспериментально подтверждена совокупность научных положений и технологических решений, в комплексе позволивших создать новый класс литых композиционных материалов с управляемой структурой и прогнозируемыми свойствами для отливок триботехнического назначения на основе разработки физико-химических основ и литейно-металлургических принципов их получения в условиях реализации различных схем экзогенного и эндогенного армирования. В частности:

1. Разработаны методологические принципы выбора легирующих элементов и армирующих фаз при синтезе литых комплексно-армированных композиционных материалов для отливок триботехнического назначения. На основе многокритериального отсеивания сформирована номенклатура перспективных соединений для использования в технологиях экзогенного и эндогенного армирования алюминиевых сплавов.
2. Установлены физико-химические закономерности взаимодействия компонентов при получении комплексно-армированных композиционных материалов ( $\text{Al-Al}_3\text{Ti-SiC}$ ,  $\text{Al-Al}_3\text{Ti-B}_4\text{C}$ ,  $\text{Al-Mg}_2\text{Si-Al}_3\text{Ti}$ ,  $\text{Al-Mg}_2\text{Si-SiC}$ ,  $\text{Al-Mg}_2\text{Si-B}_4\text{C}$ ) металлургическими методами.
3. По данным анализа построенных изотермических и политермических сечений многокомпонентных фазовых диаграмм выполнены прогнозные оценки межфазного взаимодействия основных легирующих элементов (Si, Mg, Cu) и титана как прекурсора для формирования эндогенных армирующих фаз  $\text{Al}_3\text{Ti}$  с экзогенными частицами SiC и  $\text{B}_4\text{C}$  в условиях литейно-металлургических процессов получения комплексно-армированных алюмоматричных композиционных материалов.
4. Разработаны технологические принципы получения литых комплексно-армированных композиционных материалов с учетом физико-химической природы и характера взаимодействия матричных сплавов с компонентами легирующего и армирующего комплексов. Предложены перспективные

подходы к управлению структурно-морфологическими параметрами эндогенных армирующих фаз реакционного и кристаллизационного происхождения путем химических и физических воздействий.

5. Разработана классификация дефектов литой структуры композиционных материалов и выявлены причины и механизмы их формирования. Предложены и опробованы методики контроля качества литых композиционных материалов, основанные на автоматизированной количественной оценке равномерности распределения армирующих частиц и неразрушающей идентификации характерных видов дефектов литой структуры.
6. Сформированы рекомендации по повышению качества слитков комплексно-армированных композиционных материалов, содержащих экзогенные частицы SiC или B<sub>4</sub>C. Наименьшее содержание литейных дефектов в слитках фиксировали при механическом замешивании частиц фракции F150 (75-100 мкм) при скорости перемешивания 300 об/мин, температуре замешивания 850 °С, скорости подачи частиц в расплав от 0,04 до 0,06 г/с.
7. Разработаны научные основы и технологические принципы литейно-металлургической переработки и рециклинга моноармированных и комплексно-армированных алюмоматричных композиционных материалов различных систем (Al-SiC, Al-B<sub>4</sub>C, Al-Al<sub>3</sub>Ti, Al-Mg<sub>2</sub>Si, Al-Al<sub>3</sub>Ti-SiC, Al-Al<sub>3</sub>Ti-B<sub>4</sub>C, Al-Mg<sub>2</sub>Si-Al<sub>3</sub>Ti, Al-Mg<sub>2</sub>Si-SiC, Al-Mg<sub>2</sub>Si-B<sub>4</sub>C). Выявлено влияние многократных переплавов на структуру (долевое содержание, дисперсность, распределение армирующей фазы, состояние межфазных границ и др.), механические и эксплуатационные свойства литых композиционных материалов на основе алюминиевых сплавов.
8. По результатам опытно-промышленных испытаний разработаны практические рекомендации по использованию литых композиционных материалов для изготовления отливок ответственного назначения с опробованием на промышленных предприятиях. На примере отливок различной номенклатуры для текстильного машиностроения, горнодобывающей техники и железнодорожного транспорта показана возможность получения общего ожидае-

мого экономического эффекта от внедрения разработанных технологий в размере до 391,4 млн. рублей. Показано, что промышленная реализация разработанных технологических процессов не приводит к ухудшению условий труда в литейных цехах.

### **Перспективы дальнейшего развития темы исследования.**

Использование разработанных в диссертации научных положений позволяет целенаправленно управлять структурой литых композиционных материалов, содержащих экзогенные армирующие частицы и эндогенные фазы различного происхождения. Предложенные научные подходы могут быть распространены на другие матричные сплавы, в частности, на цинковой, оловянной и других основах. Дальнейшие исследования будут направлены на совершенствование технологических решений, обеспечивающих получение фасонных износостойких отливок повышенного качества из литых композиционных материалов с использованием специальных методов литья.

## СЛОВАРЬ ТЕРМИНОВ

**армирующая фаза (армирующий компонент):** Фаза, которая комбинируется с матричным металлом или сплавом для получения металломатричного композиционного материала, характеризующаяся отличающимся от матрицы химическим составом, имеющая определенное объемное содержание и пространственное распределение в матрице.

**армирующий комплекс:** Набор компонентов для армирования литых композиционных материалов, включающий одновременно компоненты экзогенного и эндогенного происхождения, определенное соотношение и содержание которых позволяет получить требуемые свойства и характеристики (по аналогии с термином «легирующий комплекс» в теории синтеза литейных сплавов).

**гибридный композиционный материал:** Композиционный материал, состоящий из матрицы и по меньшей мере двух различающихся между собой армирующих компонентов, каждый из которых происходит из различных исходных ингредиентов или прекурсоров (соединений-предшественников).

**импеллер:** В технологии получения композиционных материалов методом механического замешивания устройство, представляющее собой вращающийся вал с лопастями заданной конфигурации, предназначенное для ввода армирующих частиц в металлические расплавы и обеспечения их равномерного распределения.

**комплексно-армированный композиционный материал:** Разновидность гибридных композиционных материалов, одновременно содержащих армирующие компоненты не только разнородные по своей физико-химической природе, но и по их происхождению в объеме матричного сплава (эндогенное и экзогенное).

**комплексное армирование:** Процесс получения композиционного материала, при котором в рамках единого технологического процесса осуществляется ввод экзогенных армирующих компонентов в матричный сплав и контролируемое формирование эндогенных армирующих компонентов в объеме матричного сплава.

**композиционный материал:** Многокомпонентный гетерофазный материал, состоящий из металлической, полимерной, керамической или другой основы (матрицы), армированной наполнителями из порошкообразных частиц, волокон, нитевидных кристаллов и др., отличающийся наличием четкой границы раздела между фазами.

**литой композиционный материал:** Особый класс гетерофазных материалов функционального и конструкционного назначения, состоящих из металлической основы (матрицы), армированной распределенными в ней тугоплавкими высокомолекулярными частицами эндогенного или/и экзогенного происхождения, не растворяющимися в металле матрицы при температурах получения и эксплуатации, обладающий в тех или иных условиях жидкотекучестью, т.е. пригодный для изготовления отливок гравитационными методами литья или литьем с применением внешних воздействий.

**композиционный сплав:** Литой композиционный материал, армирующей фазой в котором являются равномерно распределенные высокопрочные тугоплавкие частицы эндогенного (кристаллизационного или реакционного) происхождения.

**матрица (матричный материал, матричный сплав):** Основной компонент композиционного материала, удерживающий в своем объеме армирующие компоненты.

**межфазная поверхность раздела:** Элемент микроструктуры композиционного материала, находящийся между матрицей и армирующей фазой, представляющий собой простой ряд атомных связей, или включающий продукты реакций между матрицей и армирующей фазой, или включающий межфазное технологическое покрытие.

**металломатричный композиционный материал:** Композиционный материал, изготовленный на основе матрицы из металла или сплава.

**прекурсор:** В процессах эндогенного армирования вещество или соединение, используемое как исходный материал для формирования эндогенной армирующей фазы в матричном сплаве непосредственно в процессе получения композиционного материала.

**преформа:** Пористая заготовка, сформированная из исходных ингредиентов или прекурсоров (в виде волокон или частиц) и предназначенная для получения композиционных материалов методом пропитки или методом ввода порошковых брикетов в расплав.

**химическая деградация армирующей фазы:** Процесс ухудшения характеристик армирующей фазы вследствие протекания химических реакций между ней и компонентами матричного материала или другими веществами, сопровождающихся ее разрушением или изменением свойств.

**эндогенное армирование:** Процесс получения литых композиционных материалов, основанный на формировании новых эндогенных армирующих фаз в результате контролируемого взаимодействия между компонентами (прекурсорами) на одной из технологических стадий получения композиционного материала.

**эндогенная армирующая фаза:** Армирующая фаза, синтезированная непосредственно в процессе получения литого композиционного материала в результате взаимодействия между подготовленными прекурсорами.

**экзогенное армирование:** Процесс получения литых композиционных материалов, основанный на вводе готовых армирующих компонентов (в виде порошкообразных частиц, волокон и др.) в матричный расплав с использованием специальных технологических приемов.

**экзогенная армирующая фаза:** Армирующая фаза, не претерпевающая химических превращений в процессе получения литого композиционного материала, то есть сохраняющаяся в готовом композиционном материале в исходном виде.

**СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ**

1. Дибров И.А. Состояние и перспективы развития литейного производства России // Литейщик России. 2021. № 6. С. 12-17.
2. Дибров И.А. Импортозамещение алюминиевого литья // Литейщик России. 2018. № 12. С. 9-17.
3. Mortensen A., Llorca J. Metal Matrix Composites // Annual Review of Materials Research. 2010. Vol. 40. P. 243-270.
4. Chawla N., Shen Y.-L. Mechanical Behavior of Particle Reinforced Metal Matrix Composites // Advanced Engineering Materials. 2001. Vol. 3. № 6. P. 357-370.
5. Wiley Encyclopedia of Composites / eds. L. Nicolais, A. Borzacchiello. 2<sup>nd</sup> ed. New York: John Wiley & Sons, 2012. 3444 p.
6. Панфилов А. А., Прусов Е. С., Кечин В. А. Металлургия алюмоматричных композиционных сплавов: монография. Владимир: Изд-во ВлГУ, 2017. 192 с.
7. Huang L., Geng L., Peng H. Microstructurally Inhomogeneous Composites: Is a Homogeneous Reinforcement Distribution Optimal? // Progress in Materials Science. 2015. Vol. 71. № 10. P. 93-168.
8. Three Dimensional Characterization and Modeling of Particle Reinforced Metal Matrix Composites. P. 1. Quantitative Description of Microstructural Morphology / M. Li [et al.] // Materials Science and Engineering A. 1999. Vol. 265. № 1-2. P. 153-173.
9. Dasgupta R. Aluminium Alloy-Based Metal Matrix Composites: a Potential Material for Wear Resistant Applications // ISRN Metallurgy. 2012. Vol. 2012. № 2. P. 1-14.
10. Pawar P. B., Wabale R. M., Utpat A. A. A Comprehensive Study of Aluminum Based Metal Matrix Composites: Challenges and Opportunities // Materials Today: Proceedings. 2018. Vol. 5. P. 23937-23944.
11. Evans A., Marchi C. S., Mortensen A. Metal Matrix Composites in Industry: An Introduction and a Survey. New York: Springer Science+Business Media, 2003. 423 p.

12. Mechanical and Tribological Properties of Aluminum-Based Metal-Matrix Composites / A. Lakshmiathan [et al.] // *Materials*. 2022. Vol. 15. № 17. P. 6111.
13. A Study of Advancement in Application Opportunities of Aluminum Metal Matrix Composites / A. K. Sharma [et al.] // *Materials Today: Proceedings*. 2020. Vol. 26. № 2. P. 2419-2424.
14. Чернышова Т. А., Кобелева Л. И., Болотова Л. К., Панфилов А. А. Алюмоматричные композиционные материалы антифрикционного назначения // *Машины, технологии, материалы*. 2007. № 2-3. С. 181-184.
15. Чернышова Т. А., Кобелева Л. И., Болотова Л. К., Катин И. В. Исследование трибологических свойств литых алюмоматричных композиционных материалов // *Деформация и разрушение материалов*. 2014. № 1. С. 16-21.
16. Sauthoff G. *Intermetallics*. Weinheim: Wiley-VCH, 1995. 165 p.
17. Прусов Е. С., Панфилов А. А., Кечин В. А., Киреев А. В. Формирование фазового состава алюмоматричных нанокompозитов в условиях жидкофазного реакционного синтеза // *Вестник горно-металлургической секции Российской академии естественных наук. Отделение металлургии*. 2016. № 37. С. 160-165.
18. Панфилов А. В. Современное состояние и перспективы развития литых дискретно-армированных алюмоматричных композиционных материалов // *Литейщик России*. 2008. № 7. С. 23-28.
19. Badia F. A., Rohatgi P. K. Dispersion of Graphite Particles in Aluminium Castings through Injection of the Melt // *AFS Transactions*. 1969. Vol. 77. P. 402.
20. Gupta N., Satyanarayana K. G. The Solidification Processing of Metal-Matrix Composites: The Rohatgi Symposium // *The Journal of the Minerals, Metals & Materials Society*. 2006. Vol. 58. № 11. P. 92-94.
21. US Patent № 4786467-A. Process for Preparation of Composite Materials Containing Nonmetallic Particles in a Metallic Matrix, and Composite Materials Made Thereby: № 06/856.338: filed 01.03.1986: patented 22.11.1988 / Skibo M. D., Schuster D. M. 18 p.
22. Hammond D. E. Castable Composites Target New Applications // *Modern Casting*. 1990. Vol. 80. № 9. P. 27-30.

23. Koehler W., Plege B., Sahm K. F., Padmapriya N. Metal Forming: Specialized Procedures for the Aircraft Industry // Encyclopedia of Materials: Science and Technology / eds. K. H. Jürgen Buschow [et al.]. Amsterdam: Elsevier, 2001. P. 5427-5433.
24. Inorganic Composite Materials in Japan: Status and Trends / M. J. Koczak [et al.]. Scientific Bulletin, Office of Naval Research, 1989. 53 p.
25. Sato A., Mehrabian R. Aluminum Matrix Composites: Fabrication and Properties // Metallurgical Transactions B. 1976. № 7. P. 443-451.
26. Mortensen A., Cornie J., Flemings M. Solidification Processing of Metal-Matrix Composites // Journal of Metals. 1988. Vol. 40. № 2. P. 12-19.
27. Wannasin J., Flemings M. Fabrication of Metal Matrix Composites by a High-Pressure Centrifugal Infiltration Process // Journal of Materials Processing Technology. 2005. Vol. 169. P. 143-149.
28. Mehrabian R., Sato A., Flemings M. C. Cast Composites of Aluminum Alloys // Light Metals. 1975. № 2. P. 177-193.
29. Rohatgi P., Ray S., Asthana R., Narendranath C. Interfaces in Cast Metal-Matrix Composites // Materials Science and Engineering A. 1993. Vol. 162. № 1-2. P. 163-174.
30. Kim J. K., Rohatgi P. K. Nucleation on Ceramic Particles in Cast Metal-Matrix Composites // Metallurgical and Materials Transactions A. 2000. № 31. P. 1295-1304.
31. Fabrication and Characterisation of Al-7Si-0.35Mg/Fly Ash Metal Matrix Composites Processed by Different Stir Casting Routes / T. P. D. Rajan [et al.] // Composites Science and Technology. 2007. Vol. 67. № 15-16. P. 3369-3377.
32. Zhang Q., Wu G., Jiang L. Tensile Deformation Behavior of a Sub-Micrometer Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/6061Al Composite // Materials Science and Engineering A. 2008. Vol. 483-484. № 1. P. 281-284.
33. Yang W.-S., Xiu Z.-Y., Chen G.-Q., Wu G.-H. Microstructure and Thermal Conductivity of Submicron Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> Reinforced 2024Al Composite // Transactions of Nonferrous Metals Society of China (English Edition). 2009. Vol. 19. № 2. P. s378-s381.

34. Effect of Heat Treatment on Microstructure and Thermophysical Properties of Diamond/2024 Al Composites / Z.-Y. Xiu [et al.] // Transactions of Nonferrous Metals Society of China (English Edition). 2013. Vol. 23. № 12. P. 3584-3591.
35. Wang H., Li G., Zhao Y., Chen G. In Situ Fabrication and Microstructure of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Particles Reinforced Aluminum Matrix Composites // Materials Science and Engineering A. 2010. Vol. 527. № 12. P. 2881-2885.
36. Fabrication and Properties of In-Situ (Al<sub>3</sub>Zr + Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)p/A356 Composites Cast by Permanent Mould and Squeeze Casting / G. R. Li [et al.] // Journal of Alloys and Compounds. 2009. Vol. 471. № 1. P. 530-535.
37. In Situ Fabrication of TiC Particulates Locally Reinforced Aluminum Matrix Composites by Self-Propagating Reaction During Casting / M. S. Song [et al.] // Materials Science and Engineering A. 2008. Vol. 473. № 1-2. P. 166-171.
38. In Situ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Particle-Reinforced Al and Cu Matrix Composites Synthesized by Displacement Reactions / B. Yang [et al.] // Journal of Alloys and Compounds. 2010. Vol. 494. № 1-2. P. 261-265.
39. Dutta B., Surappa M. K. Microstructure Evolution During Multidirectional Solidification of Al-Cu-SiC Composites // Composites. 1998. № 29A. P. 565-573.
40. Bauri R., Surappa M. Processing and Properties of Al-Li-SiCp Composites // Science and Technology of Advanced Materials. 2007. Vol. 8. № 6. P. 494-502.
41. Uyyuru R. K., Surappa M., Brusethaug S. Tribological Behavior of Al-Si-SiCp Composites/Automobile Brake Pad System Under Dry Sliding Conditions // Tribology International. 2007. Vol. 40. № 2. P. 365-373.
42. Studies on squeeze casting of Al 2124 alloy and 2124-10% SiCp metal matrix composite / K. Sukumaran [et al.] // Materials Science and Engineering A. 2008. Vol. 490. № 1-2. P. 235-241.
43. Rajan T. P. D., Pillai R. M., Pai B. C. Characterization of centrifugal cast functionally graded aluminum-silicon carbide metal matrix composites // Materials Characterization. 2010. Vol. 61. № 10. P. 923-928.
44. Rajan T. P. D., Pillai R. M., Pai B. C. Functionally graded Al-Al<sub>3</sub>Ni in situ intermetallic composites: Fabrication and microstructural characterization // Journal of Alloys and Compounds. 2008. Vol. 453. № 1-2. P. L4-L7.

45. Рыжиков А. А. Технологические процессы направленного управления формированием отливок // Суспензионное и композиционное литье: сб. науч. тр. / под ред. С. С. Затуловского. Киев: АН УССР, 1988. С. 8-10.
46. Затуловский С. С., Ефимов В. А. Некоторые вопросы теории и технологии суспензионного литья // Суспензионное литье / отв. ред. С. С. Затуловский. Киев: Ин-т пробл. литья, 1977. С. 3-29.
47. Гаврилин И. В. Разработка теории и технологии композиционного литья: дис. ... д-ра техн. наук: 05.16.04. Владимир, 1991. 352 с.
48. Панфилов А. В. Литые композиционные материалы, армированные тугоплавкими дисперсными частицами // Литейное производство. 1993. № 6. С. 15-18.
49. Панфилов А. В., Каллиоппин И. К., Корогодюв Ю. Д., Панфилов А. А. Дисперсно-наполненные износостойкие и антифрикционные композиционные материалы на основе алюминиевых сплавов // Литейное производство. 1997. № 5. С. 33-34.
50. Влияние дисперсности частиц карбида кремния на свойства литейных композиционных материалов / А. В. Панфилов [и др.] // Заготовительные производства в машиностроении. 2005. № 4. С. 12-14.
51. Аксенов А. А. Металлические композиционные материалы, получаемые жидкофазными методами // Известия вузов. Цветная металлургия. 1996. № 2. С. 34-40.
52. Белов Н. А., Наумова Е. А., Акопян Т. К. Эвтектические сплавы на основе алюминия: новые системы легирования. М.: Руда и Металлы, 2016. 252 с.
53. Наумова Е.А., Белов Н.А., Никитин Б.К., Громов А.В. Исследование технологических и механических свойств новых литейных эвтектических алюминиевых сплавов типа "естественные композиты" // Новости материаловедения. Наука и техника. 2016. № 3 (21). С. 13-20.
54. Akopyan T.K., Belov N.A., Naumova E.A., Letyagin N.V. New In-Situ Al Matrix Composites Based on Al-Ni-La Eutectic // Materials Letters. 2019. Vol. 245. P. 110-113.

55. Akopyan T.K., Belov N.A., Naumova E.A., Letyagin N.V., Sviridova T.A. Al-Matrix Composite Based on Al-Ca-Ni-La System Additionally Reinforced by L12 Type Nanoparticles // Transactions of Nonferrous Metals Society of China. 2020. Vol. 30. № 4. С. 850-862.
56. Батышев А.И., Батышев К.А. Получение отливок из композиционных материалов с металлической матрицей // Литейное производство. 2016. № 4. С. 17-23.
57. Чернышова Т. А., Кобелева Л. И., Болотова Л. К. Дискретно-армированные композиционные материалы с матрицами из алюминиевых сплавов и их трибологические свойства // Металлы. 2001. № 6. С. 85-98.
58. Влияние тугоплавких наночастиц на модификацию структуры металломатричных композитов / Т. А. Чернышова [и др.] // Металлы. 2007. № 3. С. 79-84.
59. Михеев Р. С., Чернышова Т. А. Алюмоматричные композиционные материалы с карбидным упрочнением для решения задач новой техники. М.: Маска, 2013. 356 с.
60. Чернышова Т. А., Курганова Ю. А., Кобелева Л. И., Болотова Л. К. Литые дисперсно-упрочненные алюмоматричные композиционные материалы: изготовление, свойства, применение. Ульяновск: УлГТУ, 2012. 295 с.
61. Калашников И. Е. Развитие методов армирования и модифицирования структуры алюмоматричных композиционных материалов: дис. ... д-ра техн. наук: 05.16.06. М., 2011. 428 с.
62. Курганова Ю.А. Разработка и применение дисперсно упрочненных алюмоматричных композиционных материалов в машиностроении: дисс. ... докт. техн. наук: 05.16.06. М., 2008. 285 с.
63. Рыбаков А. Д., Луц А. Р., Закамов Д. В., Амосов А. П. Термодинамическая оценка влияния аллотропной формы углерода на синтез фазы карбида титана в расплаве алюминия // Инженерная физика. 2021. № 9. С. 34-43.
64. Получение легированного композиционного материала Al-Cu-Mn-TiC с повышенными триботехническими свойствами / А. Р. Луц [и др.] // Заготовительные производства в машиностроении. 2020. Т. 18. № 6. С. 278-282.



73. Серов Р.А., Изотов В.А. Способ ввода нанокремнезема в алюминий-кремниевые сплавы // Вестник РГАТУ им. П.А. Соловьева. 2016. № 1 (36). С. 39-43.

74. Серов Р.А., Изотов В.А., Шатульский А.А. Шунгит - модификатор нового поколения для алюминий-кремниевых сплавов // Заготовительные производства в машиностроении. 2023. Т. 21. № 1. С. 3-8.

75. Равочкин А.С., Изотов В.А. Влияние на структуру и свойства сплавов системы Al-Si модификаций оксида кремния SiO<sub>2</sub> // Вестник РГАТА имени П. А. Соловьева. 2013. № 3 (26). С. 86-92.

76. Патент на изобретение RU 2624272 С, 03.07.2017. Способ изготовления модификатора для литейных алюминиевых сплавов в виде прутка с запрессованным рассыпчатым модификатором на основе нанокремнезема / Изотов В.А., Серов Р.А. Заявка № 2015148417 от 10.11.2015.

77. Игнатъев И. Э., Концевой Ю. В., Игнатьева Е. В., Пастухов Э. А. Условия вовлечения в турбулентный поток тяжелых труднорастворимых частиц при вибрационной обработке расплава // Расплавы. 2007. № 6. С. 3-9.

78. Анализ механизма измельчения и коагуляции твердых частиц при низкочастотной обработке металлических расплавов / И. Э. Игнатъев [и др.] // Расплавы. 2012. № 1. С. 3-6.

79. Синтез алюминиевых композитов с наноразмерными частицами карбида и бориды титана / И. Г. Бродова [и др.] // Письма о материалах. 2013. Т. 3. № 2 (10). С. 91-94.

80. Влияние наночастиц оксида алюминия на структуру и физико-механические свойства чистого алюминия / А. А. Козулин [и др.] // Известия вузов. Физика. 2020. Т. 63. № 5 (749). С. 167-168.

81. Влияние внешних воздействий на расплав и неметаллических наночастиц на структуру и механические характеристики легких сплавов на основе алюминия и магния / А. Б. Ворожцов [и др.] // Вестник Томского государственного университета. Математика и механика. 2020. № 64. С. 91-107.

82. Microstructure and Mechanical Properties of Dispersion-Strengthened Aluminum-Magnesium Alloys Obtained Using Ultrasonic Treatment of Melt / A. Vorozhtsov [et al.] // *The Minerals, Metals & Materials Series*. 2019. P. 1637-1640.
83. Nturanabo F., Masu L., Kirabira J. B. Novel Applications of Aluminium Metal Matrix Composites. *Aluminum Alloys and Composites*. IntechOpen, 2019. 182 p.
84. Кечин В.А., Прусов Е.С., Панфилов А.А., Коробков М.Б. Металломатричные композиционные сплавы: современное состояние и перспективы // *Литейщик России*. 2013. № 12. С. 14-18.
85. Прусов Е. С., Панфилов А. А., Кечин В. А., Гаврилин И. В. Перспективы применения алюмоматричных литых композиционных материалов в машиностроении // *Литейщик России*. 2012. № 9. С. 16-19.
86. Akhil R. A Study on Recent Trends in the Applications of Metal Matrix Composites // *International Journal for Research in Applied Science & Engineering Technology*. 2018. № 6. P. 172-180.
87. The Use of Metal-Matrix Al-SiC Composites in Heat-Spreading Bases of Power Electronic Devices / K.N. Nishchev [et al.] // *Polymer Science Series D*. 2012. № 5. P. 195–198.
88. Mavhungu S. T., Akinlabi E., Onitiri M., Varachia F. M. Aluminum Matrix Composites for Industrial Use: Advances and Trends // *Procedia Manufacturing*. 2016. Vol. 7. № 3. P. 178-182.
89. Kevorkijian V. M. Aluminum Composites for Automotive Applications: a Global Perspective // *JOM*. 1999. № 51. P. 54-58.
90. Rawal S. P. Metal-Matrix Composites for Space Applications // *JOM*. 2001. № 53. P. 14-17.
91. Hariharasakthisudhan P., Swaminathan J., Manisekar K., Sudhan P. H. S. Dry Sliding Wear Behaviour of Single and Dual Ceramic Reinforcements Premixed with Al Powder in AA6061 Matrix // *Journal of Materials Research and Technology*. 2018. Vol. 8. № 1. P. 275-283.
92. Jayendra B., Sumanth D., Dinesh G., Venkateswara Rao M. Mechanical Characterization of Stir Cast Al-7075/B<sub>4</sub>C/Graphite Reinforced Hybrid Metal Matrix Composites // *Materials Today: Proceedings*. 2020. Vol. 21. Part 2. P. 1104-1110.

93. Dyzia M. Aluminum Matrix Composite (AlSi7Mg2Sr0.03/SiC<sub>p</sub>) Pistons Obtained by Mechanical Mixing Method // *Materials*. 2017. Vol. 11. № 1. P. 42.
94. Чернышова Т.А., Михеев Р.С., Калашников И.Е., Акимов И.В., Харламов Е.И. Разработка и апробация композиционных материалов систем Al-SiC и Al-TiC в узлах трения нефтедобывающего оборудования // *Физика и химия обработки материалов*. 2010. № 5. С. 78-86.
95. Панфилов А.А., Прусов Е.С., Кечин В.А. Проблемы и перспективы развития производства и применения алюмоматричных композиционных сплавов // *Труды НГТУ им. Р.Е. Алексеева*. 2013. № 2 (99). С. 210-217.
96. Чернышева Т.А., Курганова Ю.А., Кобелева Л.И., Болотова Л.К., Калашников И.Е., Катин И.В., Панфилов А.В., Панфилов А.А. Композиционные материалы с матрицей из алюминиевых сплавов, упрочненных частицами, для пар трения скольжения // *Конструкции из композиционных материалов*. 2007. № 3. С. 38-48.
97. Панфилов А.В., Панфилов А.А., Чернышева Т.А., Кобелева Л.И. Применение алюмоматричных композиционных материалов в узлах трения промышленного оборудования и транспортной техники // *Заготовительные производства в машиностроении*. 2006. № 5. С. 38-43.
98. Панфилов А. А., Прусов Е. С., Кечин В. А. Методы получения алюмоматричных композитов и перспективы их применения в автомобилестроении // *Металлургия машиностроения*. 2013. № 5. С. 34-38.
99. Sobczak J. Współczesne Tendencje Praktycznego Zastosowania Kompozytów Metalowych // *Kompozyty*. 2002. Vol. 2. № 3. P. 24-37.
100. О коэффициенте термического линейного расширения поршневых силуминов / В. В. Лексно [и др.] // *Литейщик России*. 2005. № 3. С. 17-19.
101. Prasad S. V., Asthana R. Aluminum Metal-Matrix Composites for Automotive Applications: Tribological Considerations // *Tribology Letters*. 2004. № 17. P. 445-453.
102. Stojanović B., Ivanović L. Application of Aluminum Hybrid Composites in Automotive Industry // *Tehnički Vjesnik*. 2015. Vol. 22. № 1. P. 247-251.

103. Hamajima K., Tanaka A., Suganama T. // *Journal of Society of Automotive Engineers of Japan*. 1990. Vol. 11. P. 80-84.
104. Miracle D. B. *Metal Matrix Composites – from Science to Technological Significance // Composites Science and Technology*. 2005. Vol. 65. № 15-16. P. 2526-2540.
105. Hunt W. H., Miracle D. B. *Automotive Applications of Metal Matrix Composites // ASM Handbook*. Vol. 21. Composites / eds. D. B. Miracle, S. L. Donaldson. Ohio: ASM International, 2001. P. 1029-1032.
106. Muley A. V., Aravindan S., Singh I. P. *Nano and Hybrid Aluminum Based Metal Matrix Composites: an Overview // Manufacturing Review*. 2015. Vol. 2. № 15. P. 1-13.
107. Adebisi A. A., Maleque M. A., Rahman M. M. *Metal Matrix Composite Brake Rotors: Historical Development and Product Life Cycle Analysis // International Journal of Automotive and Mechanical Engineering (IJAME)*. 2011. Vol. 4. P. 471-480.
108. Семенов А. Б. *Алюмоматричные композиты с дисперсным керамическим наполнителем SiC в процессах и трибопарах сухого трения: дис. ... канд. техн. наук: 05.02.01. М., 2005. 198 с.*
109. *Advance Research Progresses in Aluminium Matrix Composites: Manufacturing & Applications / P. Garg [et al.] // Journal of Materials Research and Technology*. 2019. Vol. 8. № 5. P. 4924-4939.
110. *Dynamic Properties of Silicon Carbide Hollow Particle Filled Magnesium Alloy (AZ91D) Matrix Syntactic Foams / H. Anantharaman [et al.] // International Journal of Impact Engineering*. 2015. Vol. 82. P. 14-24.
111. *Properties of High Reinforcement-Content Aluminum Matrix Composite for Electronic Packages / G. Wu [et al.] // Journal of Materials Science: Materials in Electronics*. 2003. Vol. 14. P. 9-12.
112. *Aluminum Silicon Carbide (AlSiC) Microprocessor Lids and Heat Sinks for Integrated Thermal Management Solutions / M. Occhionero // International Microelectronics and Packaging Society*. Denver, 2000. P. 303-310.
113. *SBIR/STTR Firm Details. Metal Matrix Cast Composites LLC [Electronic resource] // Small Business Innovation Research (SBIR) & Small Business Technology*

Transfer (STTR) Program. URL: <https://sbir.nasa.gov/firm/node/35028> (дата обращения: 12.04.2023).

114. Повышение надежности силовых IGBT-модулей с помощью высоконаполненного МКМ системы Al-SiC / Е. Н. Каблов [и др.] // Авиационные материалы и технологии. 2010. № 4 (17). С. 3-6.

115. Свойства и применение высоконаполненного металломатричного композиционного материала Al-SiC / Е. Н. Каблов [и др.] // Технология машиностроения. 2011. № 3. С. 5-7.

116. Chen X.-G. Application of Al-B<sub>4</sub>C Metal Matrix Composites in the Nuclear Industry for Neutron Absorber Materials // Proceedings of Symposium on Solidification Processing of Metal Matrix Composites / eds. N. Gupta, W. H. Hunt. TMS, 2006. P. 343-350.

117. Rio Tinto [Electronic Resource]. URL: <http://www.riotintoalcan.com> (дата обращения: 06.04.2023).

118. Гульбин В. К., Михеев В. А., Колпаков Н. С., Чердынцев В. В. Разработка и исследование радио- и радиационно-защитных композиционных материалов // Научные технологии. 2015. Т. 15. № 5. С. 16-24.

119. Найдек В. Л., Затуловский С. С. Композиционные материалы – тенденции, проблемы и перспективы развития // Процессы литья. 2004. № 4. С. 3-10.

120. Kala H., Mer K. K. S., Kumar S. A Review on Mechanical and Tribological Behaviors of Stir Cast Aluminum Matrix Composites // Procedia Materials Science. 2014. Vol. 6. № 3. P. 1951-1960.

121. Kosnikov G. A., Figovsky O., Eldarkhanov A. S. Liquid Phase Production Technologies of Metal Matrix Composites (Review) // International Letters of Chemistry, Physics and Astronomy. 2014. № 25. P. 69-77.

122. Kennedy A. R., Wyatt S. M. Characterising Particle-Matrix Interfacial Bonding in Particulate Al-TiC MMCs Produced by Different Methods // Composites Part A: Applied Science and Manufacturing. 2001. Vol. 32. № 3-4. P. 555-559.

123. Veeresh Kumar G. B., Rao C. S. P., Selvaraj N. Mechanical and Tribological Behavior of Particulate Reinforced Aluminum Metal Matrix Composites – a Review

// Journal of Minerals and Materials Characterization and Engineering. 2011. Vol. 10. № 1. P. 59-91.

124. Miller W., Humphreys F. J. Strengthening Mechanisms in Particulate Metal Matrix Composites // Scripta Metallurgica et Materialia. 1991. Vol. 25. № 1. P. 33-38.

125. Aikin R. M. The Mechanical Properties of In-Situ Composites // JOM. 1997. Vol. 49. P. 35-39.

126. Aikin R. M., Christodoulou L. The Role of Equiaxed Particles on the Yield Stress of Composites // Scripta Metallurgica et Materialia. 1991. Vol. 25. № 1. P. 9-14.

127. Kim C. T., Lee J. K., Plichta M. R. Plastic Relaxation of Thermoelastic Stress in Aluminum/Ceramic Composites // Metallurgical Transactions A. 1990. Vol. 21. P. 673-682.

128. Lloyd D. J. Particle Reinforced Aluminium and Magnesium Matrix Composites // International Materials Reviews. 1994. Vol. 39. № 1. P. 1-23.

129. Shahid R. N., Scudino S. Strengthening of Al-Fe<sub>3</sub>Al Composites by the Generation of Harmonic Structures // Scientific Reports. 2018. Vol. 8. № 1. P. 6484.

130. Zhang Z., Chen D. Consideration of Orowan Strengthening Effect in Particulate-Reinforced Metal Matrix Nanocomposites: a Model for Predicting their Yield Strength // Scripta Materialia. 2006. Vol. 54. № 7. P. 1321-1326.

131. Clyne T. W., Withers P. J. An Introduction to Metal Matrix Composites. Cambridge: Cambridge University Press, 1993. 509 p.

132. Shao I., Vereecken P. M., Chien C. L., Searson P. C., Cammarata R. C. Synthesis and characterization of particle-reinforced Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanocomposites // Journal of Materials Research. 2002. № 17. P. 1412-1418.

133. Гайсин Р. А., Имаев В. М., Имаев Р. М. Микроструктура и механические свойства композита псевдо  $\alpha$ -титановый сплав/TiB, полученного In Situ с помощью литья и подвергнутого деформационной и термической обработке // Физика металлов и металловедение. 2018. Т. 119. № 9. С. 961-970.

134. Raj R., Thakur D. G. Effect of Particle Size and Volume Fraction on the Strengthening Mechanisms of Boron Carbide Reinforced Aluminum Metal Matrix Composites // Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part C: Journal of Mechanical Engineering Science. 2018. Vol. 233. № 4. P. 1345-1356.

135. Goh C., Wei J., Lee L. C., Gupta M. Properties and Deformation Behaviour of Mg–Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Nanocomposites // *Acta Materialia*. 2007. Vol. 55. № 15. P. 5115-5121.
136. Sanaty-Zadeh A. Comparison Between Current Models for the Strength of Particulate-Reinforced Metal Matrix Nanocomposites with Emphasis on Consideration of Hall-Petch Effect // *Materials Science and Engineering A*. 2011. № 531. P. 112-118.
137. Smallman R. E., Ngan A. H. W. *Physical Metallurgy and Advanced Materials*. 7<sup>th</sup> ed. London: Butterworth Einemann, 2007. 673 p.
138. Campbell F. C. *Structural Composite Materials*. Materials Park, Ohio: ASM International, 2010. 612 p.
139. Chernyshova T. A., Kobeleva L. I., Plishkin D. N. The Effect of the Interfacial Bonding Between Dispersoid and Matrix on Friction Behavior of Aluminum Alloy – SiC Particulate Composites // *Transactions of Joining and Welding Research Institute*. 2001. Vol. 30. P. 529-534.
140. Чернышова Т. А., Кобелева Л. И., Лемешева Т. В. Дисперсно наполненные композиционные материалы на базе антифрикционного силумина для узлов трения скольжения // *Перспективные материалы*. 2004. № 3. С. 69-75.
141. Чернышова Т.А., Кобелева Л.И., Болотова Л.К., Калашников И.Е. Трибологические характеристики алюмоматричных композиционных материалов, упрочненных наноразмерными наполнителями // *Трение и износ*. 2005. Т. 26. № 4. С. 446-450.
142. Effect of Severe Plastic Deformation on the Microstructure and Tribological Properties of a Babbitt B83 / L. G. Korshunov [et al.] // *The Physics of Metals and Metallography*. 2009. Vol. 108. № 5. P. 519-526.
143. Марукович Е. И., Карпенко Е. И. *Износостойкие сплавы*. М.: Машиностроение, 2005. 428 с.
144. Srivyas P. D., Charoo M. S. Role of Reinforcements on the Mechanical and Tribological Behavior of Aluminum Metal Matrix Composites – a Review // *Materials Today: Proceedings*. 2018. Vol. 5. № 9. P. 20041-20053.
145. Vedrtam A., Kumar A. Fabrication and Wear Characterization of Silicon Carbide and Copper Reinforced Aluminium Matrix Composite // *Computational Materials Science*. 2018. № 1. P. 5830-5836.

146. Singh K., Singh S., Shrivastava A. K. Comparison of Wear and Friction Behavior of Aluminum Matrix Alloy (Al 7075) and Silicon Carbide Based Aluminum Metal Matrix Composite under Dry Condition at Different Sliding Distance // *Materials Today: Proceedings*. 2017. Vol. 4. № 8. P. 8960-8970.

147. Walczak M., Pieniak D., Zwierzchowski M. The Tribological Characteristics of SiC Particle Reinforced Aluminium Composites // *Archives of Civil and Mechanical Engineering*. 2014. Vol. 15. № 1. P. 4-11.

148. Kumar M. P., Sadashivappa K., Prabhukumar G. P., Basavarajappa S. Dry Sliding Wear Behaviour of Garnet Particles Reinforced Zinc-Aluminium Alloy Metal Matrix Composites // *Journal of Materials Science*. 2006. Vol. 12. № 3. P. 209-213.

149. Characterization of Surface Morphology, Wear Performance and Modeling of Graphite Reinforced Aluminium Hybrid Composites / S. Arif [et al.] // *Engineering Science and Technology*. 2020. Vol. 23. № 3. P. 674-690.

150. Friction and Wear Maps of Copper Metal Matrix Composites with Different Iron Volume Content / H. Zhou [et al.] // *Tribology International*. 2018. № 132. P. 199-210.

151. Gladston J. A. K., Dinaharan I., Sheriff N. M., Selvam J. D. R. Dry Sliding Wear Behavior of AA6061 Aluminum Alloy Composites Reinforced Rice Husk Ash Particulates Produced Using Compcasting // *Journal of Asian Ceramic Societies*. 2017. Vol. 5. № 2. P. 1-9.

152. Mishra A. K., Kumar V., Srivastava R. K. Optimization of Tribological Performance of Al-6061T6–15% SiCp–15% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Hybrid Metal Matrix Composites Using Taguchi Method & Grey Relational Analysis // *Journal of Minerals and Materials Characterization and Engineering*. 2014. № 2. P. 351-361.

153. Rao D. S., Ramanaiah N. Evaluation of Wear and Corrosion Properties of AA6061/TiB<sub>2</sub> Composites Produced by FSP Technique // *Journal of Minerals and Materials Characterization and Engineering*. 2017. Vol. 5. № 6. P. 353-361.

154. Ghosh S., Sahoo P., Sutradhar G. Wear Behaviour of Al–SiCp Metal Matrix Composites and Optimization Using Taguchi Method and Grey Relational Analysis // *Journal of Minerals and Materials Characterization and Engineering*. 2012. Vol. 11. № 11. P. 1085-1094.

155. Mishra P., Rana R. S. Effect of Rice Husk Ash Reinforcements on Mechanical Properties of Aluminium Alloy (LM6) Matrix Composites // *Materials Today: Proceedings*. 2018. Vol. 5. № 2. P. 6018-6022.
156. Kumar A. V. C., Rajadurai J. S. Influence of Rutile (TiO<sub>2</sub>) Content on Wear and Microhardness Characteristics of Aluminium-Based Hybrid Composites Synthesized by Powder Metallurgy // *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*. 2016. Vol. 26. № 1. P. 63-73.
157. Idusuyi N., Olayinka J. I. Dry Sliding Wear Characteristics of Aluminium Metal Matrix Composites: a Brief Overview // *Journal of Materials Research and Technology*. 2019. Vol. 8. № 3. P. 3338-3346.
158. Deuis R. L., Subramanian C., Yellup J. M. Dry Sliding Wear of Aluminium Composites – a Review // *Composites Science and Technology*. 1997. Vol. 57. P. 415-435.
159. Chung S., Hwang B. H. A Microstructural Study of the Wear Behaviour of SiCp/Al Composites // *Tribology International*. 1994. Vol. 27. № 5. P. 307-314.
160. The Effect of Particulate Reinforcement on the Sliding Wear Behavior of Aluminum Matrix Composites / M. Roy [et al.] // *Metallurgical Transactions A*. 1992. № 23. P. 2833-2847.
161. Shipway P. H., Kennedy A. R., Wilkes A. J. Sliding Wear Behaviour of Aluminium-Based Metal Matrix Composites Produced by a Novel Liquid Route // *Wear*. 1998. № 216. P. 160-171.
162. Prusov E. S. Modern Methods of Metal Matrix Composite Alloys Production and New Approaches to Realization of Reinforcing Scheme // *Machines, Technologies, Materials*. 2014. № 1. P. 11-13.
163. Прусов Е. С., Панфилов А. А., Кечин В. А. Технологические основы получения алюмоматричных литых композиционных материалов / *Литейное производство и металлургия 2014*. Беларусь: тр. XXII междунар. науч.-техн. конф. Минск, 2014. С. 79-84.
164. Патент № 2186867 РФ, МПК С22С 1/10, С22С 21/10. Способ и устройство для получения литых композиционных материалов на основе алюминия: № 2001100658/02: заявл. 09.01.2001: опубл. 10.08.2002 / Канг Сук Бонг [и др.]. 7 с.

165. Ravikumar K., Kiran K., Sreebalaji V. S. Micro Structural Characteristics and Mechanical Behaviour of Aluminium Matrix Composites Reinforced with Titanium Carbide // *Journal of Alloys and Compounds*. 2017. № 22. P. 723.
166. Литейный композиционный сплав для деталей перфораторов / И. И. Сидорин [и др.] // *Металловедение и термообработка*. 1971. № 8. С. 23-26.
167. US Patent № 3286334. Production of Dispersion Hardened Materials: filed 16.07.1965: patented 22.11.1966 / Hay D. A. 3 p.
168. Chen R., Zhang G. Casting defects and properties of cast A356 aluminium alloy reinforced with SiC particles // *Composites Science and Technology*. 1993. Vol. 47. № 1. P. 51-56.
169. Singh H., Singh K., Vardhan S., Sharma S. M. A Comprehensive Review on the New Developments Consideration in a Stir Casting Processing of Aluminum Matrix Composites // *Materials Today: Proceedings*. 2022. Vol. 60. № 5. P. 974-981.
170. Mitra R., Mahajan Y. Interfaces in Discontinuously Reinforced Metal Matrix Composites: an Overview // *Bulletin of Materials Science*. 1995. Vol. 18. № 4. P. 405-434.
171. *Metal Matrix Composites: Custom-made Materials for Automotive and Aerospace Engineering* / ed. K. U. Kainer. Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co, 2006. 330 p.
172. Battezzati L., Greer A. L. The Viscosity of Liquid Metals and Alloys // *Acta Metallurgica*. 1989. Vol. 37. № 7. P. 1791-1802.
173. Naher S., Brabazon D., Looney L. Computational and Experimental Analysis of Particulate Distribution During Al-SiC MMC Fabrication // *Composites Part A Applied Science and Manufacturing*. 2007. Vol. 38. № 3. P. 719-729.
174. Multifunctional Metal Matrix Composites by Friction Stir Additive Manufacturing / S. Yan [et al.] // *Journal of Materials Engineering and Performance*. 2022. Vol. 31. № 8. P. 6183-6195.
175. Hashim J., Looney L., Hashmi M. S. J. Metal Matrix Composites: Production by the Stir Casting Method // *Journal of Materials Processing Technology*. 1999. № 92-93. P. 1-7.

176. Development of Particulate Treatments and Coatings to Reduce SiC Degradation by Liquid Aluminum / M. Suery [et al.] // Journal of Materials Engineering and Performance. 1993. № 2. P. 365-373.

177. Arunachalam R., Krishnan P. K., Rajaraman M. A Review on the Production of Metal Matrix Composites through Stir Casting – Furnace Design, Properties, Challenges, and Research Opportunities // Journal of Manufacturing Processes. 2019. № 42. P. 213-245.

178. Рафальский И. В. Получение литейных композиционных материалов из алюминиевых сплавов в гетерофазном состоянии с дисперсными наполнителями // Литье и металлургия. 2011. № 3 (61). С. 26-31.

179. Rahmani R., Akhlaghi F. Effect of Extrusion Temperature on the Microstructure and Porosity of A356-SiCp Composites // Journal of Materials Processing Technology. 2007. № 187. P. 433-436.

180. Эскин Г. И. К условиям введения несмачиваемой тугоплавкой фазы в расплав алюминия с помощью ультразвука // Технология легких сплавов. 1974. № 11. С. 21-25.

181. Roshini P. C., Nagasivamuni B., Raj B., Ravi K.R. Ultrasonic-Assisted Synthesis of Graphite-Reinforced Al Matrix Nanocomposites // Journal of Materials Engineering and Performance. 2015. № 24. P. 2234-2239.

182. USA Patent № 3600163. Process for Producing at Least One Constituent Dispersed in a Metal: № 715937: filed 25.03.1968: patented 17.08.1971 / Badia F. A., Rohatgi P. K. 10 p.

183. Патент № 2020042 РФ, МПК В22D 19/14, В22D 1/00, С22В 4/06, С22С 1/10, F27D 3/18. Способ получения отливок из композиционного материала на алюминиевой основе: № 4867973/02: заявл. 19.09.1990: опубл. 30.09.1994 / Борисов В. Г. [и др.]. 12 с.

184. Борисов В. Г. Разработка технологии плазменного синтеза алюминиевых сплавов композиционного типа // Металлург. 2008. № 11. С. 102-106.

185. Тучинский Л. И. Композиционные материалы, получаемые методом пропитки. М.: Металлургия, 1986. 207 с.

186. Мирошкин Н.Ю., Гулевский В.А., Цурихин С.Н., Кидалов Н.А. Влияние металлических покрытий на инфильтрацию сплава АК12 в пористый углеграфитовый каркас в условиях безавтоклавной пропитки // Заготовительные производства в машиностроении. 2022. Т. 20. № 7. С. 321-327.
187. Lü P., Yue X., Ru H., Yu L. Microstructure and Mechanical Properties of  $B_4C$ - $TiB_2$ -Al Composites Fabricated by Vacuum Infiltration // Rare Metals. 2010. Vol. 29. № 1. P. 92-97.
188. Chiou J.-M., Chung D. D. L. Characterization of Metal-Matrix Composites Fabricated by Vacuum Infiltration of a Liquid Metal Under an Inert Gas Pressure // Journal of Materials Science. 1991. № 26. P. 2583-2589.
189. Dolata A. J. Structure of Aluminum Matrix Composite with Ceramic Preform Obtained by Centrifugal Infiltration Process // Solid State Phenomena. 2013. Vol. 212. P. 7-10.
190. Compressive Characteristics of A356/Fly Ash Cenosphere Composites Synthesized by Pressure Infiltration Technique / P. K. Rohatgi [et al.] // Composites Part A: Applied Science and Manufacturing. 2006. Vol. 37. P. 430-437.
191. Дисперсно-упрочненные композиционные материалы, армированные эндогенными и экзогенными керамическими и интерметаллидными фазами / А. А. Панфилов [и др.] // Литейщик России. 2008. № 7. С. 60-64.
192. Панфилов А. А. Разработка технологии и исследование свойств литых комбинированных композиционных материалов системы Al-Ti-SiC: дис. ... канд. техн. наук: 05.16.04. Владимир, 2002. 163 с.
193. Структура и свойства дисперсно-упрочненных алюмоматричных композиционных материалов, полученных реакционным литьем / А. В. Панфилов [и др.] // Историческое наследие Сибири: тр. VII съезда литейщиков России / гл. ред. В. А. Ламин. Новосибирск, 2005. Т. 1. С. 271-275.
194. Tjong S., Ma Z. Y. Microstructural and Mechanical Characteristics of in Situ Metal Matrix Composites // Materials Science and Engineering R: Reports. 2000. Vol. 29. № 3-4. P. 49-113.

195. Юхвид В. И. Высокотемпературные жидкофазные СВС-процессы: новые направления и задачи // Известия высших учебных заведений. Цветная металлургия. 2006. № 5. С. 62-78.
196. Мержанов А. Г. Твердопламенное горение. Черноголовка: Изд-во ИСМАН, 2000. 238 с.
197. Итин В. И., Найбороденко Ю. С. Высокотемпературный синтез интерметаллических соединений / под ред. А. Д. Коротаева. Томск: Изд-во Том. унта, 1989. 212 с.
198. Reddy B. S. B., Das K., Das S. A Review on the Synthesis of in Situ Aluminum Based Composites by Thermal, Mechanical and Mechanical-Thermal Activation of Chemical Reactions // Journal of Materials Science. 2007. № 42. P. 9366-9378.
199. Щерецкий В. А., Зотуловский С. С. Триботехнические характеристики алюмоматричных композитов с гибридными наполнителями, включающими науглеродные структуры // Литейное производство. 2008. № 11. С. 11-14.
200. Hamid A. A., Ghosh P. K., Jain S. C., Ray S. Processing, Microstructure and Mechanical Properties of Cast In-Situ Al(Mg,Mn)-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(MnO<sub>2</sub>) Composite // Metallurgical and Materials Transactions A. 2005. № 36. P. 2211-2223.
201. Hamid A., Jain S. C., Ghosh P. K., Ray S. Processing, Microstructure and Mechanical Properties of Cast Al(Mg,Ti)-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(TiO<sub>2</sub>) Composite // Metallurgical and Materials Transactions A. 2006. Vol. 37. № 2. P. 469-480.
202. Mitsuaki M., Kitsudo T. Production of In-Situ Aluminum Matrix Composites through Addition of Metal Powders // Journal of Japan Foundry Engineering Society. 2005. Vol. 77. № 11. P. 731-737.
203. Druet K., Lubinski J. I., Imielinska K. A. A Tribological Research on a Reciprocating Sliding Contact of Aluminum-Ferrous Composite Against Cast-Iron // Journal of KONES Internal Combustion Engines. 2004. Vol. 11. № 1-2. P. 120-127.
204. Bolzoni L., Xia M., Nadendla H. Formation of Exuiaxed Crystal Structures in Directionally Solidified Al-Si Alloys Using Nb-Based Heterogeneous Nuclei // Scientific Reports. 2016. Vol. 6. № 1. P. 39554.
205. Сомов А. И., Тихоновский М. А. Эвтектические композиции. М.: Металлургия, 1975. 303 с.

206. Курц В., Зам П. Р. Направленная кристаллизация эвтектических материалов: получение, свойства и применение естеств. композитов / пер. с нем. яз. В. А. Польского. М.: Metallurgiya, 1980. 272 с.
207. Srinivas V., Singh V. Development of in Situ as Cast Al-Mg<sub>2</sub>Si Particulate Composite: Microstructure Refinement and Modification Studies // Transactions of the Indian Institute of Metals. 2012. Vol. 65. № 6. P. 759-764.
208. Прусов Е.С., Деев В.Б., Рахуба Е.М. Влияние температурно-временной обработки расплава на структуру и свойства эвтектических композитов системы Al-Si-Mg // Вестник горно-металлургической секции Российской академии естественных наук. Отделение металлургии. 2017. № 39. С. 170-174.
209. Bhandari R., Mallik M., Mondal M. K. Microstructure Evolution and Mechanical Properties of in Situ Hypereutectic Al-Mg<sub>2</sub>Si Composites // AIP Conference Proceedings. 2019. Vol. 2162. № 1. P. 020145.
210. Prach O., Hornik J., Mykhalenkov K. Effect of the Addition of Li on the Structure and Mechanical Properties of Hypoeutectic Al-Mg<sub>2</sub>Si Alloys // Acta Polytechnica. 2015. Vol. 55. № 4. P. 253-259.
211. Refinement of Mg<sub>2</sub>Si Reinforcement in a Commercial Al-20%Mg<sub>2</sub>Si In-Situ Composite with Bismuth, Antimony and Strontium / N. A. Nordin [et al.] // Materials Characterization. 2013. № 86. P. 97-107.
212. Effect of Ultrasonic Stirring on the Microstructure and Mechanical Properties of in Situ Mg<sub>2</sub>Si/Al Composite / J. Lin [et al.] // Materials Chemistry and Physics. 2016. № 178. P. 112-118.
213. Khorshidi R., Honarbakhsh-Raouf A., Mahmudi R. Effect of Minor Gd Addition on the Microstructure and Creep Behavior of a Cast Al-15Mg<sub>2</sub>Si in Situ Composite // Materials Science and Engineering A. 2018. № 718. P. 9-18.
214. Wu X., Zhang G., Wu F., Wang Z. Influence of Neodymium Addition on Microstructure, Tensile Properties and Fracture Behavior of Cast Al-Mg<sub>2</sub>Si Metal Matrix Composite // Journal of Rare Earths. 2013. Vol. 31. № 3. P. 307-312.
215. Yi S. Effect of Pr Modification Treatment on the Microstructure and Mechanical Properties of Cast Al-Mg<sub>2</sub>Si Metal Matrix Composite // Advanced Materials Research. 2014. № 936. P. 23-27.

216. Effects of Eu Modification and Heat Treatment on Microstructure and Mechanical Properties of Hypereutectic Al–Mg<sub>2</sub>Si Composites / Y. Jin [et al.] // *Materials Science and Engineering A*. 2021. Vol. 831. № 3. P. 142227.
217. Deev V., Prusov E., Ri E. K. Physical Methods of Processing the Melts of Metal Matrix Composites: Current State and Prospects // *Russian Journal of Non-Ferrous Metals*. 2022. Vol. 63. № 3. P. 292-304.
218. Ko D.-G., Yu G.-H., Youn J.-I., Kim Y.-J. Ultrasonic Effect on Refinement of Mg<sub>2</sub>Si and Mechanical Properties of in Situ Al-Mg-Si Composites // *Advanced Materials Research*. 2009. № 79-82. P. 549-552.
219. Saffari S., Akhlaghi F. Microstructure and Mechanical Properties of Al-Mg<sub>2</sub>Si Composite Fabricated In-Situ by Vibrating Cooling Slope // *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*. 2018. Vol. 28. № 4. P. 604-612.
220. Qin Q. D., Zhao Y. G. Nonfaceted Growth of Intermetallic Mg<sub>2</sub>Si in Al Melt During Rapid Solidification // *Journal of Alloys and Compounds*. 2008. Vol. 462. № 1. P. 28-31.
221. Zhao D., Liu X., Liu Y., Bian X. In Situ Preparation of Al Matrix Composites Reinforced by TiB<sub>2</sub> Particles and Sub-Micron ZrB<sub>2</sub> // *Journal of Materials Science*. 2005. Vol. 40. № 16. P. 4365-4368.
222. Liang Y., Zhou J., Dong S., Yang T. Thermodynamic Analysis of the Formation of In-Situ Reinforced Phases in Cast Al-4.5Cu Alloy // *Journal of Wuhan University of Technology – Materials Science Edition*. 2008. Vol. 23. № 3. P. 342-345.
223. Fabrication and Properties of in Situ Synthesized Particles Reinforced Aluminum Matrix Composites of Al–Zr–O–B System / G. R. Li [et al.] // *Journal of Materials Science*. 2007. Vol. 42. № 14. P. 5442-5447.
224. Chen T. J., Jian L., Yuan H. Casting Fabrication of in Situ Al<sub>3</sub>Ti-Al Composites and their Wear Behaviors // *China Foundry*. 2009. Vol. 6. № 4. P. 319-327.
225. Microstructure and Properties of in Situ Al/TiB<sub>2</sub> Composite Fabricated by In-Melt Reaction Method / Z. Y. Chen [et al.] // *Metallurgical and Materials Transactions A*. 2000. № 31. P. 1959-1964.

226. Патент № 357249 СССР, МПК С22С 1/02. Способ введения азота в сплавы на основе легких металлов: № 1442909/22-1: заявл. 25.05.1970: опубл. 31.10.1972 / Дьяченко Л. И. [и др.], 4 с.
227. Zheng Q., Wu B., Reddy R. In-Situ Processing of AlN-Al Alloy Composites // State of the Art in Cast Metal Matrix Composites in the Next Millennium – 2000 TMS Fall Meeting / ed. P. K. Rohatgi. Warrendale: TMS, 2000. P. 112.
228. Zheng Q., Reddy R. G. In Situ Processing of Al Alloy Matrix Composites // Affordable Metal-Matrix Composites for High Performance Applications / eds. A. B. Pandey, K. L. Kendig, T. J. Watson. Warrendale: TMS, 2001. P. 199-210.
229. Wu B., Reddy R. In-Situ Formation of SiC-Reinforced Al-Si Alloy Composite Using Methane Gas Mixtures // Metallurgical and Materials Transaction B. 2002. Vol. 33. № 4. P. 543-550.
230. Mitrica D., Moldovan P. In-Situ Synthesis of Al-Si/SiCp Composites by Reactive Gas Injection Method // UPB Scientific Bulletin. Series B: Chemistry and Materials Science. 2012. Vol. 74. № 4. P. 185-194.
231. Zheng Q., Reddy R. G. In-Situ Processing of Al Alloy Matrix Composites Using Gas-Bubbling Method // The 2002 NSF Conference. San Juan, 2002. P. 159.
232. Ji Y., Gao X., Zhong T. Formation and Microstructure of an In Situ Aluminum Composite by Oxygen Spray Technique // Journal of Materials Engineering and Performance. 1999. № 8. P. 168-170.
233. Патент № 2230810 РФ, МПК С22С 1/10, С22С 21/06. Способ получения алюминиево-магниевого сплава: № 2003107593/02: заявл. 19.03.2003: опубл. 20.06.2004 / Александровский С. В. [и др.], 5 с.
234. Yang B., Wang Y. O., Zhou B. L. The Mechanism of Formation of TiB<sub>2</sub> Particulates Prepared by in Situ Reaction in Molten Aluminum // Metallurgical and Materials Transactions B. 1998. № 29. P. 635-640.
235. Lee K. B., Sim H. S., Kwon H. Fabrication of Al/AlN Composites by in Situ Reaction // Journal of Materials Science. 2006. № 41. P. 6347-6352.
236. Huang Z.-J., Yang B., Cui H., Zhang J.-S. Study on the Fabrication of Al Matrix Composites Strengthened by Combined In-Situ Alumina Particle and In-Situ Al-

loying Elements // Material Science and Engineering A. 2003. Vol. 351. № 1-2. P. 15-22.

237. The Behavior and Effect of Rare Earth CeO<sub>2</sub> on In-Situ TiC/Al Composite / Y. Liu [et al.] // Metallurgical and Materials Transactions A. 2004. Vol. 35. № 8. P. 2511-2515.

238. Баландин В. М. Исследование условий получения и свойств литых композиционных материалов на основе алюминия с добавками углерода и титана: дис. ... канд. техн. наук: 05.16.01. Владимир, 1992. 185 с.

239. Li P., Kandalova E. G., Nikitin V. I. In Situ Synthesis of Al/TiC in Aluminum Melt // Materials Letters. 2005. Vol. 59. № 19-20. P. 2545-2548.

240. Никитин В. И., Никитин К. В. Наследственность в литых сплавах. М.: Машиностроение-1, 2005. 475 с.

241. Луц А. Р., Макаренко А. Г. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез алюминиевых сплавов. М.: Машиностроение, 2008. 174 с.

242. Карбидообразование в алюминиевых расплавах при воздействии на них упругими колебаниями низких частот / Э. А. Попова [и др.] // Металлы. 2006. № 6. С. 3-7.

243. Maleki A., Meratian M., Niroumand B., Gupta M. Synthesis of In-Situ Aluminum Matrix Composite Using a New Activated Powder Injection Method // Metallurgical and Materials Transactions A. 2008. Vol. 39. № 12. P. 3034-3039.

244. Microstructures and Mechanical Properties of Al-Fe Composites Produced by Plasma Synthesis Method / J.-M. Lee [et al.] // Materials Australia. 2004. № 28. P. 889-894.

245. Mahendra K. V., Radhakrishna K. Characterization of Stir Cast Al-Cu-(Fly Ash + SiC) Hybrid Metal Matrix Composites // Journal of Composite Materials. 2009. Vol. 44. № 8. P. 989-1005.

246. Kumar S., Panwar R., Pandey O. P. Effect of Dual Reinforced Ceramic Particles on High Temperature Tribological Properties of Aluminum Composites // Ceramics International. 2013. Vol. 39. № 6. P. 6333-6342.

247. Suresha S., Sridhara B. K. Effect of Addition of Graphite Particulates on the Wear Behaviour in Aluminium-Silicon Carbide-Graphite Composites // *Materials and Design*. 2010. Vol. 31. № 4. P. 1804-1812.

248. Influence of Sliding Speed on the Dry Sliding Wear Behaviour and the Subsurface Deformation on Hybrid Metal Matrix Composite / S. Basavarajappa [et al.] // *Wear*. 2007. Vol. 262. № 7. P. 1007-1012.

249. Effect of Graphite Particle Reinforcement on Dry Sliding Wear of SiC/Gr/Al Composites / L. Jinfeng [et al.] // *Rare Metal Materials and Engineering*. 2009. Vol. 38. № 11. P. 1894-1898.

250. Khatkar S. K., Suri N. M., Kant S., Pankaj. A Review on Mechanical and Tribological Properties of Graphite Reinforced Self Lubricating Hybrid Metal Matrix Composites // *Reviews on Advanced Materials Science*. 2019. Vol. 56. № 1. P. 1-20.

251. Bodunrin M., Alaneme K. K., Chown L. H. Aluminium Matrix Hybrid Composites: a Review of Reinforcement Philosophies; Mechanical, Corrosion and Tribological Characteristics // *Journal of Materials Research and Technology*. 2015. Vol. 10. № 4. P. 434-445.

252. Alaneme K. K., Akintunde I., Olubambi P., Adewale Oke T. M. Fabrication Characteristics and Mechanical Behaviour of Rice Husk Ash–Alumina Reinforced Al-Mg-Si Alloy Matrix Hybrid Composites // *Journal of Materials Research and Technology*. 2013. Vol. 2. № 1. P. 60-67.

253. Kanth U. R., Rao P. S., Krishna M. G. Mechanical Behaviour of Fly Ash/SiC Particles Reinforced Al-Zn Alloy-Based Metal Matrix Composites Fabricated by Stir Casting Method // *Journal of Materials Research and Technology*. 2019. Vol. 8. № 1. P. 737-744.

254. Influence of B<sub>4</sub>C and Industrial Waste Fly Ash Reinforcement Particles on the Micro Structural Characteristics and Mechanical Behavior of Aluminium (Al–Mg–Si-T6) Hybrid Metal Matrix Composite / M. S. Kumar [et al.] // *Journal of Materials Research and Technology*. 2021. Vol. 15. № 5. P. 1201-1216.

255. Fabrication Characteristics and Mechanical Behavior of Rice Husk Ash-Silicon Carbide reinforced Al-6061 Alloy Matrix Hybrid Composite / S. Sarkar [et al.] // *Materials Today: Proceedings*. 2018. Vol. 5. № 5. P. 12706-12718.

256. Ozdemir N., Yakuphanoglu F. The Effects of Particle Size and Volume Fraction of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  on Electronic Thermal Conductivity of  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  Particulate Reinforced Aluminum Composites (Al/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ MMC) // The International Journal of Advanced Manufacturing Technology. 2006. Vol. 29. № 3-4. P. 226-229.
257. Cerit A. A. Investigation of the Low-Speed Impact Behavior of Dual Particle Size Metal Matrix Composites // Materials and Design. 2014. № 57. P. 330-335.
258. Чернышова Т.А., Кобелева Л.И., Болотова Л.К., Катин И.В. Структура и свойства гибридных композиционных материалов // Металлы. 2013. № 2. С. 73.
259. Progress in Research on Hybrid Metal Matrix Composites / M.Y. Zhou [et al.] // Journal of Alloys and Compounds. 2020. Vol. 838. P. 155274.
260. Rohatgi P. K., Asthana R. Interfacial Aspects of Processability and Property Development in Discontinuously Reinforced Cast Metal Matrix Composites // Controlled Interphases in Composite Materials / ed. H. Ishida. Springer, 1990. P. 637-651.
261. Панфилов А.В., Панфилов А.А., Чернышова Т.А., Кобелева Л.И., Болотова Л.К. Формирование структуры и свойств новых комбинированных алюмоматричных композиционных материалов, полученных с использованием «in-situ» процесса // Процессы литья. 2004. № 4. С. 23-26.
262. Singh V. K., Chauhan S., Gope P., Chaudhary A. Enhancement of Wettability of Aluminum Based Silicon Carbide Reinforced Particulate Metal Matrix Composite // High Temperature Materials and Processes. 2014. Vol. 34. № 2. P. 163-170.
263. Aksenov A. A., Belov N. A., Medvedeva S. V. The Study of the Interaction at Interfaces in MMCp and MMCf Composite Materials Based on the Aluminium Alloys with SiC // Materials Science Forum. 2002. Vol. 396-402. P. 239-244.
264. Viala J. C., Bosselet F., Laurent V., Lepetitcorps Y. Mechanism and Kinetics of the Chemical Interaction Between Liquid Aluminium and Silicon-Carbide Single Crystals // Journal of Materials Science. 1993. № 28. P. 5301-5312.
265. Изучение процессов смачивания карбида кремния алюминиевыми расплавами / Э. А. Попова [и др.] // Расплавы. 2008. № 3. С. 10-12.
266. Ureña A., Rodriguez D. E., Gil L. Oxidation Barriers on SiC Particles for Use in Aluminium Matrix Composites Manufactured by Casting Route: Mechanisms of

Interfacial Protection // *Journal of Materials Science*. 2002. Vol. 37. № 21. P. 4633-4643.

267. A Comparison Study of Applying Metallic Coating on SiC Particles for Manufacturing of Cast Aluminum Matrix Composites / R. T. Mousavian [et al.] // *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology*. 2015. Vol. 81. № 1. P. 433-444.

268. Bajakke P. A., Malik V., Deshpande A. S. Particulate Metal Matrix Composites and their Fabrication Via Friction Stir Processing – a Review // *Materials and Manufacturing Processes*. 2019. Vol. 34. № 1. P. 833-881.

269. Структура межфазных границ и механическое поведение композиционного материала на основе алюминия, армированного частицами карбида кремния / Т. А. Чернышева [и др.] // *Перспективные материалы*. 1997. № 1. С. 27-33.

270. Myriounis D. P., Hasan S. T., Matikas T. E. Microdeformation Behaviour of Al-SiC Metal Matrix Composites // *Composite Interfaces*. 2008. Vol. 15. № 5. P. 495-514.

271. The Effect of a Particle–Matrix Interface on the Young’s Modulus of Al–SiC Composites / P. Krizik [et al.] // *Journal of Composite Materials*. 2016. Vol. 50. № 1. P. 90-108.

272. Handbook of Adhesion Technology / eds. L. F. M. Silva, A. Öchsner, R. D. Adams. 2<sup>nd</sup> ed. New York: Springer Science+Business Media, 2018. 1805 p.

273. Chanda M. Interatomic and Intermolecular Forces // *Science of Engineering Materials*. London: Palgrave, 1979. P. 31-70.

274. Kaplan W. D., Chatain D., Wynblatt P., Carter W. C. A Review of Wetting Versus Adsorption, Complexions, and Related Phenomena: the Rosetta Stone of Wetting // *Journal of Materials Science*. 2013. Vol. 48. № 17. P. 5681-5717.

275. Cornie J. A. Designing Interfaces // *MRS Bulletin*. 1991. Vol. 16. № 4. P. 27-30.

276. Sobczak J. J., Drenchev L., Asthana R. Nomograms for Rapid Assessment of Particle Sedimentation Behaviour in Liquid Phase Processing of Particle Reinforced Metal Composites // *International Journal of Cast Metals Research*. 2013. Vol. 26. № 2. P. 122-128.

277. Chen X.-H., Yan H. Solid-liquid interface dynamics during solidification of Al 7075-Al<sub>2</sub>O<sub>3np</sub> based metal matrix composites // *Materials & Design*. 2016. Vol. 94. P. 148-158.

278. Wang M., Han Q. Particle Pushing During Solidification of Metals and Alloys // *Materials Science Forum*. 2014. № 783-786. P. 1513-1517.

279. Youssef Y. M., Dashwood R. J., Lee P. D. Effect of Clustering on Particle Pushing and Solidification Behaviour in TiB<sub>2</sub> Reinforced Aluminium PMMCs // *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*. 2005. Vol. 36. № 6. P. 747-763.

280. Kim J. K., Rohatgi P. K. An Analytical Solution of the Critical Interface Velocity for the Encapturing of Insoluble Particles by a Moving Solid/Liquid Interface // *Metallurgical and Materials Transactions A*. 1998. № 29. P. 351-358.

281. Rossi P., Suarez S., Soldera F., Mucklich F. Quantitative Assessment of the Reinforcement Distribution Homogeneity in CNT/Metal Composites // *Advanced Engineering Materials*. 2015. Vol. 17. № 7. P. 1017-1021.

282. Raj R., Thakur D. G. Qualitative and Quantitative Assessment of Microstructure in Al-B<sub>4</sub>C Metal Matrix Composite Processed by Modified Stir Casting Technique // *Archives of Civil and Mechanical Engineering*. 2016. Vol. 16. № 4. P. 949-960.

283. Оценка равномерности распределения частиц Ti<sub>2</sub>NbAl в алюмоматричном композиционном материале / И. Е. Калашников [и др.] // *Перспективные материалы*. 2022. № 5. С. 40-48.

284. Rezayat M., Gharechomaghlu M., Mirzadeh H., Parsa M. H. A Comprehensive Approach for Quantitative Characterization and Modeling of Composite Microstructures // *Applied Mathematical Modelling*. 2016. Vol. 40. № 19-20. P. 8826-8831.

285. Прусов Е.С., Кечин В.А. Системный подход к проектированию металломатричных композиционных материалов / Ключевые тренды в композитах: наука и технологии: сборник материалов Международной научно-практической конференции. 2019. С. 612-616.

286. Прусов Е.С., Кечин В.А. Синтез композиционных сплавов триботехнического назначения // *Металлургия машиностроения*. 2017. № 2. С. 34-37.

287. Хрущов М. М. Трение, износ и микротвердость материалов: избр. работы (к 120-летию со дня рождения) / отв. ред. И. Г. Горячева; предисл. И. Г. Го-

рячевой; вступ. ст. И. А. Буяновского, М. М. Хрушова. М.: КРАСАНД, 2012. 512 с.

288. Гуляев Б. Б. Синтез сплавов. (Основные принципы. Выбор компонентов). М.: Metallurgy, 1984. 159 с.

289. Кечин В. А. Разработка составов сплавов и технологии изготовления литых протекторов: дис. ... д-ра техн. наук: 05.16.04. Л., 1988. 370 с.

290. Ганеев А. А. Повышение жаропрочности литейных никелевых сплавов с использованием методов активного и пассивного экспериментов: дис. ... д-ра техн. наук: 05.16.04. Уфа, 2000. 476 с.

291. Колокольцев В. М. Теоретические и технологические основы разработки литейных износостойких сплавов системы железо-углерод-элемент: дис. ... д-ра техн. наук: 05.16.04. Магнитогорск, 1998. 427 с.

292. Keene B. Review of Data for the Surface Tension of Pure Metals // International Materials Reviews. 1993. Vol. 38. № 4. P. 157-192.

293. Cong X.-S., Shen P., Wang Y., Jiang Q.-C. Wetting of Polycrystalline SiC by Molten Al and Al-Si Alloys // Applied Surface Science. 2014. № 317. P. 140-146.

294. Pai B. C., Ramani G., Pillai R. M., Satyanarayana K. G. Role of Magnesium in Cast Aluminum Alloy Matrix Composites // Journal of Materials Science. 1995. № 30. P. 1903-1911.

295. Fang X., Fan T., Zhang D. Work of Adhesion in Al/SiC Composites with Alloying Element Addition // Metallurgical and Materials Transactions A. 2013. № 44. P. 5192-5201.

296. Improving Al Wettability on B<sub>4</sub>C by Transition Metal Doping: a Combined DFT and Experiment Study / W. Zhixuan [et al.] // Rare Metal Materials and Engineering. 2017. Vol. 46. № 9. P. 2345-2351.

297. Chatain S., Gonella C., Bordier G., Le N. J. Thermodynamic Activity Measurements of the Liquid Cu-Gd Alloy by High Temperature Mass Spectrometry // Journal of Alloys and Compounds. 1995. Vol. 228. № 1. P. 112-118.

298. Modeling Activity and Interaction Coefficients of Components of Multi-component Alloy Melts: an Example of Iron Melt / N. Zhang [et al.] // High Temperature Materials and Processes. 2013. Vol. 32. № 3. P. 215-221.

299. Estimation of Thermodynamic Properties of Cu–La Binary Alloy with Modified Miedema's Theory / H.-h. Li [et al.] // *Russian Journal of Physical Chemistry A*. 2016. № 90. P. 11-17.
300. Ding X., Fan P., Han Q. Models of Activity and Activity Interaction Parameter in Ternary Metallic Melt // *Acta Metallurgica Sinica*. 1994. Vol. 30. P. 49-60.
301. Fan P., Chou K.-C. A Self-Consistent Model for Predicting Interaction Parameters in Multicomponent Alloys // *Metallurgical and Materials Transactions A*. 1999. № 30. P. 3099-3102.
302. Wang F. M., Li X. P., Han Q. Y., Zhang N. X. A Model for Calculating Interaction Coefficients Between Elements in Liquid and Iron-Base Alloy // *Metallurgical and Materials Transactions B*. 1997. Vol. 28. P. 109-113.
303. Han D., Yoon J. The Wettability of Silicon Carbide by Liquid Pure Aluminum and Aluminum Alloys // *SAE Transactions*. 1994. Vol. 103. № 5. P. 597-604.
304. Laurent V., Chatain D., Eustathopoulos N. Wettability of SiC by aluminum and Al-Si alloys // *Journal of Materials Science*. 1987. Vol. 22. P. 244–250.
305. Carotenuto G., Gallo A., Nicolais L. Degradation of SiC Particles in Aluminium-Based Composites // *Journal of Materials Science*. 1994. № 29. P. 4967-4974.
306. Pech-Canul M. I., Katz R. N., Makhlof M. M. Optimum Parameters for Wetting Silicon Carbide by Aluminum Alloys // *Metallurgical and Materials Transactions A*. 2000. № 31. P. 565-573.
307. Fan T., Yang G., Zhang D. Prediction of Chemical Stability in SiCp/Al Composites with Alloying Element Addition Using Wilson Equation and an Extended Miedema Model // *Materials Science and Engineering A*. 2005. Vol. 394. № 1-2. P. 327-338.
308. Wilson G. M. Vapor-Liquid Equilibrium. XI. A New Expression for the Excess Free Energy of Mixing // *Journal of the American Chemical Society*. 1964. Vol. 86. № 2. P. 127-130.
309. Tao D. P. Prediction of the Thermodynamic Properties of Multicomponent Liquid Alloys by Binary Infinite Dilute Activity Coefficients // *Metallurgical and Materials Transactions B*. 2001. № 32. P. 1205-1211.

310. Tao D.-P., Yang X.-W. Prediction on Thermodynamic Properties of Ternary Molten Salts from Wilson Equation // Metallurgical and Materials Transactions B. 1997. № 28. P. 725-727.

311. Fan T., Yang G., Zhang D. Thermodynamic Effect of Alloying Addition on In-Situ Reinforced TiB<sub>2</sub>/Al Composites // Metallurgical and Materials Transactions A. 2005. № 36. P. 225-233.

312. Fan T. X., Yang G. J., Chen J. Q., Zhang D. Model Prediction of Thermodynamics Activity in Multicomponent Liquid Alloy // Key Engineering Materials. 2006. Vol. 313. P. 19-24.

313. Fan T., Zhang C., Chen J., Zhang D. Thermodynamics and Kinetics to Alloying Addition on In-Situ AlN/Mg Composites Synthesis via Displacement Reactions in Liquid Mg Melt // Metallurgical and Materials Transactions A. 2009. Vol. 40. P. 2743–2750.

314. Miedema A., Chatel P., Boer F. D. Cohesion in Alloys – Fundamental of a Semi-Empirical Model // Physica B - Condensed Matter. 1980. Vol. 100. № 1. P. 1-28.

315. Прусов Е. С., Шабалдин И. В., Деев В. Б. Оценка влияния легирующих элементов на межфазное взаимодействие компонентов литых алюмоматричных композитов по изменению термодинамической активности // Вестник Сибирского государственного индустриального университета. 2022. № 3 (41). С. 37-44.

316. Prusov E., Kechin V. General Concept of Cast Metal Matrix Composites Design // Proceedings of the 73<sup>rd</sup> World Foundry Congress “Creative Foundry”. Krakow, 2018. P. 199-200.

317. Prusov E., Deev V., Kechin V. Selection of Reinforcing Phases for Aluminum Matrix Composites Using Thermodynamic Stability Criterion // Proceedings of the METAL 2020: 29<sup>th</sup> International Conference on Metallurgy and Materials. Brno, 2020. P. 1067-1072.

318. Кечин В.А., Прусов Е.С. Элементы в первичном алюминии: генезис и классификация // Металлургия машиностроения. 2016. № 1. С. 18-21.

319. Прусов Е.С., Кечин В.А. Развитие методологии синтеза металломатричных композиционных материалов / Теория и практика литых композиционных

материалов : сб. тр. междунар. науч.-техн. конф. Владимир: Изд-во ВлГУ, 2019. С. 35-38.

320. Прогноз двойных диаграмм состояния : По статистическим критериям / В. М. Воздвиженский. - М. : Metallurgia, 1975. 223 с.

321. Морачевский А.Г. Термодинамика фазовых равновесий и твердых фаз в металлических системах. Л.: ЛПИ им. М.И. Калинина. 1983. 84 с.

322. Морачевский А. Г., Сладков И. Б. Термодинамические расчеты в металлургии: справ. М.: Metallurgia, 1985. 137 с.

323. Прусов Е.С., Деев В.Б., Власов А.В., Гурьев А.М. Оценка термомеханической совместимости компонентов литых металломатричных композитов // *Фундаментальные проблемы современного материаловедения*. 2020. Т. 17. № 4. С. 495-501.

324. Investigation of Stresses Induced Due to the Mismatch of the Coefficients of Thermal Expansion of the Matrix and the Strengthening Particle in Aluminum-Based Composites / O. V. Matvienko [et al.] // *Metals*. 2021. Vol. 11. № 2. P. 279.

325. Effect of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Nanoparticles as Reinforcement on the Tensile Behavior of Al-12Si Composites / P. Ma [et al.] // *Metals*. 2017. Vol. 7. № 9. P. 359.

326. Experimental Investigation and Modelling of Hot Forming B<sub>4</sub>C/AA6061 Low Volume Fraction Reinforcement Composites / K. Zheng [et al.] // *Journal of Theoretical and Applied Mechanics*. 2018. Vol. 56. № 2. P. 457-469.

327. Hassan S. F., Gupta M. Development of High Performance Magnesium Nano-Composites Using Nano-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> as Reinforcement // *Materials Science and Engineering A*. 2005. Vol. 392. № 1-2. P. 163-168.

328. Parrini L., Schaller R. Thermal Stresses in Metal Matrix Composites Studied by Internal Friction // *Acta Materialia*. 1996. № 44. P. 4881-4888.

329. Применение металломатричного композиционного материала Al-SiC для теплоотводящих оснований приборов силовой электроники / К. Н. Нищев [и др.] // *Все материалы. Энциклопедический справочник*. 2012. № 1. С. 9-13.

330. Прусов Е.С., Деев В.Б., Власов А.В. Выбор компонентов литых металломатричных композитов по критерию удельной жесткости // *Фундаментальные проблемы современного материаловедения*. 2021. Т. 18. № 1. С. 30-35.

331. Huang J. Y., Ling Z., Wu G. Q. Effects of Particle-Reinforcement on Elastic Modulus of Metal-Matrix Composites // *Materials Science Forum*. 2010. № 650. P. 285-289.
332. Rhoades S. A. Market Share Inequality, the HHI, and Other Measures of the Firm-Composition of a Market // *Review of Industrial Organization*. 1995. № 10. P. 657-674.
333. A Data-Driven Review of Thermoelectric Materials: Performance and Resource Considerations / M. W. Gaultois [et al.] // *Chemistry of Materials*. 2013. Vol. 25. № 15. P. 2911-2920.
334. Свидетельство о регистрации программы для ЭВМ RU 2016615367. Расчет термодинамических характеристик металлургических реакций / Прусов Е.С., Тюленев Н.Ю. Заявка № 2016612861 от 30.03.2016; опублик. 23.05.2016.
335. Прусов Е.С. Программное обеспечение для термодинамического моделирования литейно-металлургических процессов // *Металлургия машиностроения*. 2016. № 5. С. 43-45.
336. Belov N. A., Eskin D. G., Aksenov A. A. *Multicomponent Phase Diagrams: Applications for Commercial Aluminum Alloys*. 1<sup>st</sup> ed. Amsterdam: Elsevier, 2005. 424 p.
337. Курбаткина Е.И., Белов Н.А., Аксенов А.А. Количественный анализ фазовой диаграммы Al-Si-C применительно к алюмоматричным композиционным материалам // *Литейщик России*. 2012. № 11. С. 23-27.
338. Handwerker C. A., Vaudin M. D., Kattner U. R., Lee D. J. Interface Reactions and Phase Stability in the Al-SiC System // *Metal-Ceramic Interfaces: Proceedings of International Workshop* / eds. M. Ruhle, A. G. Evans, M. F. Ashby, J. P. Hirth. New York: Pergamon Press, 1989. P. 129-137.
339. Viala J. C., Fortier P., Bouix J. Stable and Metastable Phase Equilibria in the Chemical Interaction Between Aluminum and Silicon Carbide // *Journal of Materials Science*. 1990. № 25. P. 1842-1850.
340. Landolt-Bornstein. *Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology*. New Series. Group IV. Physical Chemistry. Vol. 11. Ternary Alloy Systems. Phase Diagrams, Crystallographic and Thermodynamic Data. Subvol. A.

Light Metal Systems. Pt. 1. Selected Systems from Ag-Al-Cu to Al-Cu-Er / ed. W. Martienssen. Berlin: Springer, 2004. 445 p.

341. Viala J. C., Fortier P., Bouix J. Development in the Science and Technology of Composite Materials // Proceedings of 1<sup>st</sup> European Conference on Composite Materials. Bordeaux, 1985. P. 583-588.

342. Park J. K., Lucas J. P. Moisture Effect on SiCp/6061 Al MMC: Dissolution of Interfacial  $Al_4C_3$  // Scripta Materialia. 1997. Vol. 37. № 4. P. 511-516.

343. Prediction of Si Contents to Suppress the Interfacial Reaction in the SiCp/2014 Al Composite / J. C. Lee [et al.] // Acta Materialia. 1998. Vol. 46. № 8. P. 2635-2643.

344. Панфилов А. А., Прусов Е. С., Кечин В. А. Особенности металлургических процессов при выплавке алюмоматричных литых композиционных материалов // Литейщик России. 2018. № 11. С. 10-13.

345. Schuster J. C., Palm M. Reassessment of the Binary Aluminum-Titanium Phase Diagram // Journal of Phase Equilibria and Diffusion. 2006. № 27. P. 255-277.

346. Hori S., Tai H., Matsumoto E. Solid Solubility of Titanium in Aluminum // Journal of Japan Institute of Light Metals. 1984. Vol. 34. № 7. P. 377-381.

347. Мондольфо Л. Ф. Структура и свойства алюминиевых сплавов / пер. с англ. под ред. Ф. И. Квасова [и др.]. М.: Металлургия, 1979. 639 с.

348. The Reaction in Ti-SiC Composite Powders and the Properties of the Sprayed Coatings / A. L. Borisova [et al.] // Soviet Powder Metallurgy and Metal Ceramics. 1985. № 24. P. 769-773.

349. Borisova A. L., Martsenyuk I. S., Turkevich V. Z. Effect of the Dispersion of Silicon Carbide on the Nature of Interaction of the Components of the Ti-SiC System // Soviet Powder Metallurgy and Metal Ceramics. 1988. № 27. P. 799-802.

350. Choi S. K., Chandrasekaran M., Brabers M. J. Interaction Between Titanium and SiC // Journal of Materials Science. 1990. № 25. P. 1957-1964.

351. Владимиров Л. П. Термодинамические расчеты равновесия металлургических реакций. М.: Металлургия, 1970. 528 с.

352. Chernyshova T. A., Rebrov A. V. Interaction Kinetics of Boron Carbide and Silicon Carbide with Liquid Aluminium // *Journal of the Less Common Metals*. 1986. Vol. 117. P. 203-207.

353. Thermodynamics of the Effect of Alloying of Phase Formation during Crystallization of Aluminum Matrix Composites with Exogenous Reinforcement / E.S. Prusov [et al.] // *Russian Journal of Non-Ferrous Metals*. 2022. Vol. 63. № 6. P. 631–640.

354. The effect of alloying elements on the interaction of boron carbide with aluminum melt / E.S. Prusov [et al.] // *Non-Ferrous Metals*. 2021. Vol. 50. № 1. P. 27–33.

355. Патент на изобретение RU 2492261 С1. Литой композиционный сплав и способ его получения / Прусов Е.С., Панфилов А.А., Кечин В.А. Заявка № 2011154300/02 от 28.12.2011; 10.09.2013.

356. Патент на полезную модель 198414 U1. Устройство для получения литых композиционных сплавов / Прусов Е.С., Деев В.Б., Ткач Д.А. Заявка № 2019114396 от 07.05.2019; опубл. 06.07.2020.

357. Aniban N., Pillai R. M., Pai C. B. An Analysis of Impeller Parameters for Aluminium Metal Matrix Composites Synthesis // *Materials and Design*. 2002. Vol. 23. № 6. P. 553-556.

358. A Stir Casting System for Drawdown of Light Particles in Manufacturing of Metal Matrix Composites / T. T. Tran [et al.] // *Journal of Materials Processing Technology*. 2018. № 257. P. 123-131.

359. Muhammad F., Jalal S. A Comparative Study of the Impact of the Stirrer Design in the Stir Casting Route to Produce Metal Matrix Composites // *Advances in Materials Science and Engineering*. 2021. № 5. P. 1-15.

360. Технологические особенности получения литых алюмоматричных композиционных материалов с карбидом бора методом механического замешивания / Е. С. Прусов [и др.] // *Литейное производство*. 2021. № 12. С. 12-16.

361. Prusov E.S., Panfilov A.A., Kechin V.A. Formation of phase composition of aluminum matrix composites during mechanical activation and self-propagating

high-temperature synthesis // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. 2020. Vol. 896. № 1. P. 012089.

362. Prusov E.S., Panfilov A.A., Kechin V.A. Role of powder precursors in production of composite alloys using liquid-phase methods // Russian Journal of Non-Ferrous Metals. 2017. Vol. 58. № 3. P. 308–316.

363. Прусов Е.С., Панфилов А.А., Кечин В.А. Получение композиционных сплавов с использованием СВС-процесса // Металлургия машиностроения. 2015. № 4. С. 28-30.

364. Kawaguchi M., Fukui T., Morinishi K. Contribution of Particle–Wall Distance and Rotational Motion of a Single Confined Elliptical Particle to the Effective Viscosity in Pressure-Driven Plane Poiseuille Flows // Applied Sciences. 2021. Vol. 11. P. 6727.

365. Pal R. New Generalized Viscosity Model for Non-Colloidal Suspensions and Emulsions // Fluids. 2020. Vol. 5. P. 150.

366. Matijasic G., Glasnovic A. Influence of dispersed phase characteristics on rheological behavior of suspensions // Chemical and Biochemical Engineering Quarterly. 2002. Vol. 16. P. 165–172.

367. Yarandi F. M., Rohatgi P. K., Ray S. Fluidity and microstructure formation during flow of Al–SiC particle composites // JMEPEG. 1993. № 2. P. 359-364.

368. Прусов Е. С., Шаршин В. Н. Жидкотекучесть металломатричных композитов / Теория и практика литых композиционных материалов : сб. тр. междунар. науч.-техн. конф. Владимир: Изд-во ВлГУ, 2019. С. 134-136.

369. Nath D., Rohatgi P. K. Fluidity of mica particles dispersed aluminium alloys // Journal of Materials Science. 1981. Vol. 16. № 4. P. 983.

370. Изотов В.А., Шатульский А.А. Проектирование литниковых систем для отливок из легких сплавов. Москва, 2019. 151 с.

371. Кеннеди Д.О., Свердлин А.В., Черч Дж.С. Определение параметров литниковой системы для литых композиционных материалов // Литейное производство. 1994. № 9. С. 15-17.

372. Прусов Е.С., Деев В.Б., Киреев А.В. Жидкофазный синтез металло-матричных композитов гибридного состава // *Фундаментальные проблемы современного материаловедения*. 2021. Т. 18. № 4. С. 511-519.

373. Trujillo E., Pech-Canul M. I., Guía-Tello J. C., Pech-Canul M. Surface Chemistry Modification for Elimination of Hydrophilic  $Al_4C_3$  in  $B_4C/Al$  Composites // *Materials and Design*. 2016. № 89. P. 94-101.

374. Прусов Е.С., Деев В.Б., Лесив Е.М. Взаимосвязь микроструктуры и механического поведения литых композиционных материалов с эндогенным интерметаллидным армированием // *Известия Юго-Западного государственного университета. Серия: Техника и технологии*. 2022. Т. 12. №4. С. 8-21.

375. Liu Z., Han Q., Li J. Fabrication of in Situ  $Al_3Ti/Al$  Composites by Using Ultrasound Assisted Direct Reaction Between Solid Ti Powders and Liquid Al // *Powder Technology*. 2013. № 247. P. 55-59.

376. Diffusion Coefficients of Some Solutes in fcc and Liquid Al: Critical Evaluation and Correlation / Y. Du [et al.] // *Materials Science and Engineering A*. 2003. № 363. P. 140-151.

377. Прусов Е.С., Панфилов А.А., Деев В.Б. Особенности формирования структуры литых алюмоматричных нанокompозитов // *Фундаментальные проблемы современного материаловедения*. 2021. Т. 18. № 3. С. 360-367.

378. Прусов Е.С., Панфилов А.А., Кечин В.А. Влияние условий плавки и литья алюмоматричных нанокompозитов на структуру литых заготовок // *Литейщик России*. 2017. № 4. С. 10-15.

379. Zhu X., Yang H., Dong X., Ji S. The Effects of Varying Mg and Si Levels on the Microstructural Inhomogeneity and Eutectic  $Mg_2Si$  Morphology in Die-Cast Al–Mg–Si Alloys // *Journal of Materials Science*. 2018. Vol. 54. № 7. P. 5773-5787.

380. Glazoff M., Zolotarevsky V., Belov N. *Casting Aluminum Alloys*. 1<sup>st</sup> ed. Amsterdam: Elsevier, 2007. 530 p.

381. Zhang J., Fan Z., Wang Y. Q., Zhou B. L. Microstructural development of Al–15wt.%  $Mg_2Si$  in situ composite with mischmetal addition // *Materials Science and Engineering: A*. 2000. Vol. 281. № 1–2. P. 104-112.

382. Legkaya T. N. Thermodynamic Analysis and Experimental Study of Composite Structure Formation in Eutectic Alloys  $\alpha$ -Al + Mg<sub>2</sub>Si // Powder Metallurgy and Metal Ceramics. 2000. Vol. 39. P. 458-461.
383. Li C., Wu Y. Y., Li H., Liu X. F. Morphological Evolution and Growth Mechanism of Primary Mg<sub>2</sub>Si Phase in Al-Mg<sub>2</sub>Si Alloys // Acta Materialia. 2011. Vol. 59. P. 1058-1067.
384. Prusov E.S., Deev V.B., Ri E.Kh. Thermodynamic simulation of solidification in the Al-Mg-Si system / Сборник материалов VIII международной конференции "Функциональные наноматериалы и высокочистые вещества". 2020. С. 149-150.
385. Feufel H., Gödecke T., Lukas H. L., Sommer F. Investigation of the Al-Mg-Si system by experiments and thermodynamic calculations // Journal of Alloys and Compounds. 1997. № 247. P. 31-42.
386. Thermodynamic Description of the Al-Mg-Si System Using a New Formulation for the Temperature Dependence of the Excess Gibbs Energy / Y. Tang [et al.] // Thermochemica Acta. 2012. Vol. 527. № 10. P. 131-142.
387. Prusov E., Deev V., Shunqi M. Thermodynamic assessment of the Al-Mg-Si-Ti phase diagram for metal matrix composites design // Materials Today: Proceedings. 2019. Vol. 19. P. 2005–2008.
388. Zhang J., Fan Z., Wang Y. Q., Zhou B. L. Equilibrium Pseudobinary Al–Mg<sub>2</sub>Si Phase Diagram // Materials Science and Technology. 2001. Vol. 17. № 5. P. 494-496.
389. Azevedo C. R. F., Flower H. M. Experimental and Calculated Ti-Rich Corner of the Ti-Al-Si Ternary Phase Diagram // Calphad. 2002. № 26. P. 353-373.
390. Bulanova M., Tretyachenko L., Golovkova M., Meleshevich K. Phase Equilibria in the Ti-Rich Corner of the Ti–Si–Al System // Journal of Phase Equilibria and Diffusion. 2004. № 25. P. 209-229.
391. Experimental Investigation and Thermodynamic Calculation of the Al–Si–Ti System in Al-rich Corner / Q. Luo [et al.] // Journal of Alloys and Compounds. 2014. № 602. P. 58-65.

392. Prediction of Elastic and Electronic Properties of Cubic  $\text{Al}_{18}\text{Ti}_2\text{Mg}_3$  Phase Coexisting with  $\text{Al}_3\text{Ti}$  in Al–Ti–Mg System / F. Y. Zhang [et al.] // *Physica B: Condensed Matter*. 2013. Vol. 408. P. 68-72.

393. Dias L., Trindade B., Coelho C., Froes F.H. Mg-rich Light Alloys Synthesised by Mechanical Alloying // *Key Engineering Materials*. 2002. Vols. 230–232. P. 283-286.

394. Prusov E., Deev V., Rakhuba E. Effect of superheat melt treatment on structure and mechanical properties of in-situ aluminum matrix composites // *Proceedings of the METAL 2018 – 27th International Conference on Metallurgy and Materials*. 2018. P. 1358–1362.

395. Prusov E.S., Deev V.B., Aborkin A.V., Ri E.K., Rakhuba E.M. Structural and Morphological Characteristics of the Friction Surfaces of In-Situ Cast Aluminum Matrix Composites // *Journal of Surface Investigation*. 2021. Vol. 15. № 6. P. 1332–1337.

396. Deev V.B., Ri E.K., Prusov E.S., Ermakov M.A., Kim E.D. Influence of Parameters of Melt Processing by Nanosecond Electromagnetic Pulses on the Structure Formation of Cast Aluminum Matrix Composites // *Russian Journal of Non-Ferrous Metals*. 2022. Vol. 63. № 4. P. 392–399.

397. Deev V., Prusov E., Ri E., Prihodko O., Smetanyuk S., Chen X., Konovalov S. Effect of melt overheating on structure and mechanical properties of Al–Mg–Si cast alloy // *Metals*. 2021. Vol. 11. № 9. P. 1353.

398. Deev V., Ri E., Prusov E. Mechanism of influence of nanosecond electromagnetic pulses on crystallization behavior of aluminum alloys // *Proceedings of the METAL 2018 – 27th International Conference on Metallurgy and Materials*. 2018. C. 1363-1368.

399. Deev V.B., Prusov E.S., Ri E.Kh. Microstructural Modification of In Situ Aluminum Matrix Composites Via Pulsed Electromagnetic Processing of Crystallizing Melt // *Non-Ferrous Metals*. 2023. Vol. 54. № 1.

400. Прусов Е.С., Деев В.Б., Рахуба Е.М. Влияние условий кристаллизации на формирование структуры композиционных сплавов // *Литейное производство*. 2019. № 3. С. 6-8.

401. Prusov E., Deev V., Rakhuba E. Aluminum Matrix In-Situ Composites Reinforced with  $Mg_2Si$  and  $Al_3Ti$  // *Materials Today: Proceedings*. 2019. Vol. 11. Pt. 1. P. 386-391.
402. Effect of Ni on Eutectic Structural Evolution in Hypereutectic Al– $Mg_2Si$  Cast Alloys / C. Li [et al.] // *Materials Science and Engineering A*. 2010. Vol. 528. № 2. P. 573-577.
403. Gawdzińska K., Chybowski L., Przetakiewicz W. Proper Matrix-Reinforcement Bonding in Cast Metal Matrix Composites as a Factor of their Good Quality // *Archives of Civil and Mechanical Engineering*. 2016. № 16. P. 553-563.
404. Прусов Е.С., Кечин В.А., Деев В.Б. Формирование пористости при получении литых алюмоматричных композиционных материалов методом механического замешивания // *Литейное производство*. 2023. №5. С. 29-34.
405. Hashim J. Microstructure and Porosity Studies of Cast Al-SiCu Metal Matrix Composite // *Jurnal Teknologi*. 1999. Vol. 31(A). P. 1-12.
406. Hashim J., Looney L., Hashmi M. S. J. Particle Distribution in Cast Metal Matrix Composites – Part I-II // *Journal of Materials Processing Technology*. 2002. Vol. 123. № 2. P. 251-257.
407. Influence of atomic and molecular hydrogen in silumins melts on their mechanical properties / Baranov V.N. [et al.] // *Metallurgist*. 2019. Vol. 63. № 5-6. P. 521-528.
408. Свидетельство о регистрации программы для ЭВМ 2021619286. Программа для математической оценки степени равномерности распределения армирующих частиц в структуре композиционных материалов / Шабалдин И.В., Прусов Е.С. Заявка № 2021618320 от 02.06.2021; опубл. 08.06.2021.
409. Прусов Е.С. Применение компьютерной томографии для контроля качества литых материалов // *Металлургия машиностроения*. 2015. № 6. С. 38-40.
410. Prusov E.S., Deev V.B., Ri E.H. X-Ray Computed Tomography of Cast Metal Matrix Composites // *Non-Ferrous Metals*. 2022. Vol. 53. № 2. P. 8-13.
411. Prusov E., Shabalдин I., Deev V. Quantitative Characterization of the Microstructure of in Situ Aluminum Matrix Composites // *Journal of Physics Conference Series*. 2021. Vol. 2131. № 4. P. 042040.

412. Effect of Solution Heat Treatment on the Internal Architecture and Compressive Strength of an AlMg4.7Si8 Alloy / D. Tolnai [et al.] // *Materials Science and Engineering A*. 2013. Vol. 585. № 100. P. 480-487.

413. Kastner J., Plank B., Requena G. Non-Destructive Characterisation of Polymers and Al-Alloys by Polychromatic Cone-Beam Phase Contrast Tomography // *Materials Characterization*. 2012. № 64. P. 79-87.

414. Прусов Е.С. Компьютерная томография для задач трехмерного материаловедения // *Фундаментальные исследования*. 2015. № 5-2. С. 318-323.

415. Emenike C., Barasarathi J., Periathamby A., Fauziah S. H. Biotransformation and Removal of Heavy Metals: a Review of Phytoremediation and Microbial Remediation Assessment on Contaminated Soil // *Environmental Reviews*. 2018. Vol. 26. № 1. P. 156-168.

416. Linton L., Yeomans J. S. Materials Recycling and Industrial Ecology // *Nature Materials*. 2004. Vol. 3. № 4. P. 199-201.

417. Villalba G., Segarra M., Chimenos J. M., Espiell F. Using the Recyclability Index of Materials as a Tool for Design for Disassembly // *Ecological Economics*. 2004. Vol. 50. № 3-4. P. 195-200.

418. Oh S. Y., Cornie J. A., Russell K. C. Wetting of ceramic particulates with liquid aluminum alloys: Part II. Study of wettability // *Metallurgical Transactions A*. 1989. Vol. 20A. P. 533-541.

419. Prusov E., Panfilov A. Influence of Repeated Remeltings on Formation of Structure of Castings from Aluminum Matrix Composite Alloys // *Proceedings of the METAL 2013 – 22<sup>nd</sup> International Conference on Metallurgy and Materials*. Brno: Tanger Ltd., 2013. P. 1152-1156.

420. Прусов Е.С. Развитие принципов рециклинга литых металломатричных композитов // *Литейщик России*. 2018. № 11. С. 23-27.

421. Панфилов А. А., Прусов Е. С. Влияние повторных переплавов на изменение структуры литых заготовок из алюмоматричных литых композиционных материалов // *Литейщик России*. 2013. № 12. С. 27-29.

422. Prusov E., Panfilov A. Influence of repeated remeltings on formation of structure of castings from aluminum matrix composite alloys // *Proceedings of the*

METAL 2013 – 22<sup>nd</sup> International Conference on Metallurgy and Materials. Brno: Tanger Ltd., 2013. P. 1152–1156.

423. Nishida Y. Recycling of Metal Matrix Composites // *Advanced Engineering Materials*. 2001. Vol. 3. № 5. P. 315-317.

424. Ravi K. R., Pillai R. M., Pai B. C., Chakraborty M. Separation of Matrix Alloy and Reinforcement from Aluminum Metal Matrix Composites Scrap by Salt Flux Addition // *Bulletin of Materials Science*. 2007. № 30. P. 393-398.

425. Nishida Y., Izawa N., Kuramasu Y. Recycling of Aluminum Matrix Composites // *Metallurgical and Materials Transactions A*. 1999. Vol. 30. № 3. P. 839-844.

426. Kamavaram V., Mantha D., Reddy R. Recycling of Aluminum Metal Matrix Composite Using Ionic Liquids: Effect of Process Variables on Current Efficiency and Deposit Characteristics // *Electrochimica Acta*. 2005. Vol. 50. № 16-17. P. 3286-3295.

427. Чернышова Т. А., Кобелева Л. И., Шебо П., Панфилов А. В. Взаимодействие металлических расплавов с армирующими наполнителями. М.: Наука, 1993. 269 с.

428. Metallurgical Processes at the Recycling of Aluminum Matrix Composites Via Direct Remelting / Prusov E.S. [et al.] // *Metallurgist*. 2022. Vol. 66. No. 7-8. P. 989-1000.

429. Formation of the Structure and Phase Composition of Cast Aluminum Matrix Composites during Multiple Remelting / Prusov E.S. [et al.] // *Russian Journal of Non-Ferrous Metals*. 2022. Vol. 63. No. 6. P. 624–630.

430. Deng X., Chawla N. Modeling the Effect of Particle Clustering on the Mechanical Behavior of SiC Particle Reinforced Al Matrix Composites // *Journal of Materials Science*. 2006. № 41. P. 5731-5734.

431. Experimental and Simulation Research on the Influence of Stirring Parameters on the Distribution of Particles in Cast SiCp/A356 Composites / Z. Yang [et al.] // *Journal of Engineering*. 2017. Vol. 2017. P. 1-11.

432. Курбаткина Е.И., Косолапов Д.В., Ходыкин Л.Г., Нигметов М.С. Исследование влияния добавки кремния на фазовый состав алюминиевых компози-

ционных материалов, армированных частицами карбида кремния // *Авиационные материалы и технологии*. 2014. №S6. С. 35-38.

433. Lloyd D. J. The Solidification Microstructure of Particulate Reinforced Aluminium/SiC Composites // *Composites Science and Technology*. 1989. № 35. P. 159-179.

434. Chawla K. K. *Composite Materials: Science and Engineering*. 3<sup>rd</sup> ed. New York: Springer Science+Business Media, 2012. 542 p.

435. Wetting of Polycrystalline B<sub>4</sub>C by Molten Al at 1173-1473 K / Q. Lin [et al.] // *Scripta Materialia*. 2009. Vol. 60. № 11. P. 960-963.

436. Pyzik A. J., Beaman D. R. Al-B-C Phase Development and Effects on Mechanical Properties of B<sub>4</sub>C/Al-Derived Composites // *Journal of the American Ceramic Society*. 2005. Vol. 78. № 2. P. 305-312.

437. Hu Q., Guo W., Xiao P., Yao J. First-Principles Investigation of Mechanical, Electronic, Dynamical, and Thermodynamic Properties of Al<sub>3</sub>BC // *Physica B: Condensed Matter*. 2021. № 616. P. 413127.

438. Viala J. C., Bouix J., Gonzalez G., Esnouf C. Chemical Reactivity of Aluminium with Boron Carbide // *Journal of Materials Science*. 1997. № 32. P. 4559-4573.

439. Prusov E., Aborkin A., Deev V., Bokaryov D., Babin D. Tribological behavior of cast aluminum matrix composites after multiple remelting. *Proceedings of the 18<sup>th</sup> International Conference on Tribology (SERBIATRIB'23)*. Kragujevac, 2023. P. 132-136.

440. Прусов Е.С., Деев В.Б., Аборкин А.В., Бокарёв Д.В., Лесив Е.М. Физико-химия рециклинга литых алюмоматричных композитов // *Фундаментальные проблемы современного материаловедения*. 2022. Т. 19. № 2. С. 258-266.

# **ПРИЛОЖЕНИЯ**

## Приложение 1

### Акты о внедрении и испытаниях



#### ОБЩЕСТВО С ОГРАНИЧЕННОЙ ОТВЕТСТВЕННОСТЬЮ «ЛИТЕЙНЫЙ ЗАВОД ЛИТМАШ»

155902, г. ШУЯ, ИВАНОВСКАЯ ОБЛ. ул. 1-я НАГОРНАЯ, 10  
 Банк: Ивановское отделение № 8639 Сбербанка России г. Иваново  
 БИК 042406608, кор/сч 3010181000000000608, р/счет 4070281031700004296  
 ИНН 3706027715 КПП 370601001 тел./факс 8 (49351) 3-32-98 e-mail: litmash10@mail.ru

УТВЕРЖДАЮ  
 ООО «ЛИТЕЙНЫЙ ЗАВОД ЛИТМАШ»  
 А.Б. Шабалин  
 15 ноября 2022 г.

#### АКТ

внедрения технологии плавки и литья  
 комплексно-армированных композиционных материалов

Комиссия в составе главного инженера Петрова Е.А., главного технолога М.С. Сысоева, доцента кафедры ТФикМВлГУ к.т.н., доц. Прусова Е.С. составила настоящий акт о том, что разработанные в докторской диссертационной работе доц. Прусова Е.С. технологические процессы плавки и литья комплексно-армированных композиционных материалов ( $Al-Al_3Ti-SiC$ ,  $Al-Al_3Ti-B_4C$ ,  $Al-Mg_2Si-Al_3Ti$ ,  $Al-Mg_2Si-SiC$ ,  $Al-Mg_2Si-B_4C$ ) внедрены и используются в условиях литейного производства ООО «ЛИТЕЙНЫЙ ЗАВОД ЛИТМАШ» (г. Шуя Ивановской обл.) с 2019г. по настоящее время при получении фасонных износостойких отливок различной номенклатуры (для нужд текстильного машиностроения, железнодорожного транспорта, строительной техники) методами литья в кокиль, песчано-глинистые и холоднотвердеющие формы.

Литые изделия из алюмоматричных композиционных материалов в настоящее время входят в производственное предложение продукции ООО «ЛИТЕЙНЫЙ ЗАВОД ЛИТМАШ» и изготавливаются опытными партиями по заказам предприятий и организаций. Разработанные доц. Прусовым Е.С. технологические рекомендации обеспечивают стабильное качество выпускаемых композиционных отливок, минимизируя литейный брак по горячим трещинам, недоливам, усадочной и газовой пористости.

От ООО «ЛИТЕЙНЫЙ  
 ЗАВОД ЛИТМАШ»

Главный инженер  
 Е.А. Петров  
 Главный технолог  
 М.С. Сысоев

От ВлГУ

Доцент каф. ТФикМ  
 Е.С. Прусов



ОБЩЕСТВО С ОГРАНИЧЕННОЙ ОТВЕТСТВЕННОСТЬЮ  
ВНЕШНЕТОРГОВАЯ ФИРМА «ТЕКС-ИНТЕР»  
601911, Владимирская область, г. Ковров, ул. Космонавтов, д.5Б,  
ИНН 7717093717, Код ОКПО 46493692, ОКОНХ 71500, 72200  
Р/с 40702810210160100371 Владимирское отделение №8611 ПАО Сбербанк  
г.Владимир, БИК 041708602, кор/с 30101810000000000602, ИНН 7707083893  
Тел. (49232) 25335; e-mail: [info@tex-inter.ru](mailto:info@tex-inter.ru) , <http://www.tex-inter.ru>

УТВЕРЖДАЮ

Генеральный директор  
ООО ВФ «Текс-Интер»

И.А. Круглов  
2023 г.



### АКТ

проведения промышленных испытаний

Комиссия в составе:

председатель - гл. инженер Московцев С.А.  
члены - ст. мастер Маркова И.В.  
- доц. ВлГУ Прусов Е.С.

подтверждает, что в течение 2022 года разработанные в докторской диссертационной работе доц. Прусова Е.С. литые комплексно-армированные композиционные материалы прошли успешные производственные испытания на базе ООО ВФ «Текс-Интер» в изделиях крылатка ШП16-2-130 100.00.04 и заготовка для крылатки МОТ96 (Ø135x18 мм), используемых в нагруженных узлах шнуроплетельной машины ШП16-2-130 на базе веретена ВПП-800.

За период испытаний установлено, что применение разработанных материалов взамен чугуна СЧ15 позволяет увеличить межремонтный период эксплуатации и сократить простои оборудования, обеспечивая стабильную работу машины ШП16-2-130, что будет способствовать снижению затрат на ее обслуживание и ремонт на стороне конечного потребителя.

Главный инженер

С.А. Московцев

Старший мастер

И.В. Маркова

Доцент каф. ТФикМ ВлГУ,  
к.т.н., доц.

Е.С. Прусов

УТВЕРЖДАЮ

Исполнительный директор  
ООО «Ивановский  
силикатный кирпич»Е.В. Гусева  
2022г.

### АКТ промышленных испытаний

Комиссия в составе главного механика Позволина Д.Е., инженера по ТБ Овчинниковой М.С. и доцента кафедры ТФиКМ ВлГУ Прусова Е.С. составила настоящий акт о том, что разработанные по результатам диссертационной работы доц. Прусова Е.С. комплексно-армированные композиционные материалы были использованы при изготовлении колодок тормозных №04010204001 на карьерном (шахтном) электровозе К14М и испытаны в течение 2015 года в условиях Ивановского силикатного завода (в настоящее время – ООО «Ивановский силикатный кирпич»).

В настоящее время для производства тормозных колодок железнодорожного транспорта применяется, как правило, серый или фосфористый чугун. Практика показывает, что такие колодки характеризуются сравнительно невысоким ресурсом эксплуатации. Убытки, вызванные низким сроком службы колодок и простоями, связанными с затратами времени на их замену, приводят к значительному повышению эксплуатационных расходов.

Проведенные на базе Ивановского силикатного завода опытные испытания разработанных материалов для тормозных колодок показали увеличение срока службы изделий в 11-12 раз. Специалистами был отмечен высокий уровень износостойкости колодок при обеспечении значительно большей эффективности торможения. Снижение массы изделий почти в три раза позволяет производить замену колодок силами одного человека в полевых условиях. Технико-экономический эффект от использования тормозных колодок из комплексно-армированных композиционных материалов достигается за счет повышенной надежности и долговечности эксплуатации, что ведет к снижению трудозатрат по обслуживанию используемого технологического транспорта, в конечном итоге сокращая себестоимость продукции предприятия.

Главный механик

Д.Е. Позволин

Инженер по ТБ

М.С. Овчинникова

Доцент каф. ТФиКМ ВлГУ,  
к.т.н., доц.

Е.С. Прусов

## Приложение 2. Данные к оценке экономической эффективности внедрения

ОТЧЕТ О ПРИ- БЫЛЯХ И УБЫТКАХ		2024	2025	2026	2027	2028	2029	2030	2031	2032	2033	ИТОГО
<b>Выручка (нетто)</b>	тыс. руб.	<b>86 391</b>	<b>92 438</b>	<b>98 909</b>	<b>105 832</b>	<b>113 240</b>	<b>121 167</b>	<b>129 649</b>	<b>138 724</b>	<b>148 435</b>	<b>158 826</b>	<b>1 193 611</b>
<b>Себестоимость</b>	тыс. руб.	<b>59 161</b>	<b>63 302</b>	<b>67 734</b>	<b>72 475</b>	<b>77 548</b>	<b>82 976</b>	<b>88 785</b>	<b>95 000</b>	<b>101 650</b>	<b>108 765</b>	<b>817 396</b>
<b>Валовая прибыль</b>	тыс. руб.	<b>27 230</b>	<b>29 136</b>	<b>31 175</b>	<b>33 357</b>	<b>35 692</b>	<b>38 191</b>	<b>40 864</b>	<b>43 725</b>	<b>46 785</b>	<b>50 060</b>	<b>376 215</b>
Оплата административного и коммерческого персонала	тыс. руб.	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Административные расходы	тыс. руб.	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Коммерческие расходы	тыс. руб.	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Проценты	тыс. руб.	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Прибыль / убыток от строительной деятельности	тыс. руб.	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Налоги, кроме налога на прибыль	тыс. руб.	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
<b>Прибыль (убыток) от операционной деятельности</b>	тыс. руб.	<b>27 230</b>	<b>29 136</b>	<b>31 175</b>	<b>33 357</b>	<b>35 692</b>	<b>38 191</b>	<b>40 864</b>	<b>43 725</b>	<b>46 785</b>	<b>50 060</b>	<b>376 215</b>
Прибыль / убыток от реализации внеоборотных активов	тыс. руб.	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Курсовые разницы	тыс. руб.	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Прочие доходы	тыс. руб.	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Прочие расходы	тыс. руб.	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
<b>Прибыль до налогообложения</b>	тыс. руб.	<b>27 230</b>	<b>29 136</b>	<b>31 175</b>	<b>33 357</b>	<b>35 692</b>	<b>38 191</b>	<b>40 864</b>	<b>43 725</b>	<b>46 785</b>	<b>50 060</b>	<b>376 215</b>
Налог на прибыль	тыс. руб.	5 446	5 827	6 235	6 671	7 138	7 638	8 173	8 745	9 357	10 012	75 243
<b>Чистая прибыль (убыток)</b>	тыс. руб.	<b>21 784</b>	<b>23 308</b>	<b>24 940</b>	<b>26 686</b>	<b>28 554</b>	<b>30 553</b>	<b>32 691</b>	<b>34 980</b>	<b>37 428</b>	<b>40 048</b>	<b>300 972</b>

ОТЧЕТ О ДВИ- ЖЕНИИ ДЕНЕЖНЫХ СРЕДСТВ		2024	2025	2026	2027	2028	2029	2030	2031	2032	2033	ИТОГО
Поступления от про- даж	тыс. руб.	103 669	110 926	118 690	126 999	135 889	145 401	155 579	166 469	178 122	190 591	1 432 333
Затраты на материалы и комплектующие	тыс. руб.	-49 458	-52 920	-56 624	-60 588	-64 829	-69 367	-74 223	-79 419	-84 978	-90 927	-683 334
Прочие переменные затраты	тыс. руб.	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Зарплата	тыс. руб.	-4 668	-4 995	-5 344	-5 719	-6 119	-6 547	-7 005	-7 496	-8 020	-8 582	-64 495
Общие затраты	тыс. руб.	-13 946	-14 922	-15 966	-17 084	-18 280	-19 560	-20 929	-22 394	-23 961	-25 639	-192 680
Налоги	тыс. руб.	-8 480	-14 780	-15 815	-16 922	-18 107	-19 374	-20 730	-22 181	-23 734	-25 395	-185 519
Выплата процентов по кредитам	тыс. руб.	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Прочие поступления	тыс. руб.	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Прочие затраты	тыс. руб.	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
<b>Денежные потоки от операционной дея- тельности</b>	тыс. руб.	<b>27 117</b>	<b>23 308</b>	<b>24 940</b>	<b>26 686</b>	<b>28 554</b>	<b>30 553</b>	<b>32 691</b>	<b>34 980</b>	<b>37 428</b>	<b>40 048</b>	<b>306 306</b>
Инвестиции в земель- ные участки	тыс. руб.	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Инвестиции в здания и сооружения	тыс. руб.	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Инвестиции в обору- дование и прочие ак- тивы	тыс. руб.	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Инвестиции в немате- риальные активы	тыс. руб.	-32 000	0	0	0	0	0	0	0	0	0	-32 000
Инвестиции в финан- совые активы	тыс. руб.	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Оплата расходов бу- дущих периодов	тыс. руб.	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Прирост чистого обо- ротного капитала	тыс. руб.	1 131	1 506	185	197	211	226	242	259	277	296	4 530
Выручка от реализации активов	тыс. руб.	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
<b>Денежные потоки от</b>	тыс.	<b>-30 869</b>	<b>1 506</b>	<b>185</b>	<b>197</b>	<b>211</b>	<b>226</b>	<b>242</b>	<b>259</b>	<b>277</b>	<b>296</b>	<b>-27 470</b>

<b>инвестиционной деятельности</b>	руб.											
Поступления собственного капитала	тыс. руб.	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Целевое финансирование	тыс. руб.	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Средства от инвесторов строительства	тыс. руб.	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Поступления кредитов	тыс. руб.	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Возврат кредитов	тыс. руб.	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Лизинговые платежи	тыс. руб.	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Выплата дивидендов	тыс. руб.	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
<b>Денежные потоки от финансовой деятельности</b>	тыс. руб.	<b>0</b>	<b>0</b>	<b>0</b>	<b>0</b>	<b>0</b>	<b>0</b>	<b>0</b>	<b>0</b>	<b>0</b>	<b>0</b>	<b>0</b>
Суммарный денежный поток за период	тыс. руб.	-3 752	24 814	25 125	26 883	28 765	30 779	32 933	35 239	37 705	40 345	278 836
Денежные средства на начало периода	тыс. руб.	0	-3 752	21 062	46 187	73 070	101 835	132 614	165 547	200 786	238 491	
<b>Денежные средства на конец периода</b>	тыс. руб.	<b>-3 752</b>	<b>21 062</b>	<b>46 187</b>	<b>73 070</b>	<b>101 835</b>	<b>132 614</b>	<b>165 547</b>	<b>200 786</b>	<b>238 491</b>	<b>278 836</b>	

ПОКАЗАТЕЛИ ФИНАНСОВОЙ СО- СТОЯТЕЛЬНОСТИ		2024	2025	2026	2027	2028	2029	2030	2031	2032	2033
Рентабельность акти- вов	%	190.1%	66.0%	41.4%	30.9%	25.0%	21.2%	18.6%	16.7%	15.2%	13.1%
Рентабельность соб- ственного капитала	%	200.0%	69.7%	43.3%	32.0%	25.7%	21.7%	19.0%	17.0%	15.5%	13.3%
Рентабельность вне- оборотных активов	%	163.4%	87.4%	93.5%	100.1%	107.1%	114.6%	122.6%	131.2%	140.4%	150.2%
Прямые расходы к выручке от реализации	%	68.5%	68.5%	68.5%	68.5%	68.5%	68.5%	68.5%	68.5%	68.5%	68.5%
Прибыльность продаж	%	25.2%	25.2%	25.2%	25.2%	25.2%	25.2%	25.2%	25.2%	25.2%	25.2%
Доля постоянных за- трат	%	30.3%	30.3%	30.3%	30.3%	30.3%	30.3%	30.3%	30.3%	30.3%	30.3%
Точка безубыточности	тыс. руб.	34 319	36 721	39 292	42 042	44 985	48 134	51 503	55 108	58 966	63 094
"Запас прочности"	%	60.3%	60.3%	60.3%	60.3%	60.3%	60.3%	60.3%	60.3%	60.3%	60.3%
Рентабельность по ЕВИТДА	%	46%	46%	46%	46%	46%	46%	46%	46%	46%	46%
Рентабельность по ЕВИТ	%	46%	46%	46%	46%	46%	46%	46%	46%	46%	46%
Рентабельность по чистой прибыли	%	37%	37%	37%	37%	37%	37%	37%	37%	37%	37%
Эффективная ставка налога на прибыль	%	20.0%	20.0%	20.0%	20.0%	20.0%	20.0%	20.0%	20.0%	20.0%	20.0%
Коэффициент общей ликвидности	разы	-3.32	7.99	16.37	24.21	31.53	38.37	44.77	50.74	56.33	61.55
Чистый оборотный капитал	тыс. руб.	-4 883	18 425	43 366	70 051	98 605	129 158	161 849	196 829	234 257	274 306
Коэффициент общей платежеспособности	разы	0.95	0.94	0.96	0.97	0.97	0.98	0.98	0.98	0.98	0.99
Коэффициент автоно- мии	разы	19.26	17.10	24.82	32.04	38.78	45.09	50.98	56.48	61.63	66.44