

Федеральное государственное автономное учреждение высшего образования  
«Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»

На правах рукописи

Корте Шапти Таня

Получение композиционных материалов на основе алюминия с добавками микро- и наночастиц  
гексагонального нитрида бора

2.6.5 – Порошковая металлургия и композиционные материалы

Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук

Научный руководитель:  
Доктор физико-математических наук  
Штанский Д. В.

Москва 2022

## СОДЕРЖАНИЕ

<b>СОДЕРЖАНИЕ</b> .....	2
<b>СОКРАЩЕНИЯ</b> .....	5
<b>ВВЕДЕНИЕ</b> .....	6
<b>ГЛАВА 1. АНАЛИТИЧЕСКИЙ ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ</b> .....	14
1.1 Пластичность материалов и механизмы упрочнения .....	14
1.2 Al-матричные композиты .....	29
1.3 Нитрид бора: описание, свойства .....	33
1.4 Композит Al/BN.....	34
1.5 Технология высокоэнергетического размола (ВЭШР).....	36
1.6 Технология искрового плазменного спекания (ИПС) .....	37
1.7 Выводы по главе .....	39
<b>ГЛАВА 2. ИСХОДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ И ОБОРУДОВАНИЕ</b> .....	40
2.1 Исходные материалы .....	40
2.2 Получение наночешуек BN при расслаивании микрочастиц BN методом ВЭШР и подготовка смеси микро-Al/ наночешуйки-BN.....	43
2.3 Приготовление порошковых смесей методом ВЭШР .....	44
2.4 Синтез КМ методом ИПС .....	45
2.5 Определение физико-механических свойств.....	47
2.5.1 Измерение плотности .....	47
2.5.2 Испытание на микротвёрдость .....	47
2.5.3 Испытание на прочность при растяжении.....	48
2.5.4 Испытания на прочность при сжатии .....	48
2.6 Исследование микроструктуры и фазового состава .....	49
2.6.1 Оценка размера зерна .....	49
2.6.2 Сканирующая электронная микроскопия (РЭМ) и энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия (ЭДРС) .....	49
2.6.3 Просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ) и ЭДРС .....	49
2.6.4 Рентгенофазовый анализ (РФА) смесей и композитов .....	50
2.6.5 Спектроскопия комбинационного рассеяния света (КРС) .....	50
2.7 Оценка термической стабильности.....	50
2.8 Теоретическое моделирование.....	50
<b>ГЛАВА 3. ВЛИЯНИЕ ФАЗ AlN, AlB<sub>2</sub> и BN НА СВОЙСТВА АЛЮМИНИЕВЫХ КОМПОЗИТОВ</b> .....	53
3.1 Механические свойства .....	54
3.1.1 Твёрдость .....	54

3.1.2 Прочность при растяжении.....	54
3.1.3 Анализ изломов после испытания на растяжение .....	56
3.1.4 Обсуждение свойств .....	57
3.2 Структура и состав .....	59
3.2.1 РЭМ , КРС и ЭДРС смесей после шарового размола.....	59
3.2.2 РФА композитов .....	60
3.2.3 РЭМ и ЭДРС композитов.....	61
3.2.4 ПЭМ/ПРЭМ композитов .....	62
3.2.5 РЭМ композитов после термообработки.....	65
3.2.6 ДТА смесей после шарового размола .....	65
3.2.7 Теоретическое моделирование фаз в композите .....	66
3.2.8 Обсуждение структуры и фаз .....	70
3.3 Выводы по главе .....	72
<b>ГЛАВА 4. РАССЛОЕНИЕ МИКРО h-BN ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ НАНОЧЕШУЕК BN (ВНЧШ) И ПОЛУЧЕНИЕ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ (МИКРО-Al / ВНЧШ).....</b>	<b>74</b>
4.1 Оптимизация параметров шарового размола .....	74
4.1.1 Влияние времени обработки.....	74
4.1.2 Влияние технологической среды высокоэнергетической обработки.....	75
4.1.3 Влияние размера шаров.....	76
4.1.4 Обсуждение параметров ВЭШР .....	76
4.2 Микроструктура отслоенных ВНЧШ .....	76
4.3 Микроструктура композитов Al/ВНЧШ .....	77
4.4 Механические свойства и анализ излома.....	79
4.4.1 Испытание на растяжение.....	79
4.4.2 Структура излома Al- ВНЧШ. ....	81
4.5 Выводы по главе .....	83
<b>ГЛАВА 5. ПОЛУЧЕНИЕ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ ( НАНО-Al / НАНО-BN) .....</b>	<b>85</b>
5.1 Микроструктура и фазовый анализ .....	85
5.1.1 Микроструктура смеси, полученной методом шарового размола.....	85
5.1.2 Микроструктура композитов .....	86
5.1.3 РФА смесей и композитов .....	87
5.1.4 ПЭМ/ПРЭМ исследования композитов.....	88
5.2 Физические и механические свойства композитов.....	88
5.2.1 Плотность .....	88
5.2.2 Твердость .....	89

5.2.3 Прочность при растяжении.....	90
5.2.4 Прочность при сжатии.....	91
5.2.5 Микроструктура излома .....	92
5.2.6 Сравнение механических свойств с литературными данными .....	93
5.3 Механизмы упрочнения.....	95
5.4 Выводы по главе .....	99
<b>ГЛАВА 6 ПОДГОТОВЛЕНИЕ МАТРИЦ А17 И А12 ИМЕЮЩИХ СОСТАВ КАК СПЛАВЫ А17075 И А12014 И ПОЛУЧЕНИЕ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ (А17 / МИКРО-ВН) И (А12 / МИКРО-ВН) .....</b>	<b>101</b>
6.1 Анализ микроструктуры исходных смесей после шарового размола.....	102
6.1.1 Оценка размера зерна с помощью оптического микроскопа .....	102
6.1.2 РЭМ смесей после шарового размола.....	103
6.1.3 РФА смесей после шарового размола.....	103
6.2 Анализ микроструктуры спеченных композитов.....	104
6.2.1 Размер зерна композитов .....	104
6.2.2 РФА композитов .....	105
6.2.3 РЭМ и ЭДРС анализ композитов .....	105
6.2.4 Изучение микроструктуры и фаз в композитах .....	109
6.2.5 Обсуждение микроструктуры и фазового состава .....	113
6.3 Физико-механические свойства в зависимости от фазового состава.....	115
6.3.1 Пористость композитов.....	115
6.3.2 Твердость .....	115
6.3.3 Прочность на разрыв .....	116
6.3.4 Микроструктура излома.....	118
6.3.5 Обсуждение свойств композитов .....	120
6.4 Механизмы упрочения.....	121
6.5 Выводы по главе .....	123
<b>ОБЩИЕ ВЫВОДЫ ПО РАБОТЕ .....</b>	<b>124</b>
<b>СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ.....</b>	<b>127</b>
<b>Приложение А: Акты .....</b>	<b>141</b>
<b>Приложение Б: Ноу-хау.....</b>	<b>145</b>

## СОКРАЩЕНИЯ

Al	-	Алюминий
BN	-	Нитрид бора
BNMЧ	-	Микрочастицы нитрида бора
BNHЧШ	-	Наночешуйки нитрида бора
BNНЛ	-	Наночешуйки нитрида бора
BNHT	-	Нанотрубки нитрида бора
УНТ	-	Углеродные нанотрубки
МСУНТ	-	Многослойная углеродная нанотрубка
НЧ	-	Наночастица
ИПС	-	Искровое плазменное спекание
ВЭШР	-	Высокоэнергетический шаровый размол
УЗ	-	Ультразвук
	-	
$\sigma_p$	-	Предел прочности на растяжение
$\sigma_{сж}$	-	Предел прочность на сжатие
$\sigma_t$	-	Предел текучести
масс. %	-	Массовой процент
об. %	-	Объёмной процент
ММК	-	Металлокерамический композит
Тк	-	Комнатная температура
Тв	-	Высокая температура
НV	-	Твердость по Виккерсу
РЭМ	-	Сканирующая (растровая) электронная микроскопия
ЭДРС	-	Энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия
ПЭМ	-	Просвечивающая электронная микроскопия
ПРЭМ	-	Просвечивающая растровая электронная микроскопия
HAADF	-	Темнопольное изображение в высокоугловых рассеянных электронах
ДТА	-	Дифференциальный термический анализ
РФА	-	Рентгенофазовый анализ
КРС	-	Спектроскопия комбинационного рассеяния света
IFFT	-	Обратное быстрое преобразование Фурье
FFT	-	Быстрое преобразование Фурье
ТФП	-	Теория функционала плотности

## ВВЕДЕНИЕ

Алюминий является одним из наиболее широко используемых конструкционных металлов. Производство первичного алюминия на протяжении последних лет составляет примерно 64 млн тонн в год. По сравнению с другими распространенными конструкционными материалами (на основе Ti, Fe и Ni) Al является легким металлом (удельная плотность: Al = 2,7, Ti = 4,5, Fe = 7,8, Ni = 8,94 г/см<sup>3</sup>) с высокой теплопроводностью и низким электрическим сопротивлением. К недостаткам Al, помимо низкой температуры плавления (Al = 660, Ti = 1670, Fe = 1538, Ni = 1455 °C) и низкого модуля Юнга (Al = 72, Ti = 115, Fe = 215, Ni = 200 ГПа), относятся его низкий предел прочности при растяжении (Al = 70, Ti = 240 МПа) и твердость (Al = 40, Ti = 70 HV). Поэтому Al, как конструкционный материал, редко используется на практике в чистом виде и является основой многих сплавов.

Алюминиевые сплавы широко применяются в аэрокосмической, автомобилестроительной и судостроительной промышленности. Повышение прочности этих материалов позволит уменьшить массу конструкций при сохранении их механических свойств и, соответственно, повысить максимальную полезную нагрузку. Кроме этого, производство алюминия сопряжено с выбросом большого количества CO и CO<sub>2</sub>, поэтому рациональное использование алюминия позволит снизить экологическую нагрузку. Поэтому повышение прочности материалов на основе алюминия является актуальной научно-технической задачей, решение которой позволит создать легкие и высокопрочные композиционные материалы, работающие в широком диапазоне температур.

Сплавы алюминия находят широкое применение в качестве конструкционных материалов благодаря их высокой удельной прочности, достигающей 900 МПа, что, практически, на порядок превышает прочность чистого алюминия [1]. Недостатком алюминиевых сплавов является быстрая деградация их механических свойств при повышении температуры в результате роста зерен, потери прочности интерметаллидных дисперсионных фаз или их растворения. По этой причине, дисперсионно-упрочненные материалы на основе алюминия применяются при температурах не выше 300–350 °C. Для повышения теплостойкости алюминия и алюминиевых сплавов используют дисперсное упрочнение, состоящее в том, что в матрицу вводятся термически и химически стабильные керамические частицы. При дисперсном упрочнении повышение прочности композита обусловлено сразу несколькими механизмами: это более эффективное торможение дислокаций, повышение энергии движения дислокаций в результате возникновения напряжений решетки на границе раздела матрицы и частицы, образование мелкозернистой структуры металла и, как следствие, снижение концентрации дислокаций в

металлических зернах, зернограничное упрочнение и др. Эти механизмы упрочнения работают и при повышении температуры, поэтому работоспособность дисперсно-упрочненных металлов может сохраняться вплоть до 0,9–0,95 температуры плавления матрицы, что, в случае алюминия, составляет 590–620 °С. Это примерно на 300 °С выше, чем температура эксплуатации современных дисперсионно-упрочненных сплавов на основе алюминия.

Максимальную прочность дисперсно-упрочненных металлов возможно достигнуть только в случае однородного распределения упрочняющей фазы и высокой энергии связи с металлической матрицей. Для предотвращения агломерации упрочняющей фазы, разработано несколько методов, например, электростатическая адсорбция и декорирование наночастицами металла. Однако, наиболее производительным и одновременно универсальным методом остается размол в шаровой мельнице. Этот метод позволяет не только получить однородное распределение дисперсной фазы в металлической матрице, но также добиться высокой адгезии металлической и упрочняющей фаз. В случае высокоэнергетичного размола, наблюдается химическое взаимодействие между компонентами смеси. Такое межфазное взаимодействие металла и наноразмерной дисперсной фазы может привести к ее разрушению и, как следствие, к потере прочности композиционного материала. Однако, при тщательно подобранных параметрах размола, возможно добиться контролируемой межфазной реакции и сохранения упрочняющей нанофазы. Высокая энергия связи упрочняющих фаз с металлической матрицей приводит к повышению прочности композита. Поэтому изучение вопроса фазообразования при взаимодействии упрочняющих фаз с металлической матрицей и влияния первичных и вторичных фаз на прочность композитов на основе алюминиевых сплавов является важной научной задачей. Выяснение механизма дисперсного упрочнения, который реализуется в том, или ином случае, а также взаимосвязи свойств дисперсной фазы, технологических режимов и свойств композитов, позволит целенаправленно разрабатывать методы повышения прочности композитов не только на основе алюминия, но также и на основе других металлов.

К настоящему времени синтезировано и исследовано большое количество дисперсно-упрочненных композиционных материалов на основе алюминия (Al-КМ). В качестве дисперсной керамической микро или нано-фазы были исследованы следующие материалы: SiC [2] [3] [4] [5] [6] [7] [8] [9] [10] [11] [12], Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [13] [14] [15] [16] [17] [18] [19] [20] [21], AlN [22] [23] [24] [25], AlB<sub>2</sub> [26], Al<sub>4</sub>C<sub>3</sub> [27], Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> [28], B<sub>4</sub>C [29], УНТ [30], графен [31] [32], BN [33] [34] [35] [36] [37], нанотрубки BN [38] и изучено их влияние на микроструктуру и механические свойства КМ.

В последние годы появился новый класс упрочняющих добавок на основе С и BN наноструктур: нанотрубки и двумерные наноллисты углерода, а также гексагонального нитрида бора (h-BN). В последнее десятилетие графен получил широкое внимание благодаря своим удивительным свойствам и отличительным особенностям, включая высокий модуль Юнга (1100

ГПа) [39], сверхвысокую прочность на излом (125 ГПа) [40], и высокую теплопроводность ( $5000 \text{ Вт}\cdot\text{м}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$ ) [41]. Благодаря этим отличным свойствам графен являлся бы хорошим вариантом для использования в качестве упрочняющего материала в металлической матрице, такой как алюминий (Al). Однако углеродные материалы реагируют с алюминием при высоких температурах с образованием карбида алюминия, который крайне чувствителен к влаге, что приводит к деградации механических и термических свойств композитного материала. Графеноподобный (гексагональный) нитрид бора (h-BN) также обладает сверхвысокой механической прочностью - предел прочности при растяжении составляет 30 ГПа [42], имеет теплопроводность более  $750 \text{ Вт}\cdot\text{м}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$  [43] и химически стабилен: не реагирует с большинством кислот (кроме HF) и растворителей, стабилен до  $900 \text{ }^\circ\text{C}$  на воздухе и до  $2800 \text{ }^\circ\text{C}$  в инертной атмосфере. Он имеет низкую плотность ( $2,3 \text{ г}/\text{см}^3$ ) и благодаря слоистой структуре, подобной графиту, обладает хорошими смазочными свойствами, как при низких, так и при высоких температурах, что позволяет улучшить реологические свойства КМ. Методом теоретического моделирования было показано, что прочность алюминия, упрочненного двумерными графеноподобными наноструктурами BN выше, чем при использовании BN нанотрубок [44]. Это связано с морфологией двумерных частиц, обеспечивающей более высокую энергию связи с матрицей.

Обзор литературы показывает, что гексагональный нитрид бора является перспективным материалом для дисперсного упрочнения алюминия. Вместе с тем, не изучены такие важные аспекты, как влияние технологических параметров синтеза КМ на взаимодействия h-BN с алюминием, образование вторичных фаз, их дисперсность, концентрация и энергия их связи с алюминиевой матрицей, а также процессы диффузии и образования твердых растворов.

В настоящей работе изучено влияние добавок микронного и наноразмерного порошка h-BN на термомеханические свойства алюминия. С этой целью микро- и наноразмерные порошки Al и микро- и наноразмерные порошки h-BN были гомогенизированы с помощью высокоэнергетического шарового размола и консолидированы с помощью процесса искрового плазменного спекания. Известно, что сочетание шарового размола и искрового плазменного спекания позволяет создавать композиты с низкой пористостью. Изучены фазы, образующиеся в процессе шарового размола и спекания, их влияние на механические свойства композитов.

В работе впервые систематически изучено взаимодействие h-BN с алюминием в процессе шарового размола и ИПС, определены образующиеся фазы, изучено влияние дисперсности компонентов, концентрации h-BN и режимов синтеза на термомеханические свойства композитов, определены оптимальные значения этих параметров для повышения механической прочности композита в диапазоне температур от  $25 \text{ }^\circ\text{C}$  до  $500 \text{ }^\circ\text{C}$  и установлены механизмы повышения прочности. Полученные в работе композиты имеют высокие значения механических

свойств вплоть до 500 °С, благодаря чему они могут найти применение в автомобильной промышленности, например для изготовления колпачков поршней двигателей внутреннего сгорания, что свидетельствует об актуальности выполненных исследований.

**Актуальность работы** подтверждается также тем, что она была поддержана и выполнялась в рамках следующих проектов:

1. Программа повышения конкурентоспособности среди ведущих мировых научно-образовательных центров исследований, грант НИТУ «МИСиС» № К2-2020–015 «Исследования механизмов консолидации и формирования структуры перспективных металлических сплавов и керметов в условиях электроискрового плазменного и импульсного флеш-спекания»;

2. Программа повышения конкурентоспособности среди ведущих мировых научно-образовательных центров исследований, грант НИТУ «МИСиС» № К2А-2018-037 от 3 сентября 2018 г., по теме исследования «Синтез гетерогенных металлокерамических наноструктур на основе алюминия, алюминиевых сплавов и нитрида бора для получения конструкционных материалов»;

3. Программа повышения конкурентоспособности среди ведущих мировых научно-образовательных центров исследований, грант НИТУ «МИСиС» № К2-2018-013 от 20.04.2018 по теме «Получение новых металлических и керамико-металлических композитов с использованием перспективных методов консолидации материалов и исследование механизмов формирования их структуры».

4. Государственное задание №11.937.2017/П по теме: «Разработка технологических основ масштабируемого производства легких и прочных композиционных материалов на основе алюминия, упрочненных наночастицами гексагонального нитрида бора».

**Целью работы** является создание композитов на основе алюминия с улучшенными механическими характеристиками в интервале температур от 25 до 500 °С на основе установления закономерностей влияния концентрации, размера и морфологии первичных и вторичных фаз, образующихся при взаимодействии h-BN с алюминием при дисперсном упрочнении микронными и наноразмерными частицами гексагонального нитрида бора (h-BN) и в процессе искрового плазменного спекания.

Для достижения этой цели в работе решены следующие задачи:

- разработан метод получения наночешуек h-BN путем расслоения коммерчески доступных микронных частиц h-BN при шаровом размоле в этиленгликоле;

- теоретически и экспериментально исследованы процессы фазовых превращений на границе раздела алюминия и микро- и нанопорошков h-BN в процессе искрового плазменного спекания;

- определены состав упрочняющих фаз и энергии их связи с алюминиевой матрицей;

- разработан способ получения композиционных материалов состава, соответствующего литым сплавам марки Al2014 и Al7075, с добавками микрочастиц h-BN путем высокоэнергетического шарового размол (ВЭШР) порошковых смесей отдельных элементов и искрового плазменного спекания (ИПС);

- изучено влияние параметров ВЭШР и ИПС на реакционную способность алюминия и нитрида бора, состав и дисперсность образующихся фаз;

- определено влияние концентрации фаз и их дисперсности на термомеханические свойства композитов в интервале температур 25 °С – 500°С и предложены механизмы повышения их прочности.

#### **Научная новизна:**

1. Размол микронного порошка гексагонального нитрида бора в шаровой вращающейся мельнице в этиленгликоле обеспечивает эффективное расслоение частиц с образованием однородных и недеформированных наночешуек h-BN размером 300-600 нм и толщиной 20–50 нм.

2. Выявлены особенности формирования фаз при химическом взаимодействии частиц Al и h-BN в процессах шарового размол и искрового плазменного спекания, заключающиеся в том, что выделения фазы  $AlB_2$  формируются внутри зерен Al, а фазы AlN - в виде тонких слоев вдоль границ зерен Al.

3. Установлено, что одновременное образование дисперсных фаз h-BN,  $AlB_2$ , AlN в алюминиевой матрице приводит к максимальному уровню механических свойств композиционного материала, обеспечивая предел прочности на растяжение 380 МПа и 170 МПа соответственно при 25 °С и 500 °С.

4. Установлено, что высокие механические свойства дисперсно-упрочненных алюмоматричных композитов с матрицами, состав которых соответствует литым сплавам марки Al2014 и Al7075, обусловлены образованием многофазной дисперсной системы, состоящей из интерметаллидных включений в системах Al-Cu и Al-Cu-Mg, h-BN, а также вторичных фаз  $AlB_2$ ,  $SiN_x$  и  $MgB_2/Mg_3(BO_3)_2$ , образовавшихся в результате химического взаимодействия h-BN с Al, Si и Mg.

5. Использование смеси бидисперсного нанопорошка Al с включениями микронных частиц Al и наночастиц h-BN (2 вес.%) позволяет сформировать двухуровневую структуру

композита, состоящую из микронных зерен Al, окруженных композиционным материалом с зернами Al размером 120-450 нм и армирующими включениями фаз AlN, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и h-BN размером 50-100 нм, что обеспечивает повышенный предел прочности на растяжение и сжатие при температурах 25, 300 и 500 °С, а также высокое относительное удлинение.

### **Практическая значимость:**

1. Предложен новый способ получения композиционного материала на основе алюминия с пределом прочности на растяжение 310 МПа при 25 °С и 280 МПа при 500 °С, зарегистрированный в депозитарии ноу-хау НИТУ «МИСиС» № 05-457-2022 ОИС от 21 февраля 2022 года «Способ получения металломатричного композиционного материала на основе алюминия».

2. Разработан композиционный материал Al/h-BN, обладающий одновременно высокой механической прочностью и пластичностью: при 25 °С – предел прочности на растяжение ( $\sigma_p$ ) 405 МПа, предел прочности на сжатие ( $\sigma_{сж}$ ) 502 МПа, относительное удлинение ( $\varepsilon$ ) 13.6 %; при 300 °С –  $\sigma_p=300$  МПа,  $\sigma_{сж}=346$  МПа,  $\varepsilon=11.6$  %; при 500 °С –  $\sigma_p=240$  МПа,  $\sigma_{сж}=200$  МПа,  $\varepsilon=10.8$  %.

3. В компании ООО «КИАМ» проведены испытания разработанных в НИТУ «МИСиС» композиционных материалов. На основе полученных результатов даны рекомендации к их применению в качестве узлов поршней двигателей внутреннего сгорания.

### **Основные положения, выносимые на защиту**

- Закономерности влияния дисперсности порошка алюминия, концентрации и морфологии частиц гексагонального нитрида бора на твердость и прочность композиционного материала Al/h-BN при температурах 25 °С, 300 °С и 500 °С.

- Механизмы химического взаимодействия порошковых частиц Al и h-BN в процессе импульсного плазменного спекания.

- Зависимость механических свойств дисперсно-упрочненных композиционных материалов Al/h-BN от равномерности распределения компонентов в порошковых смесях, содержащих частицы гексагонального нитрида бора.

### **Апробация работы:**

Основные положения и результаты работы были представлены на следующих конференциях: 19-я Международной on-line школы-конференции «Новые материалы: Перспективные технологии получения и обработки материалов», 2021, Москва (МИФИ); Международный молодежный научный форум «Ломоносов-2021», 2021, Москва (МГУ); Четвертый междисциплинарный научный форум с международным участием «новые материалы

и перспективные технологии», 2018, Москва (Российская Академия Наук); Международный молодежный научный форум «Ломоносов-2018», 2018, Москва (МГУ).

#### **Публикации по теме диссертации:**

По материалам диссертации имеется 9 публикаций, из них 4 публикации в журналах, индексируемых в базах данных Scopus и Web of science, 4 публикации на конференциях и 1 ноу-хау.

#### **Достоверность полученных результатов:**

Обоснованность и достоверность полученных результатов диссертационной работы подтверждается использованием современного оборудования и аттестованных методик исследований, значительным количеством экспериментальных данных, сопоставлением результатов работы с результатами других авторов.

#### **Личный вклад автора:**

Диссертация является законченной научной работой, в которой обобщены результаты исследований, полученные лично автором и в соавторстве. Основная роль в получении и обработке экспериментальных данных, анализе и обобщении результатов принадлежит автору работы. Обсуждение и интерпретация полученных результатов проводилась совместно с научным руководителем и соавторами публикаций. Основные положения и выводы диссертационной работы сформулированы автором.

#### **Структура и объем диссертации:**

Диссертационная работа состоит из введения, 6 глав, общих выводов и списка использованных источников.

Во введении описана актуальность проблемы, сформулированы основные задачи, обоснована ее научная новизна и практическая значимость. В первой главе проводится анализ научно-технической литературы свойств композитов на основе Al и сплавов Al, также кратко рассматриваются механизмы, отвечающие за пластичность материалов: диффузионный и дислокационный механизмы пластичности. Во второй главе дано описание используемых в работе материалов, методик исследования и оборудования. В третьей главе исследовано влияние микронного порошка h-BN, а также вторичных фаз AlN и AlB<sub>2</sub>, образующихся в результате взаимодействия Al и h-BN, на механические свойства композита на основе Al. В четвертой главе представлены результаты изучения микроструктуры и прочности на растяжение композита, полученного из микропорошка Al и наночешуек h-BN, полученных путем расщепления

микрочастиц h-BN при шаровом размолу. В пятой главе приводятся результаты изучения композитов, полученных из нанопорошков Al и BN, описаны их микроструктура, фазовый состав и приведены данные по механической прочности композитов. В шестой главе приведены результаты исследования композиционных материалов с составом, соответствующим сплавам марки Al2014 и Al7075 с добавками микрочастиц h-BN, полученных методами высокоэнергетического шарового размолу порошковых смесей отдельных элементов и искрового плазменного спекания.

Диссертация имеет объем 145 страницы, включая 15 таблиц, 82 рисунка, список использованных источников из 220 наименований.

## ГЛАВА 1. АНАЛИТИЧЕСКИЙ ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

### 1.1 Пластичность материалов и механизмы упрочнения

В настоящее время очень востребованы металлические материалы с высокой пластичностью и высокой механической прочностью. Пластичность — это степень, в которой материал может пластически деформироваться до разрушения под действием механического напряжения.

Пластичность материала может быть оценена путем испытания материала на растяжение. Пластичность проявляется в зоне после упругой деформации и заканчивается в точке разрыва (Рисунок 1). Материал, который претерпевает резкое, внезапное разрушение без пластической деформации называется хрупким. Когда материал вязкий, он может выдерживать большее напряжение из-за способности поглощать больше энергии до разрушения, поэтому перед разрушением происходит пластическая деформация и даже образование шейки. Из-за деформационного упрочнения во время пластической деформации пластичность материала обратно пропорциональна его твердости: чем более твердый материал, тем он более хрупкий и наоборот, чем более пластичный материал, тем он более мягкий. Это общее правило, однако, в последнее время появляются научные публикации, в которых сообщается о материалах, которые одновременно обладают высокой пластичностью и высокой твердостью [45] [46]. Очевидно, что такие материалы представляют огромный практический интерес.

Высокая степень пластичности возникает благодаря металлическим связям, которые встречаются преимущественно в металлах. В металлах электроны делокализованы и распределены между многими атомами. Делокализованные электроны экранируют заряд ионов металла. Это снижает их Кулоновское отталкивание, что приводит к высокой пластичности [47].

Пластическая деформация металлов очень важна, поскольку она может быть признаком потенциального разрушения металла. Однако момент, когда материал проявляет вязкое поведение по сравнению с хрупким (Рисунок 1), зависит не только от самого материала, но и от температуры, при которой к материалу прикладывается напряжение. Температура, при которой материал переходит из хрупкого состояния в вязкое или наоборот, имеет решающее значение для проектирования несущих металлических изделий. Минимальная температура, при которой металл переходит от хрупкого поведения к вязкому или наоборот, известна как температура вязко-хрупкого перехода.

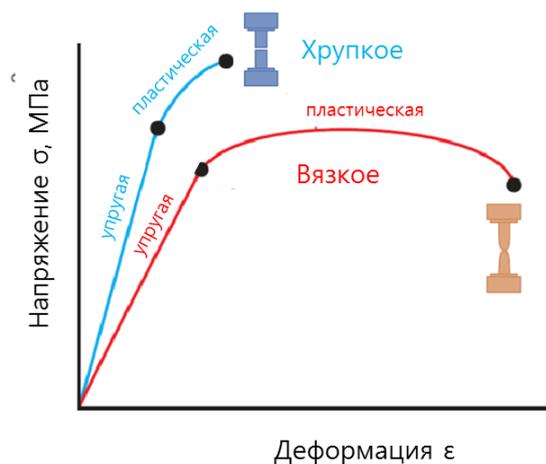


Рисунок 1- Кривая напряжение-деформация для хрупкого и вязкого материала

На пластичность влияют несколько факторов:

1. Кристаллическая структура. Металлы с кристаллической структурой FCC (гранцентрированная кубическая) и BCC (объемно-центрированная кубическая) демонстрируют более высокую пластичность из-за большего количества систем скольжения по сравнению с металлами с кристаллической структурой HCP (гексагональная плотная упаковка).

2. Зернистая структура. Мелкие зерна часто приводят к увеличению твердости и, как следствие, - к низкой пластичности, поскольку твердость в целом имеет обратную зависимость от пластичности.

3. Включения/примеси. Если в микроструктуре присутствуют включения, то они повышают прочность, но приводят к снижению пластичности, так как включения препятствуют движению дислокаций. Частицы "малого" размера с высокой плотностью распределения могут обеспечить упрочнение включениями, в то время как частицы "большого" размера могут быть полезны для поверхностного упрочнения и повышения износостойкости.

4. Присутствующие фазы. Если фаза "мягкая", она увеличивает удлинение, в то время как "твердая" фаза способствует упрочнению.

5. Температура. Пластичность металлов увеличивается с повышением температуры, что связано с более высокой дислокационной активностью, и наоборот, при значительном снижении температуры наблюдается переход от пластичного поведения к хрупкому.

6. Скорость деформации. Материал может вести себя как вязкий при низкой скорости деформации, но как хрупкий при высокой скорости деформации.

7. Химическая кинетика. Кинетика контролирует скорость диффузии, которая, в свою очередь, влияет на пластичность, особенно при высокой температуре. [47]

Механизмы диффузии и дислокационного движения сильно влияют на пластичность материала.

Диффузия — это постепенная миграция атомов из одного участка решетки в другой участок решетки. Для того чтобы атом совершил перемещение, должна быть либо вакансия, либо атом должен обладать достаточной энергией для разрыва связей соседних атомов и внедрения между ними.

В чистых металлах происходит самодиффузия, когда нет переноса массы, но атомы мигрируют случайным образом по всему кристаллу. В сплавах имеет место интердиффузия, где перенос массы почти всегда происходит для минимизации различий в составе. Существует несколько атомных механизмов диффузии, таких как: диффузия вакансий, диффузия внедрений, замещающая диффузия и самодиффузия.

Диффузия вакансий включает в себя обмен местами атома и соседней вакансии (Рисунок 2).

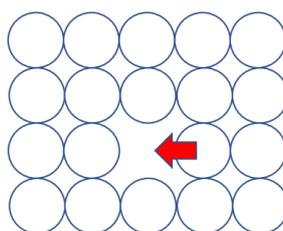


Рисунок 2 - Механизм диффузии вакансий

При диффузии внедрений атомы небольшого размера диффундируют по междоузлиям перескакивая с одного междоузлия в другое (Рисунок 3). Водород, углерод, азот и кислород диффундируют как внедрения в большинстве металлов. Диффузия внедрений происходит гораздо быстрее, чем диффузия вакансий, поскольку внедренные атомы меньше, чем атомы матрицы, а значит, более подвижны.

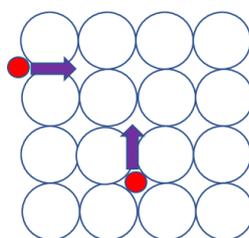


Рисунок 3 - Механизм диффузии внедрений

Диффузия замещения (Рисунок 4) обычно протекает по вакансионному механизму. Этот тип диффузии более медленный по сравнению с диффузией внедрения. Рисунок 4

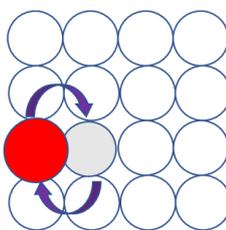


Рисунок 4 - Механизм диффузии замещения

При самодиффузии происходит обмен положениями между тремя или четырьмя атомами одновременно, по кругу (Рисунок 5).

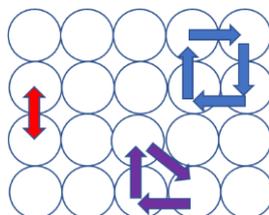


Рисунок 5 - Механизм самодиффузии

Атомная миграция может также происходить вдоль дислокаций, границ зерен и внешних поверхностей. Такие пути диффузии иногда называют "коротким замыканием", поскольку их скорость намного выше, чем при объемной диффузии. Однако часто вклад диффузии «короткого замыкания» в общий поток диффузии незначителен, поскольку площади поперечного сечения этих путей чрезвычайно малы [47]

Пластическая деформация происходит за счет движения дислокаций, то есть именно движение дислокаций в материале позволяет ему деформироваться (Рисунок 6).

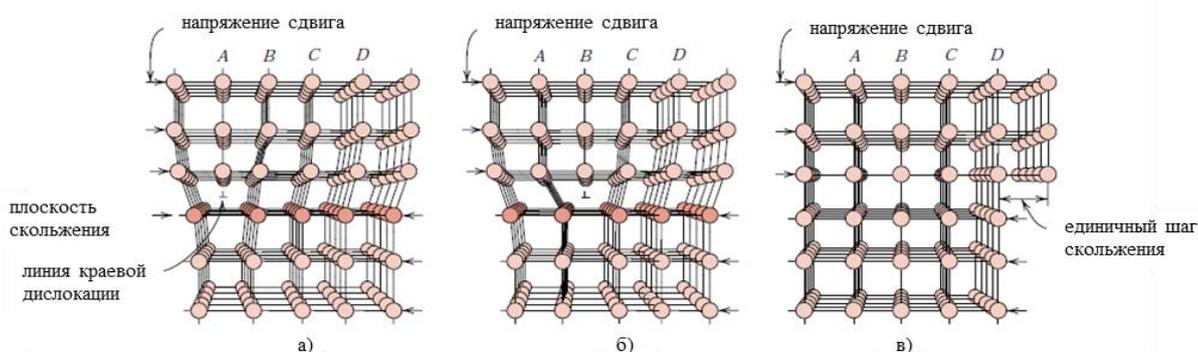


Рисунок 6 - Атомные перестройки, сопровождающие движение краевой дислокации при ее перемещении в ответ на приложенное напряжение сдвига. (а) Дополнительная полуплоскость атомов обозначена А. (б) Дислокация перемещается на одно атомное расстояние вправо, когда А соединяется с нижней частью плоскости В; при этом верхняя часть В

становится дополнительной полуплоскостью. (в) По мере выхода дополнительной полуплоскости на поверхности кристалла образуется ступенька [47].

Дислокация — это линейный кристаллографический дефект или нарушение в кристаллической структуре, который содержит резкое изменение в расположении атомов. Дислокации определяют границу между скользящими и нескользящими местами материала и конец не может быть внутри решетки, а должен или простираться до свободного края, или образовывать петлю внутри кристалла. Дислокация может быть охарактеризована расстоянием и направлением движения атомов в решетке, которое называется вектором Бюргерса. Вектор Бюргерса дислокации остается постоянным, даже если форма дислокации может меняться [47].

Есть разные виды дислокаций: подвижные дислокации называются глассирующими, а неподвижные - сидячими. Движение подвижных дислокаций соответствует движению атомов друг по другу при низких уровнях напряжения и это называется скольжение или проскальзывание. Со временем и с присутствием других элементов в кристалле, движение дислокаций может быть усилено или заблокировано. Эти элементы могут диффундировать в дислокацию, образуя атмосферу Коттрелла.

Дислокации образуются при деформации кристаллического материала, например металлов, что может привести к их возникновению на поверхности, особенно в местах где есть концентрация напряжений, или внутри материала в дефектах и на границах зерен. Разные свойства металлов, например пластичность, твердость и предел текучести, определяются количеством и расположением дислокаций. Содержание легирующие элементы, холодная механическая обработка термическая обработка влияют на количество и расположение дислокаций, их перемещение и взаимодействие, и тем самым, изменить их механические свойства.

Существует три основных механизма образования дислокаций: гомогенное зарождение, зарождение по границам зерен и на границах раздела между решеткой и поверхностью.

Последствие разрыва атомных связей вдоль части в решетке, это создание дислокации методом гомогенного зарождения. Плоскость в решетке сдвигается, в итоге чего образуются две противоположно направленные полуплоскости или дислокации, а эти дислокации идут дальше друг от друга сквозь решетку. Энергия, необходимая для гомогенного зарождения, высока, потому что гомогенное зарождение создает дислокации из идеальных кристаллов и требует одновременного разрыва множества связей. Материал с неровностями на границах зерен имеют возможность привести к образованию дислокаций, которые распространяются вовнутрь зерна.

Ступени и выступы на границе зернышек считаются важным источником дислокаций в начале пластической деформации [47].

Источник Франка-Рида — это механизм, способный производить поток дислокаций из дислокации с закрепленными концами. Напряжение изгибает сегмент дислокации, расширяя его до образования дислокационной петли, которая освободится от источника.

Дислокации в кристалле могут быть образованы поверхностью кристалла. По причине малых ступеней на поверхности кристаллов напряжение в некоторых областях может достигать большей величины, чем среднее напряжение в решетке. Это напряжение приводит к образованию дислокаций. Затем дислокации распространяются в объем решетки таким же образом, как и при зарождении на границе зерен. В монокристаллах большинство дислокаций образуется на поверхности. Однако в поликристаллических материалах поверхностные источники не оказывают существенного влияния, поскольку нет контакта между большинством зерен и поверхностью. Количество создаваемых дислокаций может сильно увеличиваться в зависимости от границы раздела между металлом и оксидом. Оксидный слой создает напряжение на поверхности металла, которое и приводит к образованию дислокаций.

Дислокации могут также образовываться и оставаться в плоскости раздела двух кристаллов, когда периоды решеток на границе раздела двух кристаллов не совпадают. Напряжение, вызванное несоответствием решеток, снимается путем образования регулярно расположенных дислокаций несоответствия.

В металло-матричном композите (ММК) разница в коэффициентах теплового расширения между матрицей и упрочняющей фазой может вызвать большую деформацию, которая может привести к образованию дислокаций на границе раздела между матрицей и упрочняющей фазой [48] [49].

Дислокации могут иметь различные типы геометрии, такие как: краевая, винтовая, смешанная (винтовая + краевая), частичная (оставляющая после себя дефект упаковки). Двумя типами дислокаций являются сидячая дислокация Франка и глассирующая дислокация Шокли.

Чтобы улучшить механические свойства материала, т. е. увеличить предел текучести и предел прочности при растяжении, а также твердость и прочность, необходимо закрепить дислокации или снизить их подвижность.

Существует несколько процессов упрочнения металлов, каждый из которых представляет собой метод закрепления дислокаций или делает движение дислокации энергетически неблагоприятным.

#### а) Закалка при механической деформации

Основными видами, ответственными за упрочнение, являются дислокации. Когда металлы подвергаются холодной обработке (пластической деформации при температурах

обычно менее  $0,3 T_{пл}$  (температура плавления)), плотность дислокаций увеличивается за счет образования новых дислокаций. Последующее увеличение перекрытия между полями деформаций соседних дислокаций постепенно увеличивает сопротивление дальнейшему движению дислокаций, то есть дислокации блокируют друг друга (Рисунок 7). Кроме того, если две дислокации пересекаются, происходит запутывание дислокационных линий, что приводит к образованию завихрений, также препятствующих движению дислокаций. Поэтому увеличение концентрации дислокаций может привести к упрочнению материала, что наблюдается при механообработке металлов. Этот эффект известен как деформационное упрочнение или упрочнение при механической обработке.



Рисунок 7 - Взаимодействие дислокаций во время закалки [50]

Упрочнение при сдвиге, обеспечиваемое взаимодействием дислокаций, можно описать следующим образом:

$$\Delta\tau_d = \alpha Gb\sqrt{\rho_l}$$

где  $\alpha$  - константа пропорциональности,  $G$  - модуль сдвига,  $b$  - вектор Бюргерса, а  $\rho$  - плотность дислокаций [47].

Увеличение плотности дислокаций увеличивает предел текучести, что приводит к увеличению напряжения сдвига, необходимого для перемещения дислокаций. При холодной обработке металлов такой процесс легко наблюдается.

#### б) Упрочнение и легирование в твердом растворе

Атомы растворителя одного элемента добавляются к другому, в результате чего в кристалле образуются либо замещающие, либо междоузельные точечные дефекты (Рисунок 8). Растворенные атомы вещества имеют вокруг себя поля напряжений, которые могут взаимодействовать с дислокациями, вызывая искажения решетки, которые препятствуют движению дислокаций, следовательно, увеличивая предел текучести материала. Атомы растворенного вещества, которые взаимодействуют с близлежащими дислокациями, могут действовать как потенциальные барьеры, в зависимости от размера растворенного вещества. Следовательно, это придает решетке сжимающие или растягивающие напряжения [47].

Напряжение сдвига, необходимое для перемещения дислокаций в материале, равно:

$$\Delta\tau = Gb\sqrt{c\epsilon}^{3/2}$$

где  $c$  - концентрация растворителя, а  $\epsilon$  - деформация материала, вызванная растворителем [47]. Увеличение концентрации атомов растворителя повышает предел текучести материала, но существует предел количества растворителя, который можно добавить до выделения второй фазы, поэтому следует учитывать фазовую диаграмму материала и сплава.

В целом, упрочнение твердого раствора зависит от концентрации атомов растворенного вещества, модуля сдвига атомов растворенного вещества, размера атомов растворенного вещества, валентности атомов растворенного вещества (для ионных материалов) и симметрии поля напряжений растворенного вещества. Величина упрочнения выше для несимметричных полей напряжений, чем для симметричных. Вследствие того собственно что эти растворители имеют возможность вести взаимодействие как с краевыми, так и с винтообразными дислокациями. А симметричные поля напряжений, которые вызывают только изменение объема, могут взаимодействовать только с краевыми дислокациями [47].

На Рисунок 8 представлен пример деформации решетки при добавлении внедрении атомов разного размера.

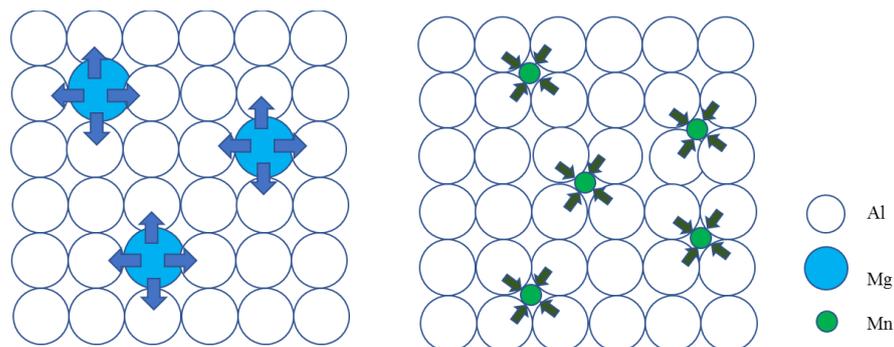


Рисунок 8 – Схема деформации решетки Al при внедрении атомов Mg и Mn, отличающихся размером

Для успешного упрочнения добавки должны обладать высокой растворимостью в матрице и несоответствием атомных размеров для создания локальных деформаций сжатия или растяжения. Например, Mg имеет довольно близкий размер по сравнению с Al, превышая его на, примерно, 13%, также он обладает высокой растворимостью в Al.

в) Дисперсионное твердение или старение

В большинстве бинарных систем образование второй фазы вызвано легированием выше концентрации, указанной на фазовой диаграмме.

Вторая фаза также может образоваться в результате механической или термической обработки. Частицы второй фазы, действуют как точки прикрепления дислокаций на Рисунок 9.

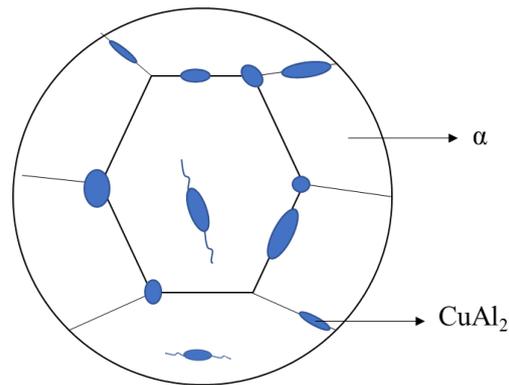


Рисунок 9 - Микроструктура выделения при старении сплава Al-Cu

Дисперсионное твердение обычно происходит в три этапа.

- нагрев до высокой температуры для растворения легирующих элементов и получения однородного состояния;

- быстрое охлаждение или закалка (обычно до комнатной температуры), чтобы получить пересыщенный твердый раствор (твердый раствор в неравновесном состоянии) этих элементов в металле;

- старение - контролируемое разложение насыщенного твердого раствора с образованием мелкодисперсных выделений, обычно путем выдержки в течение некоторого времени при одной, а иногда и двух промежуточных температурах.

Дислокации в материале могут взаимодействовать с атомами выделения одним из двух способов (Рисунок 10). Если выделения небольшие, дислокации могут их прорезать. В результате образуются новые поверхности взаимодействия частиц с матрицей, в результате чего энергия раздела частица-матрица увеличивается.

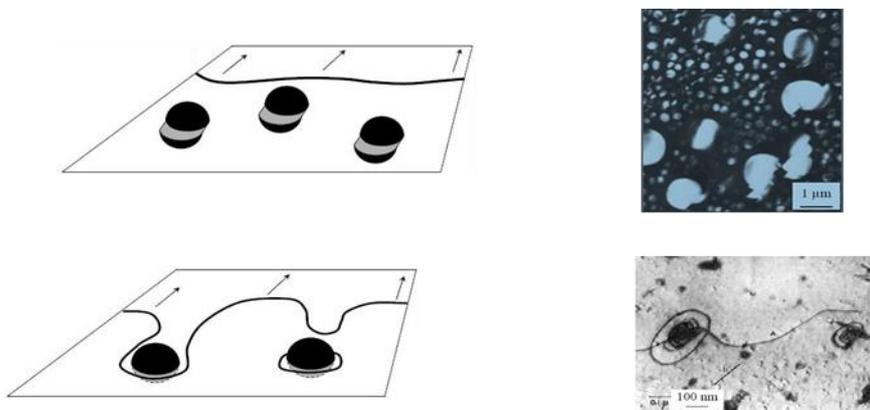


Рисунок 10 - Иллюстрация разрезания частицы дислокацией и формирование дислокационных петель (Orowan) [47]

Для более крупных частиц включения возникает петля или изгиб дислокаций, в результате чего дислокации станут длиннее. Следовательно, при критическом радиусе около 5 нм дислокации предпочтительно пересекают препятствие, а при радиусе 30 нм дислокации легко изгибаются, чтобы обойти препятствие.

Математические описания выглядят следующим образом [47]:

$$\begin{aligned} \text{Для изгиба частиц} \quad \Delta\tau &= \frac{Gb}{L - 2r} \\ \text{Для резки частиц} \quad \Delta\tau &= \frac{\gamma\pi r}{bL} \end{aligned}$$

#### г) Дисперсное упрочнение

Дисперсное упрочнение представляет собой тип упрочнения частицами, закрепляющими дислокации. Дисперсное упрочнение эффективно при высоких температурах, в отличие от дисперсионного упрочнения, которое ограничивается температурами намного ниже температуры плавления материала. Одним из распространенных типов дисперсного упрочнения является оксидное упрочнение.

#### д) Зернограничное упрочнение

В поликристаллическом металле размер зерна сильно влияет на механические свойства материала. Обычно зерна имеют различную кристаллографическую ориентацию, которая создает границы зерен. Во время деформации материала будет происходить движение скольжения (Рисунок 11), а границы зерен будут препятствовать движению дислокаций по следующим двум причинам:

1. Дислокация должна изменить направление движения из-за различной ориентации зерен.
2. Непрерывность плоскостей скольжения от первого зерна ко второму.

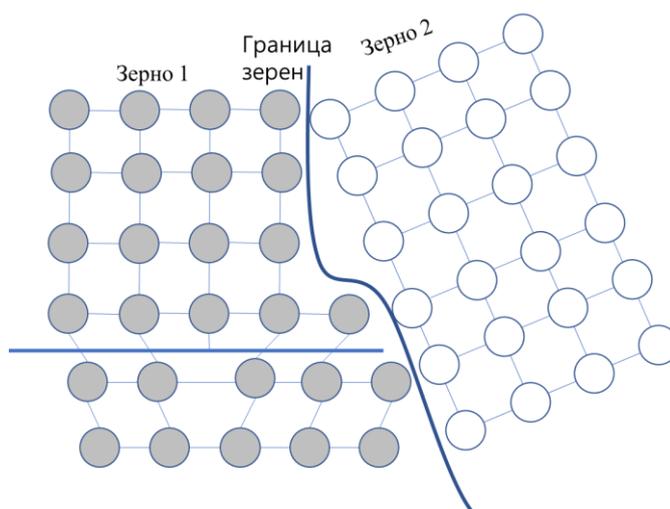


Рисунок 11 - Упрочнение по механизму Холла-Петча

Напряжение, необходимое для перемещения дислокации из одного зерна в другое зависит от размера зерна. Среднее количество дислокаций в зерне уменьшается с уменьшением среднего размера зерна, что препятствует перемещению дислокаций в соседние зерна. Эта зависимость называется зависимостью Холла-Петча и математически может быть описана следующим образом:

$$\sigma_y = \sigma_{y,0} + \frac{k}{d^x},$$

где  $\sigma$  - исходный предел текучести,  $k$  - коэффициент упрочнения, а  $d$  - средний диаметр зерна [47].

Однако слишком уменьшать размер зерна нельзя, т.к. если размер зерна меньше примерно 10 нм, то границы зерен начинают скользить - явление, известное как зернограничное скольжение. Если размер зерна становится слишком маленьким, то дислокации стремятся выйти на поверхность. В результате, напряжение, необходимое для их перемещения, снижается.

Частицы действуют как точки закрепления дислокаций, предотвращая рост границ зерен матрицы, и поэтому конечный размер зерна металлической матрицы зависит от содержания дисперсных частиц. Увеличение объемной доли ( $v_p$ ) и уменьшение размера частиц ( $d_p$ ) приводит к более мелкой микроструктуре, что выражается моделью Зенера:

$$d_m = \frac{4\alpha \times d_p}{3v_p}$$

где  $\alpha$  - константа пропорциональности [47].

Эффекты несоответствия модулей упругости (ЕМ) и коэффициентов теплового расширения (СТЕ) матрицы и дисперсных частиц влияют на зарождение дислокаций. Плотность дислокаций из-за несоответствия ( $\rho_{СТА}$ ) и ЕМ ( $\rho_{ЕМ}$ ) выражается следующими уравнениями:

$$\rho_{СТА} = \frac{A \Delta\alpha \Delta T v_p}{b d_p (1 - v_p)}$$

$$\rho_{ЕМ} = \frac{6v_p \varepsilon}{\pi (d_p)^3}$$

где  $A$  = геометрическая константа,  $\Delta\alpha$  – несоответствие СТЕ, а  $\Delta T$  – изменение температуры [47].

Улучшение механических свойств алюминия основано на двух основных процессах: уменьшении межкристаллитного проскальзывания и торможении движения дислокаций. Первый процесс зависит от состояния границы раздела кристаллитов, их чистоты и когерентности, а также от размера самих кристаллитов - эффект Холла-Петча.

При низких температурах ( $T < 0,25 T_m$ ) роль легирующих атомов сводится в основном к уменьшению размеров кристаллитов алюминия; такие добавки называют модификаторами. Модификаторы оказывают незначительное влияние непосредственно на границу раздела кристаллитов алюминия. Однако при высоких температурах ( $T > 0,75 T_m$ ) существенное значение приобретают диффузионные процессы. В этом случае легирующие атомы могут существенно изменить диффузию и, соответственно, зернограничную деформацию. Вторым процессом - торможение дислокационного движения - включает множество механизмов: снижение энергии активации дислокаций вследствие увеличения доли ковалентной связи в материале при легировании, торможение дислокаций в области механических или электрических неоднородностей, вызванных атомными замещениями или вакансиями, химическое взаимодействие примесных атомов с дислокацией, взаимодействие дислокаций друг с другом и с частицами выделений (механизм Орована) и т.д. Приведенный краткий перечень процессов, происходящих при пластической деформации, показывает многогранность и сложность физико-химических процессов, лежащих в их основе.

При высокой концентрации легирующих добавок (и при определенных дополнительных условиях - правило Юма-Розери) в металлической матрице образуются включения - интерметаллические фазы (в результате химического взаимодействия легирующих добавок и алюминия) и сплав из макроскопически однородного (гомогенного) становится неоднородным (гетерогенным). Повышение прочности металла за счет образования таких фаз называется дисперсионным упрочнением. Основным механизмом такого упрочнения является механизм Орована; прочность материала зависит от размера и концентрации интерметаллидов, от их твердости, а также от их связывания с металлической матрицей. Обычно интерметаллиды имеют высокую энергию связи с металлической матрицей, так как их граница раздела обычно чистая (без примесных атомов) и когерентная, в связи с тем, что интерметаллиды образуются в результате кристаллизации из раствора-расплава легирующего компонента в металле [51].

Связь в интерметаллидах включает комбинацию частично ионных или ковалентных взаимодействий вместо слабых металлических связей, что делает их упорядоченной решеткой. В зависимости от своей структуры сплавы изначально классифицируются на две различные категории: как твердый раствор или как интерметаллическое соединение (Рисунок 12). Твердые растворы сплавы с металлическими видами с аналогичным атомным радиусом, электронным характером и кристаллической структурой, идентичной структуре родительского металла, образуют замещенный твердый раствор со статистическим распределением атомов по участкам решетки). Если атомный радиус элемента достаточно мал, чтобы вписаться в пространства решетки родительского металла, образуется междуузельный твердый раствор (Рисунок 12б). В этих случаях состав в степени смешения может варьироваться практически произвольно. На

основе линейной интерполяции между свойствами родительских материалов можно ожидать одинаковые физические свойства в полученном сплаве. Иначе обстоит дело, когда два металла А и В образуют интерметаллическое соединение (Рисунок 12в). Интерметаллические фазы задаются четко определенным стехиометрическим составом элементов, таким как АВ, АВ<sub>2</sub>, А<sub>3</sub>В, или даже сложными смесями, такими как А<sub>6</sub>В<sub>23</sub>. В идеале металлы А и В не распределены случайным образом, а расположены в определенных позициях в элементарной ячейке и отличаются для А и В. Это часто приводит к физическим свойствам, отличным от физических свойств составных элементов с упорядоченной кристаллической структурой, отличающейся от свойств родительских элементов [51].

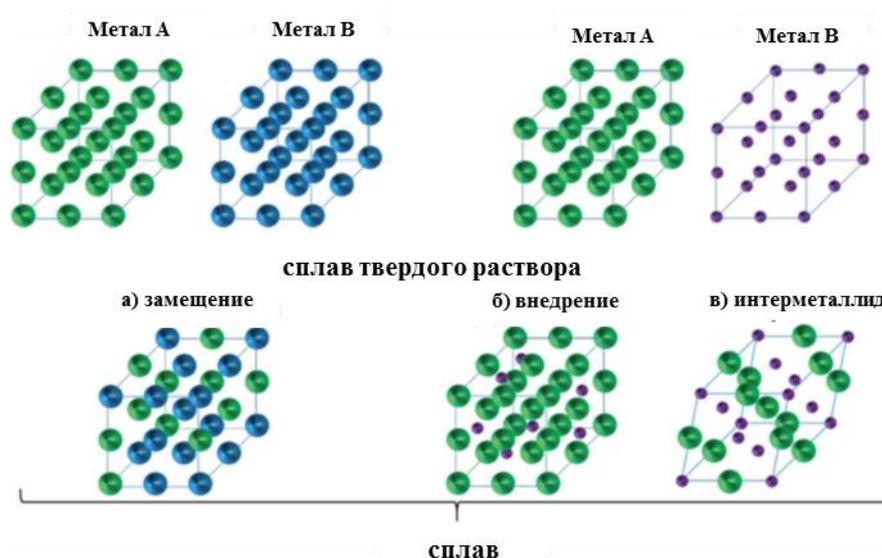


Рисунок 12 - Формирование структур биметаллических соединений в твердой фазе при сплавлении: а) замещающие и б) внедренные сплавы твердого раствора и в) интерметаллическое соединение [51].

Недостатком сплавов, дисперсионно упрочненных, является резкая потеря прочности материала при нагреве из-за растворения интерметаллида в металлической матрице вследствие увеличения растворимости его компонентов в матрице с повышением температуры. Кроме того, с повышением температуры мелкие кристаллиты интерметаллида становятся термодинамически неустойчивыми, что также приводит к их растворению (и росту более крупных кристаллов), и, соответственно, к уменьшению их концентрации, что приводит к снижению механической прочности. По этим причинам алюминиевые сплавы, дисперсионно упрочненные, используются только при умеренных температурах - не выше 250–300 °С.

Альтернативным методом повышения жаропрочности металлов является метод дисперсного упрочнения, основанный на введении в металлическую матрицу керамических

микронных, субмикронных или наноразмерных частиц. В этом случае механизм Орована также является основным механизмом повышения прочности, однако, в отличие от металлов, упрочненных выделением, металлы, упрочненные диспергированием, работают и при высоких температурах благодаря термической и химической стабильности керамических частиц. С другой стороны, химическая инертность керамической фазы обуславливает ее слабое взаимодействие с металлической матрицей, что приводит к низкой энергии связи между ними. Отсутствие взаимодействия керамической фазы с металлической матрицей проявляется в низкой смачиваемости ее металлом. Это повышает вероятность агломерации керамических частиц и образования включений с низкой механической прочностью.

В случае высокой реакционной способности керамическая фаза может полностью раствориться в матрице (особенно в случае наноразмерной дисперсной фазы), что, очевидно, не позволит достичь максимального эффекта упрочнения при высоких температурах. Таким образом, максимальное повышение жаропрочности дисперсно-упрочненных ММК возможно только при определенном уровне химического взаимодействия между керамической фазой и металлом. Энергия взаимодействия зависит в основном от химического состава керамической фазы, чистоты поверхности и морфологии керамических частиц: наибольшая энергия взаимодействия достигается для частиц плоской формы: пластин, листов или лент. Энергию взаимодействия можно увеличить путем повышения температуры и/или введения в металл легирующих добавок, что снижает поверхностное натяжение металла и повышает его адгезию к керамическим частицам. Однако повышение температуры возможно в определенных пределах.

При создании дисперсных упрочненных ММК особое внимание уделяется наличию примесей или адсорбированных атомов на поверхности керамических частиц, особенно в случае их малого размера: субмикронного или наноразмерного, так как они обладают большой сорбционной способностью атомов и молекул. Для очистки поверхности керамических частиц используется высокотемпературная обработка в сочетании с высоким вакуумом [51].

Влияние механизмов упрочнения на значения прочности для Al и его сплавов представлены в Таблица 1. Прочность технического алюминия в два раза выше, чем чистого из-за наличия примесей. Если технический Al подвергается холодной обработке, то предел прочности при растяжении увеличивается в 4 раза, а предел текучести - в 9 раз. При легировании Mn, для твердорастворного упрочнения, прочность увеличивается еще больше. При добавлении Mg в Al или при добавлении Zn и закалке сплава с последующим старением, прочность композита может достигать значений, более чем в 10 раз превышающих прочность чистого Al.

Таблица 1 – Механические свойства Al и Al-сплавов [52]

Материал	Прочность на разрыв (Н, мм <sup>2</sup> )	Предел текучести (Н, мм <sup>2</sup> )	Удлинение, %
Чистый Al (99,999% Al)	45	17	60
Технический Al (99% Al)	90	35	45
Упрочнение сплава Al в твердом растворе (Al, 1,2% Mn)	110	41	35
75% холоднообработанный Al (99%Al)	165	152	15
Дисперсно-упрочненный сплав Al (Al, 5% Mg)	290	152	35
Закаленный сплав Al (Al, 5.6% Zn, 2,5%Mg)	572	503	11

В другом примере в [53] чистый порошок Al перемешивали с частицами WC в количестве 1 об. %, прессовали в холодном состоянии при различных нагрузках и спекали при различных температурах и времени для получения металломатричного композита. Частицы WC и Al<sub>12</sub>W (образующиеся во время спекания) привели к измельчению зерна и упрочнению по механизму включений. Таким образом, предел текучести увеличился на 75%, а твердость - на 40% по сравнению с чистым Al. Однако износостойкость снизилась на 40%, возможно, из-за снижения вязкости.

Очевидно, что эффект упрочнения сильно зависит от расположения включений (внутри зерен Al или на границах зерен). Ожидается, что упрочнение по Оровану будет основным механизмом упрочнения, когда твердые включения образуются внутри зерен Al, в то время как небольшие выделения на границах зерен могут привести к более прочным границам раздела между h-BN и матрицей Al [54]. Другими механизмами упрочнения в ММК на основе Al являются зернограницное упрочнение и упрочнение из-за разницы в коэффициентах теплового расширения между фазами [55] [56]. В случае композитов Al-BNНЧ высокая прочность может быть достигнута за счет образования прочной химической связи на границе раздела Al/BN, что обеспечивает эффективную передачу нагрузки от матрицы Al к BNНЧ и высокую устойчивость к пластической деформации [57].

Если говорить о сплавах, то механизмы упрочнения более сложны. Сплавы состоят из комбинации легирующих добавок, которые могут реагировать по-разному, поэтому в одно и то же время может происходить несколько механизмов упрочнения. Кроме того, часто сплавы подвергают термической обработке, чтобы еще больше улучшить их свойства, как показано в Таблица 1.

В [58] были исследованы механические свойства ультрамелкозернистых (UFG) материалов Al 7075, изготовленных путем криоизмельчения исходного порошка с последующей консолидацией и различными условиями термообработки, с прямым сравнением с крупнозернистыми (CG)7075 материалами, которые были консолидированы и термообработаны

в идентичных процессах с использованием коммерческого порошка, распыляемого газом, в качестве исходного сырья. Количественно измерены вклады различных механизмов упрочнения (зернограничное упрочнение Холла-Петча, дислокационное, твердорастворное, дисперсионное и оксидно-дисперсное упрочнение) в материале UFG 7075 в экструдированном состоянии и после обработки T6, в сравнении с аналогами CG 7075. При формировании в материалах различных выделений и наличии оксидных дисперсных фаз, механизм упрочнения Орована является главным в материалах CG 7075, особенно после отпуска T6. Зернограничное упрочнение доминирует в экструдированном UFG 7075, а также вносит значительный вклад в образец UFG7075-ET6.

После отпуска T6, как материалы UFG, так и CG 7075 демонстрируют значительное увеличение прочности.  $\sigma_t$  и  $\sigma_p$  образца UFG7075-E-T6 составляют 734 и 774 МПа, соответственно, что на 120 МПа выше, чем у образца CG7075E-T6 ( $\sigma_t$ : 613 МПа,  $\sigma_p$ : 659 МПа). Эффект возрастного упрочнения, т. е. увеличение прочности после естественного старения или отпуска T6, в материалах UFG 7075, не столь значителен, как в материалах CG 7075.

В [59], литой алюминиевый сплав 7075 был упрочнен частицами  $Al_2O_3$  в количестве 1,5 масс.%. Это привело к увеличению твердости на 20% по сравнению с чистым сплавом. За это отвечали два механизма упрочнения: дисперсное упрочнение измельчения зерна. В частности, частицы  $Al_2O_3$  способствовали зарождению новых зерен, что привело к уменьшению размера зерна. По сравнению с композитом 7075-  $Al_2O_3$ , термическая обработка в растворе обеспечила дополнительное увеличение твердости на 32%, после растворения вторых фаз  $Mg(Zn,Cu,Al)_2$  и  $Al_7Cu_2Fe$  и упрочнения твердым раствором Mg, Zn и Cu. Термообработка с закалкой по возрасту увеличила твердость отлитого композита 7075-  $Al_2O_3$  на 52%, что было связано с выделением частиц  $MgZn_2$ . Зависимость твердости от температуры и времени старения показала максимум, который объясняется огрублением частиц, сопровождающимся уменьшением их плотности.

## 1.2 Al-матричные композиты

Одним из основных параметров, влияющих на механические свойства Al-ММС, является однородность распределения упрочняющего материала. Наличие агломератов и неоднородностей в структуре ММК приводит к значительному ухудшению их механических свойств [60]. При введении керамических порошков в расплав может наблюдаться их коагуляция, вызванная их высокой поверхностной энергией, электростатическим взаимодействием, адсорбцией влаги и газов, а также действующих Ван-Дер-Ваальсовых сил [ [61] [62]. Особенно сильно этот эффект проявляется при использовании наноразмерных порошков, как результат высокой поверхностной энергии. Другим недостатком расплавного метода изготовления ММК

является большое время выдержки при высокой температуре, необходимое для равномерного перемешивания порошка и расплава. Это может привести к химическому взаимодействию наночастицы и расплава металла. Например, в результате взаимодействия УНТ или графитовых нанопластинок с алюминием образуется хрупкая фаза  $Al_4C_3$ , которая отрицательно влияет на характеристики Al-ММК [63] [64]. Альтернативой является использование методов порошковой металлургии, позволяющих формировать, упрочняющие добавки *in situ* на этапах приготовления порошковой смеси или спекания за счет точного контроля времени и/или температуры обработки смеси. Такой подход гарантирует лучшую однородность материала и его стабильность при повышенных температурах. Одним из таких методов является реактивный шаровой размол. В этом методе перемешивание порошков происходит в высокоэнергетических шаровых мельницах непосредственно перед спеканием, что приводит к однородному распределению компонентов и способствует эффективному протеканию химических реакций между ними [65]. Реактивный шаровой размол был успешно использован для изготовления Al-ММК, упрочненных наночастицами  $Al_2O_3$ ,  $MoO_3$ ,  $NiAl$  и  $Al_3Ti$  [66] [67] [68] [69]. Эти композиты, показали улучшенные механические свойства. Другой метод, способствующий химическим реакциям и образованию новых фаз, является искровое плазменное спекание (ИПС) за счет нагрева смеси импульсами постоянного тока, что приводит к значительному локальному перегреву, приводящему к разрушению поверхностных оксидных пленок [70] [71] [72], что обеспечивает быстрые реакции между компонентами порошковой смеси. Эти особенности технологии ИПС делают ее перспективной для производства композиционных материалов [73] [74]. Сочетание методов ВЭШР и ИПС эффективно для создания Al-ММК с повышенными механическими свойствами. На стадии ВЭШР происходит измельчение структуры и активация порошковой смеси, в то время как на стадии ИПС происходит уплотнение смеси и быстрые химические реакции между компонентами. В обоих процессах можно точно контролировать время и температуру, что позволяет контролировать образование вторичных фаз при химических взаимодействиях в смеси.

Значения предельной прочности при растяжении для образцов, изготовленных методом порошковой металлургии представлены в Таблица 2. Упрочнение сильно зависит от используемой технологии обработки. Поэтому важно точно знать механические свойства чистой матрицы Al без упрочняющих добавок, которая была синтезирована в аналогичных условиях. Например, прочность на растяжение чистого Al после кручения под высоким давлением составила 221 МПа [75], в то время как прочность на растяжение чистого Al после ВЭШР и ИПС в настоящей работе составила 167 МПа. Увеличение прочности композита (в процентах) по отношению к чистому Al, изготовленному по аналогичной методике, показано в правой колонке в Таблица 2. Лучший композитный материал, полученный в данном исследовании,

продемонстрировал повышение прочности на 130%, что является одним из лучших результатов, представленных в Таблица 2.

Таблица 2 - Механические свойства ММК на основе алюминия, полученного различными методами порошковой металлургии

Ссылки	Состав Al-ММК	Техника приготовления порошковых смесей	Техника уплотнения	Предельная прочность на разрыв (МПа)	Улучшение (по сравнению с матрицей, %)
[76]	Al-3vol% МСУНТ	Процесс мокрого смешивания с помощью ультразвука	Холодное прессование и горячее прессование	421	70
[77]	Al-4,5vol% МСУНТ	ВЭШР (6 ч)	Горячая прокатка	619	120
[63]	Al-4.5wt% МСУНТ	Синтез CVD на месте, шаровое измельчение (1,5 ч)	Горячее прессование и горячая экструзия	420	100
[78]	Al-5,0vol% МСУНТ	Нанодисперсия	ИПС и горячая экструзия	194	128
[79]	Al-2 масс.% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> наночастицы	ВЭШР (16 ч)	Горячая экструзия	373	20
[80]	Al-4 масс.% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> наночастицы	ВЭШР (5ч)	Вакуумное горячее прессование	196	37
[81]	Al-6 масс.% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> наночастицы	Мокрое смешивание	спекание	250	67
[62]	Al-10,0 масс.% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> микрочастицы	ВЭШР (1ч)	Холодное прессование и спекание	300	90
[82]	Al-1 об.% SiC микрочастицы	Частицы SiC диспергированы между полосками Al	Прокатка валками	243	—
[60]	Al-4,5 масс.% BN наночастицы	Процесс мокрого смешивания с помощью ультразвука	ИПС	150	50
[75]	Al-5,0 масс.% BNHT	Процесс мокрого смешивания с помощью ультразвука	Метод кручения под высоким давлением	420	90
[83]	Al-5,0 масс.% BN микрочастицы	ВЭШР (2ч)	ИПС	385	130

В Таблице 3 приводится сравнение предела прочности при растяжении ( $\sigma_p$ ) сплавов Al с упрочняющими добавками и без них, изготовленных различными методами. Наибольшее значение предела прочности при растяжении ~425 МПа было зарегистрировано для композита Al-2124/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> с 15 масс.% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, полученного путем мокрого смешивания в виброшаровой мельнице и холодного прессования в сочетании с экструзией [84]. Сплав Al-7075 с 1,2 весовыми процентами Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, изготовленный методом литья с перемешиванием, также показал достаточно высокую прочность на разрыв [85]. В отличие от этого, некоторые другие исследования показали, что значение  $\sigma_p$  снижалось при добавлении BN, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [84] SiC [86] и графита [87]. В частности, падение прочности на разрыв объяснялось декогезией между частицами и матрицами [84].

В некоторых работах (Таблица 3) использовалась комбинация смешивания порошковых сплавов и ИПС. Например, сплав Al-20Cu-15Mn был изготовлен методом турбулентного смешивания и ИПС. Он продемонстрировал значение  $\sigma_p$  89 МПа [88]. Сплавы на основе Al серий 2xxx [89] и 7xxx также были изготовлены с помощью комбинации ВЭШР и ИПС [90] [91] [92] [93] но значения прочности на разрыв не были представлены.

Таблица 3 - Значения  $\sigma_p$  сплавов Al с упрочняющими добавками и без них, изготовленных различными методами

Состав	Техника перемешивания порошка	Техника уплотнения	$\sigma_p$ [МПа]	Ссылки
Al-Cu <sub>4</sub> Mg <sub>1</sub>		Холодное прессование, экструдирование	419	[84]
Al-Cu <sub>4</sub> Mg <sub>1</sub> /5 масс.% BN	Перемешивание в жидкой среде в вибрационной шаровой мельнице		377	
Al 2014	Ультразвуковое литье с выдавливанием		40	[87]
Al 2014/1 масс.% Gr			18	
Al 2014 / 1 масс.% B <sub>4</sub> C			350	
Al-2124	-	Холодное прессование, экструдирование	416	[84]
Al-2124/5 масс.% BN	Мокрое смешивание в вибрационной шаровой мельнице		377	
Al-2124/15 масс.% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>			425	
Al 7075	Литье с перемешиванием		220	[94]
Al 7075/9 масс.% B <sub>4</sub> C/3 масс.% BN			282	
Al 7075/1.5 масс.% graphene nano-platelets	Литье с перемешиванием		155	[95]
Al 7075	Литье с перемешиванием		120	[85]
Al 7075/1,2 масс.% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>			400	
Al 7075	Литье с перемешиванием		87	[86]
Al 7075/15 масс.% SiC			63	
Al 7075/5 масс.% Gr/6 масс.% bagasse ash	Литье с перемешиванием		299	[96]
Al-Zn-Mg-Cu (7075)	-	Холодное прессование, экструдирование	338	[96]
Al 7075	Литье с перемешиванием		65	[97]
Al 7075-T6/5 масс.% SiC/5 масс.% h-BN			198	
Al 7075-T6/5 масс.% SiC/5 масс.% Gr			247	
Al 7075-T6/5 масс.% SiC/5 масс.% h-MoS <sub>2</sub>			137	
Al 7085	-		277	[98]

Al 7085/15 vol.% SiC	Двухосевой роторный смеситель	Спекание, горячее прессование, экструзия	369	[99]
Al 7085/vol.% SiC-1 масс.% Mg			357	
Al 7150	Литье с двойным перемешиванием	114		
Al 7150/1 масс.% SiC	Литье с двойным перемешиванием и ультразвуковая вибрация	120		
Al 7150/1 масс.% SiC	Литье с двойным перемешиванием, ультразвуковая вибрация и вихревое перемешивание	144		

### 1.3 Нитрид бора: описание, свойства

Нитрид бора (BN) — это материал, состоящий из бора (атомный номер 5) и азота (атомный номер 7). Он химически инертен, не реагирует с большинством кислот, растворителей и обладает высокой термической стабильностью и теплопроводностью (в базовой плоскости); он имеет плотность 2,2 г/см<sup>3</sup> и температуру плавления выше 3000 °С.

Гексагональный нитрид бора, также называемый h-BN,  $\alpha$ -BN или g-BN, имеет слоистую структуру, подобную графиту. Внутри каждого слоя атомы бора и азота связаны сильными ковалентными связями, тогда как слои удерживаются вместе довольно слабыми частично ионными [100], а частично Ван-дер-Ваальсовыми связями (Рисунок 13).

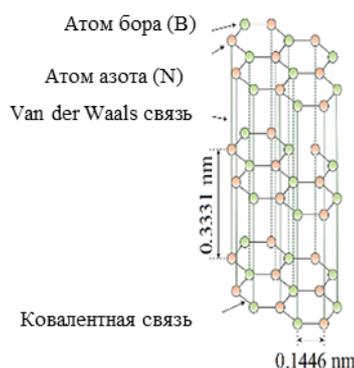


Рисунок 13 - Структура гексагонального нитрида бора [100]

Нитрид бора является хорошим смазочным материалом как при низких, так и при высоких температурах и, например, используется в косметике, красках, стоматологических цементах и карандашных грифелях. Он устойчив к химическим и механическим воздействиям. Нитрид бора обладает превосходной термической и химической стабильностью, а также отличными диэлектрическими свойствами. Поэтому он используется в высокотемпературном оборудовании, электронике. Гексагональный нитрид бора производится синтетическим путем. Его получают за

счет реакции триоксида бора или борной кислоты с аммиаком, или мочевиной в атмосфере азота [101].

Наноструктуры нитрида бора имеют различные морфологии, такие как: наночастицы, наносферы, нанотрубки, нановолокна, наноленты и нанолисты [102]. Они могут быть получены такими методами, как плазмохимический, дуговой разряд и лазерная абляция, или карботермической реакцией, шаровым размолотом и химическим осаждением из паровой фазы. В настоящее время высокопродуктивными методами получения BN нанотрубок (BNНТ) являются плазмохимический синтез в атмосфере  $N_2$  и отжиг пористых борсодержащих прекурсоров. Наносферы получают газотранспортным методом из паров оксида бора [102].

Нитрид бора также используется в композитах в качестве упрочняющего элемента, либо в виде нанотрубок, либо в виде наночастиц (BNНЧ).

Добавление BNНЧ увеличивает прочность композитов на растяжение и изгиб, пластичность и твердость [60] [103] [104]. BNНЧ добавляются в количестве не более 4,5 масс.%.

#### 1.4 Композит Al/BN

Наноструктуры h-BN обладают превосходными механическими свойствами (прочность на разрыв нанотрубок BN (BNНТ) и графеноподобных листов BN (BNGSSs) составляет ~33 ГПа и ~130 ГПа, соответственно [105] [106]). Поэтому использование их в качестве упрочняющих добавок создает предпосылки для значительного увеличения механических характеристик ММК. В зависимости от метода изготовления прочность композитов Al-BNНТ при растяжении составила 150–300 МПа [107] [108] [103]. Например, для лент из расплава Al с 5 весовыми процентами BNНТ наблюдалось 3-кратное увеличение прочности при растяжении по сравнению с образцами из чистого Al [108]. Прочность на сжатие образцов Al-BN, спеченных методом ИПС, составила 216 МПа, что на 50% выше, чем у чистого Al, полученного по той же технологии [107]. ММК из Al-5 масс.% BNНТ, полученные путем интенсивной пластической деформации (методом кручения под высоким давлением), показали прочность на растяжение 420 МПа [75].

Различные структурные типы и морфологии гексагонального BN (h-BN) были успешно использованы в качестве упрочняющих добавок для Al-ММК, а именно нанотрубки, графеноподобные нанолисты, нано- и микрочастицы [109] [110] [111] [112] [113] [60].

Тип упрочняющей фазы и ее распределение в объеме ММК являются критическими параметрами с точки зрения достижения высокой прочности материала. Помимо различных морфологических типов наноструктур BN, используемых в качестве упрочняющих фаз в Al-ММК, образование вторичных фаз, таких как AlN и AlB<sub>2</sub>, также положительно влияет на прочность ММК [114] [107] [115] [83]. Расчеты показали, что границы AlB<sub>2</sub>/h-BN и AlN/h-BN

имеют большее критическое напряжение сдвига, чем Al/h-BN. Соответственно, самая высокая прочность композитных материалов на основе Al и BN может быть достигнута, если на границе раздела Al/BN образуются фазы AlN или AlB<sub>2</sub> [116]. Активация порошковой смеси Al-BN путем шарового размол эффективно способствует реакции между Al и микро- и наночастицами BN, а температурно-временные параметры ИПС позволяют контролировать образование AlN и AlB<sub>2</sub> на границе Al и h-BN.

Несколько композитов Al/BN, полученных различными методами, обобщены в Таблица 4.

Таблица 4 - Композиты Al/BN и прочность при растяжении

Состав	Техника перемешивания порошков	Техника консолидации	$\sigma_p$ при комнатной температуре, МПа	$\sigma_p$ при повышенной температуре, МПа	Ссылка
Al/BN нанотрубки (5 масс.%)	Мокрое перемешивания с помощью ультразвука	Скручивание под высоким давлением	384	-	[75]
Al/BN нанотрубки (3 масс.%)	Мокрое перемешивание	Кручение под высоким давлением	304	-	[103]
Al/нано-BN (3 масс.%)	Планетарный шаровой размол и отжиг	Горячая экструзия	333	-	[117]
Al/микро-BN (20 об.%)	Планетарное шаровое измельчение	Спекание и экструзия горячим прессованием	230	-	[114]
Al/нано-BN (4,5 масс.%)	Ультразвуковое мокрое смешивание	ИПС	150	119 (300 °C)	[60]
Al/микро-BN (4,5 масс.%)	ВЭШР	ИПС	386	141 (500 °C)	[83]
Al/нано-BN (7 масс.%)	ВЭШР	ИПС	385	126 (500 °C)	[83]

До сих пор синтез большого количества высококачественных BNНТ остается сложной научно-технической задачей, что ограничивает их широкое применение в промышленности. По этой причине не только наноструктуры h-BN были исследованы в качестве упрочняющей фазы для Al-ММК, но и добавки микрочастиц h-BN (BNМЧ), что также привело к значительному улучшению механических свойств [114] [113] [118] [119].

Учитывая этот факт, в настоящем исследовании мы использовали коммерчески доступные наночастицы BN (BNНЧ), а также промышленные микронные порошки h-BN для изготовления

высокопрочных композитных материалов на основе Al. Применение этих материалов позволяет сделать Al-ММК значительно дешевле по сравнению с использованием ВННТ.

### 1.5 Технология высокоэнергетического размола (ВЭШР)

Получение ММК, упрочненных керамическими наночастицами, рассмотрено в обзоре [49]. В этой работе отмечается, что ВЭШР не только гомогенизирует смеси, но приводит к легированию частиц порошка с образованием интерметаллических фаз. Было показано, что присутствие наночастиц может ускорить процесс измельчения зерен металла [49]. При измельчении вязко-хрупкой системы вязкие частицы сплющиваются при столкновении шаров, а хрупкие частицы измельчаются и покрываются вязкими частицами, при дальнейшем измельчении происходит дальнейшее измельчение вязких частиц и сплюснутые частицы сворачиваются с равномерной дисперсией хрупкой фазы. Однако при использовании несмешивающихся порошков возникает однородный дисперсоид по всей металлической матрице, а при использовании растворимых порошков получается сплав [120].

Рисунок 14 иллюстрирует взаимодействие шаров с порошком в процессе измельчения.

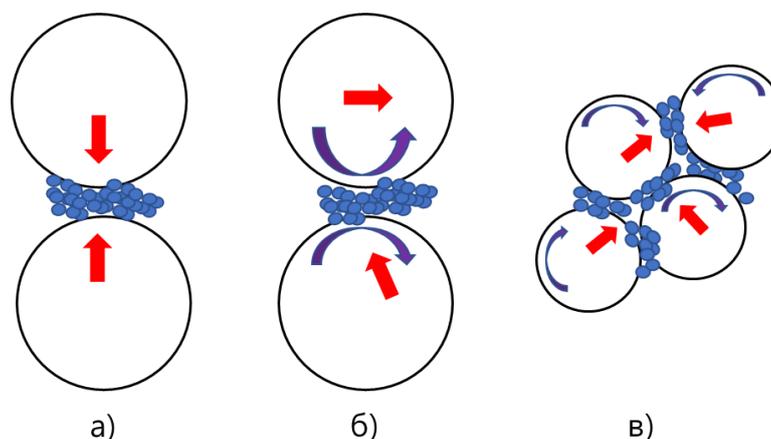


Рисунок 14– Взаимодействие шаров с порошком в процессе шарового размола, а) лобовой удар, б) косой удар и в) удар несколькими шарами

Добавка пластичных материалов в смесь существенно меняет процесс ВЭШР. Добавление только 1,5% стеариновой кислоты уменьшает или даже предотвращает холодную сварку частиц Al во время шарового размола. Скорость и времена размола, соотношение массы шаров и порошка, диаметр шаров также вносят свой вклад в конечные свойства смеси и композита.

Газовая атмосфера также является важным параметром в процессах ВЭШР из-за более высокой площади поверхности и реакционной способности мелких частиц. Использование таких газовых сред, как  $H_2$ ,  $N_2$  и  $NH_3$ , считается реактивным размолом. Аргон и гелий используются для защиты порошка от загрязнения и окисления, а  $H_2$  может контролировать образование

оксидов [120]. Гидриды и нитриды были получены с использованием газов  $H_2$ ,  $N_2$  и  $NH_3$  соответственно.

Соотношение массы шаров и порошка (ШП) играет важную роль в контроле структуры конечного продукта; эффективное соотношение ШП составляет от 5 до 30 раз. Более низкое значение ШП минимизирует частоту столкновений, тогда как более высокое значение ШП уменьшает средний свободный путь движения, но увеличивает частоту ударов и выделение энергии в секунду.

Скорость вращения шаровой мельницы влияет на эффективность измельчения и микроструктуру конечного продукта: более высокая скорость приводит к более высокой интенсивности размола, а также увеличивает локальную температуру в месте соударения шаров, или шаров и стенки мельницы.

Длительное время размола приводит к образованию новых фаз и микроструктур, к уменьшению размеров микрочастиц и кристаллитов, увеличению дефектности материалов.

Сообщалось, что во время размола может произойти локальное плавление материалов из-за повышения температуры, вызванного столкновением шаров [120].

### 1.6 Технология искрового плазменного спекания (ИПС)

Процесс ИПС — это процесс твердофазной консолидации за счет одноосного сжатия с одновременным применением импульсного тока низкого напряжения и высокой плотности. Нагрев происходит за счет эффекта Джоуля. Основные преимущества этого метода спекания включают очень высокую плотность, достигаемую за короткое время и при сравнительно низких температурах спекания. Следует отметить, что процессы, происходящие во время ИПС, еще не до конца изучены. Несомненно то, что во время спекания, когда ток проходит через порошок, он создает повышение температуры в местах контакта между частицами порошка за счет высокого электрического сопротивления в местах контакта (Рисунок 15). Это может привести к плавлению поверхностного оксидного слоя алюминия [60].

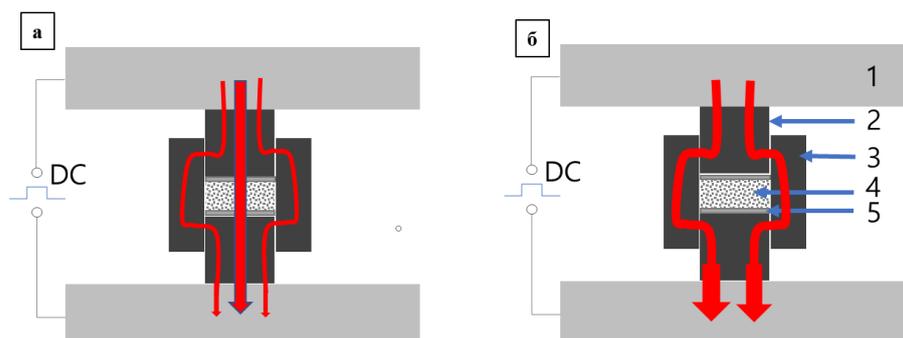


Рисунок 15 - Путь тока в установке искрового плазменного спекания. а) - с проводящим образцом, б) - для непроводящего образца. 1 – плунжер, 2 – пуансон, 3 – пресс-форма, 4 – навеска., 5 – графитовая бумага

Во время ИПС частицы порошка соединяются друг с другом за счет механизмов диффузии, массопереноса и процессов термической активации. Существует четыре стадии спекания: предварительное сцепление частиц, образование шеек между частицами, уменьшение размера пор и дальнейший рост зерен, и, наконец, схлопывание пор и образование границ зерен между частицами в областях с шейками. На Рисунок 16 показаны четыре стадии, которые возникают во время обычного спекания. Если рассматривать сборку из трех зерен без жидкой фазы, то возможные механизмы спекания включают,

- (i) объемная диффузия или миграция вакансий,
- (ii) диффузия по границе зерна,
- (iii) поверхностная диффузия,
- (iv) вязкое или пластическое течение, вызванное поверхностным натяжением и внутренними напряжениями, и

(v) испарение и конденсация атомов на поверхностях.

При спекании с переходной жидкой фазой механизмы могут быть следующими

- (i) первоначальное неоднородное уплотнение порошка,
- (ii) один компонент плавится и проникает в узкие зазоры между твердыми частицами, оставляя после себя крупные поры, и

(iii) происходит сплавление между жидкой и твердой фазой, и

(iv) жидкая фаза постепенно снова исчезает [121]



Рисунок 16 - Механизмы спекания между тремя частицами [121]

### 1.7 Выводы по главе

Анализ научно-технической литературы показал, что применение h-BN в качестве упрочняющей добавки, приводит к высоким механическим свойствам композита. Сочетание ВЭШР и ИПС микро Al с микро и нано BN, позволяет получить композиционные материалы с высокими механическими свойствами.

Комбинация шарового размола и искрового плазменного спекания позволяет изготовить металломатричные композиты с высокими механическими свойствами за счет улучшения контакта между частицами, а также контролируемого образования вторичных фаз в результате взаимодействия алюминия с первичными керамическими фазами.

## ГЛАВА 2. ИСХОДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ И ОБОРУДОВАНИЕ

### 2.1 Исходные материалы

В данной работе было изготовлено 4 серии ММК. Первая серия была создана для изучения влияния фаз  $AlN$ ,  $AlB_2$  и  $BN$  на механические свойства матрицы. Эта серия изготовлена из микронного порошка  $Al$  (Таблица 5), в которую были добавлены 3 различные добавки:  $BN$ ,  $B$  и  $Li_3N$  (Таблица 6, Таблица 7). Вторая серия ММК создавалась для изучения контактов между  $Al$  и  $BN$ . Для этого получены наночешуйки  $BN$  за счет расслоения микронного  $h-BN$  при шаровом размоле. Полученные нано-чешуйки смешивались с микронным порошком  $Al$ . Третья серия ММК изготовлена из нано  $Al$  и нано  $BN$  (Таблица 5 и Таблица 6). Четвертая серия ММК состоит из многокомпонентной матрицы, соответствующей литым сплавам марки  $Al7075$  и  $Al2014$  (Таблица 8) и названной  $Al7$  и  $Al2$ . Затем в эти матрицы добавлялся микронный порошок  $BN$ .

Таблица 5 - Характеристики алюминиевого порошка

Матрица	Средний размер частиц (d)	Чистота	Форма	Производитель	Ссылка
Микро $Al$	10 мкм	99 масс.%	сферическая	АСД-1, Россия	Рисунок 17а
Нано $Al$	60 - 280 нм	99,5 масс.%	сферическая	«RSS nano», Россия	Рисунок 17б

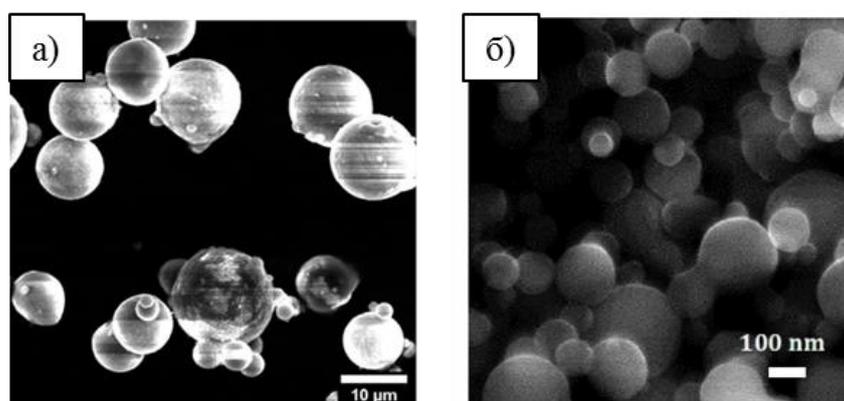


Рисунок 17 - РЭМ-изображения исходных порошков: а) микронного алюминия, б) нано-алюминия

Таблица 6 - Характеристики исходных порошков BN

Добавка	Производитель	Средний размер частиц (d)	Толщина	Форма	Ссылка
Микро h-BN	«Реахим», Россия	5-15 мкм	~250 nm	пластины	Рисунок 18а
Нано h-BN	«Плазмотерм», Россия	20-50 нм, 40-280 нм	3-5 nm	хлопья (агломераты)	Рисунок 18б-с

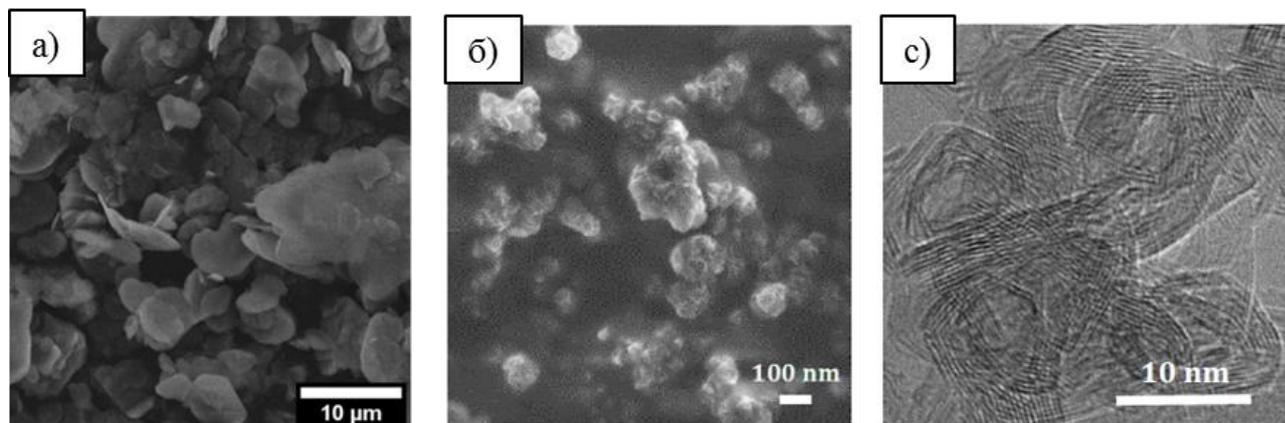


Рисунок 18 - РЭМ изображения: а) микро h-BN, б) нано h-BN частиц, с) ПЭМ изображение исходных нано-h-BN

Таблица 7 - Характеристики материалов, добавленных к матрицам Al для получения ММК, соответствующих составам сплавов Al7 и Al2.

Добавки	Средний размер частиц (d)	Форма	Производства	Ссылка
B	50 to 300 нм	Сфероподобные	«Авиабор», Россия	Рисунок 19а
Li <sub>3</sub> N	5-30 мкм	Нерегулярная	Alfa Aesar, USA	Рисунок 19б
Zn	5 мкм	Сферический	Alfa Aesar, USA	Рисунок 19в
Cu	25 мкм	Неопределенная	«Плазмотерм», Россия	Рисунок 19г
Mg	40 мкм		Riedel-deHaen, Germany	Рисунок 19д
Si	10 мкм		«Плазмотерм», Россия	Рисунок 19е
Fe	30 мкм		«Лабтех», Россия	Рисунок 19ё
Cr	10 мкм		«Плазмотерм», Россия	Рисунок 19ж
Mn	400 мкм		Hongwun, China	Рисунок 19з
Ti	20 мкм		«Плазмотерм», Россия	Рисунок 19и

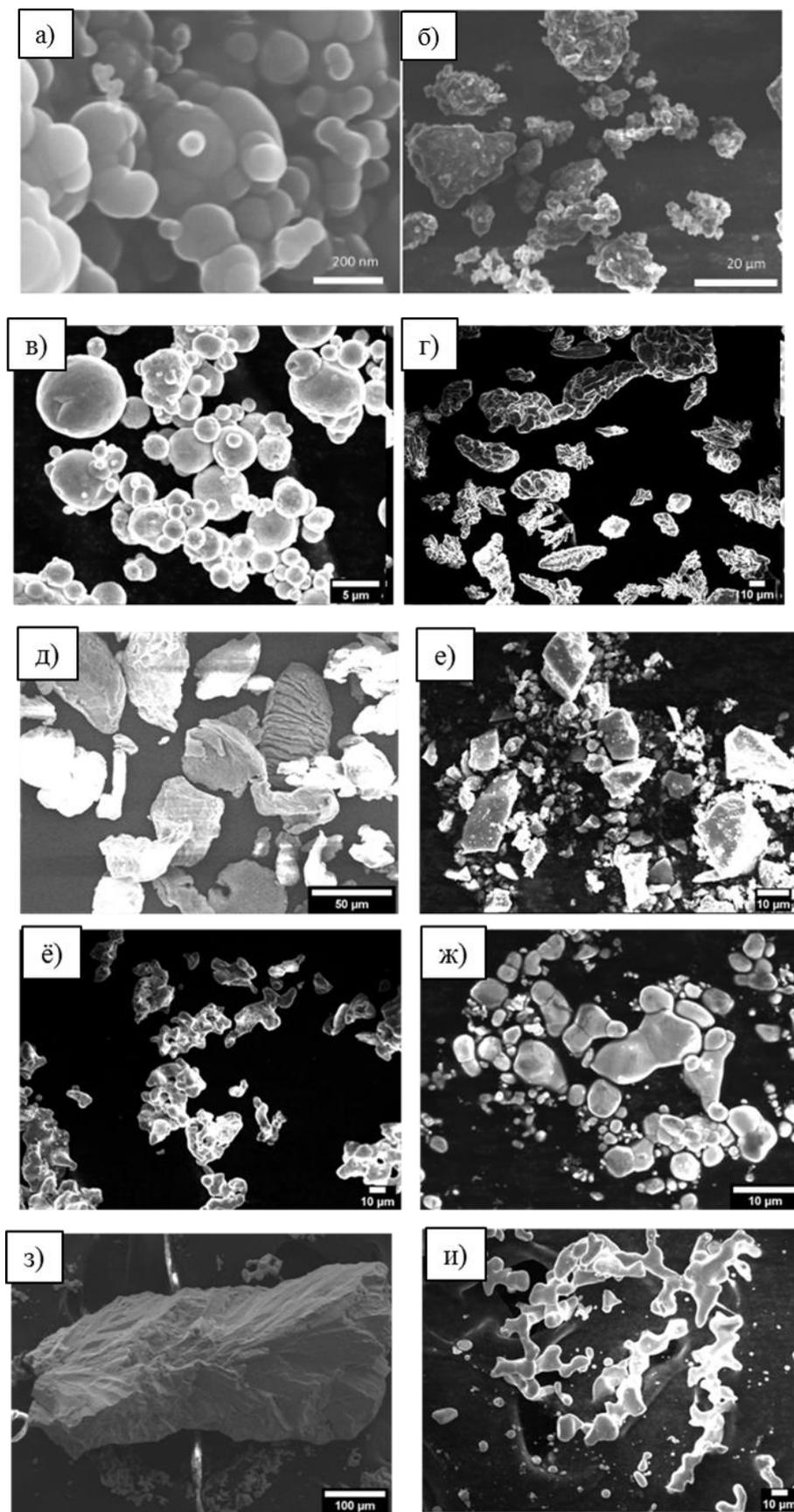


Рисунок 19 - РЭМ-изображения добавок: В (а),  $\text{Li}_3\text{N}$ (б), Zn (в), Cu (г), Mg (д), Si (е), Fe (ё), Cr (ж), Mn (з) и Ti (и)

Таблица 8 - Составы матриц Al1 и Al2, соответствующие литым сплавам марок Al7075 и Al2014

Элементы в масс.%	Al	Zn	Mg	Cu	Fe	Si	Mn	Ti	Cr
Al1	Остальное	5,1	2,1	1,2	~0,2	~0,05	~0,02	~0,02	~0,18
Al2	Остальное	~0,02	~0,2	3,9	~0,2	0,5	0,4	~0,02	~0,02

## 2.2 Получение наночешуек BN при раслаивании микрочастиц BN методом ВЭШР и подготовка смеси микро-Al/ наночешуйки-BN

ВННЧШ были получены методом шарового размола с использованием высокоэнергетической шаровой мельницы-смесителя "Активатор 2S". Шаровой размол проводили в размольном сосуде (диаметром 250 мм), заполненном либо газом аргоном, либо в присутствии жидкой среды (изопропанол, этиленгликоль) при постоянной скорости вращения 694 об/мин и соотношении шаров к BN порошку 40:1. Объемное соотношение размольных шаров к сосуду было установлено как 1:3 [122]. В отличие от общепринятого режима шарового размола, когда шары хаотично перемещаются в пространстве, в нашем случае процесс осуществлялся таким образом, что размольные шары двигались по периферии камеры в контакте со стенками, создавая сдвиговое напряжение в размалываемом материале (Рисунок 20). Это позволило получить BN листовидной морфологии.

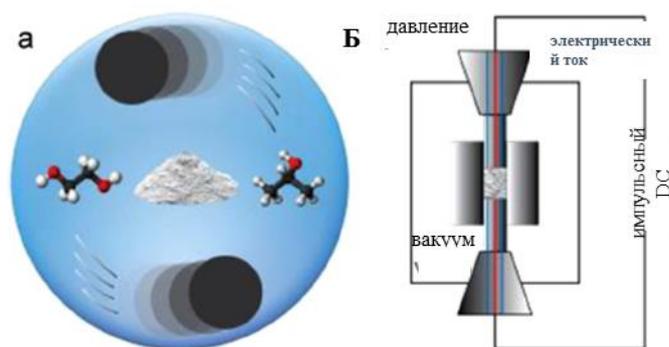


Рисунок 20 - Схематические изображения отслоения ВННЧШ в процессе шарового размола в жидкой среде (а) и изготовления композита Al- ВННЧШ методом искрового плазменного спекания (б).

Таблица 9 - Режимы шарового размола для расслоения микро h-BN

	Образец	Время размола, мин	Атмосфера	Соотношение масс размольной среды и BN	Диаметр шаров, мм
А	A1	240	Ar	-	смесь шаров *
	A2	20	Ar	-	смесь шаров
	B1	20	Изопропанол	1:1	смесь шаров

<b>В</b>	В2	20	Изопропанол	2:1	смесь шаров
	В3	20	Этиленгликоль	2:1	смесь шаров
	С1	20	Этиленгликоль	2:1	5
<b>С</b>	С2	20	Этиленгликоль	2:1	7
	С3	20	Этиленгликоль	2:1	9
* Смесь шаров диаметром 5, 7 и 9 мм					

Для установления оптимального режима шарового размол контролировали следующие параметры: время размол постепенно уменьшали с 240 до 20 мин, обработку проводили в различных средах (Ar, изопропанол, этиленгликоль), соотношение массы размольной среды и порошка устанавливали либо 1:1, либо 2:1, а шаровой размол проводили, используя либо смесь шаров диаметром 5, 7 и 9 мм в равном соотношении [123] либо шары определенного диаметра (5, 7 или 9 мм) в соотношении 10:1 с порошком. Оптимизацию и выбор параметров проводили последовательно, как показано в Таблица 9: сначала устанавливали оптимальное время обработки 20 мин (серия образцов А), затем оптимальное весовое соотношение изопропанола и порошка ВN (2:1) (серия образцов В), и, наконец, экспериментально подбирали оптимальный диаметр шаров (серия образцов С) для достижения равномерного распределения ВNHЧШ по размерам.

Расслоенные ВNHЧШ высушивали в потоке воздуха при 100 °С в течение 12 ч, затем смешивали с изопропанолом и далее подвергали ультразвуковой обработке в течение 10 мин.

Затем в суспензию добавляли порошок Al для подготовки смеси Al-BNHЧШ (0, 1, 5, 10 масс.% ВNHЧШ). Эту смесь перемешивали на магнитной мешалке и одновременно проводили УЗ-обработку: три раза по 10 мин с интервалами 10 мин для предотвращения перегрева. Затем смесь Al-BNHЧШ сушили при 80 °С в течение 2 ч в вакуумном шкафу, для испарения изопропанола.

### 2.3 Приготовление порошковых смесей методом ВЭШР

Порошковые смеси готовили с помощью высокоэнергетической шаровой мельницы Emax ("Retsch GmbH", Германия). Размол проводился в стаканах, изготовленных из ZrO<sub>2</sub> с использованием шаров из ZrO<sub>2</sub> диаметром 10 мм. Для предотвращения окисления Al ВЭШР проводился в атмосфере Ar.

Были изготовлены смеси микро-Al с микропорошками ВN, В и Li<sub>3</sub>N, содержащие 0, 1, 3, 5 и 7 % каждой упрочняющей фазы (ВN, В, Li<sub>3</sub>N); параметры размол: 2 часа при 800 об/мин и весовом соотношении шаров и порошка 10:1.

Были изготовлены смеси нано-Al и нано-BN, содержащие 0, 1, 2, 3, 4, 5 и 10 масс.% h-BN; параметры размола: 20 мин. при 800 об/мин и весовое соотношение шаров и порошка 10:1.

Были приготовлены смеси Al7 и Al2, соответствующие составам композитов Al7075 и Al2014. Приготовление проводилось в три этапа: при 300 об/мин в течение 30 мин - для гомогенизации смеси, затем при 500 об/мин в течение 30 мин - для перемешивания и измельчения, затем при 800 об/мин в течение 120 мин - для механического легирования. После этого в полученные смеси были добавлены микронные частицы h-BN в количестве 1, 3 и 5 масс.%, и проводился ВЭШР при 800 об/мин в течение 120 мин.

Параметры шарового размола приведены в следующей Таблица 10.

Таблица 10 - Краткое описание параметров шарового размола

	Содержание добавок %	Шары	Соотношение шара и порошка	Атмосфера	Время размола	Скорость, обр/мин.
Микро-Al/микро-BN Микро-Al/B Микро-Al/Li <sub>3</sub> N	0, 1, 3, 5, 7	ZrO <sub>2</sub> . 10 мм	10 :1	Ar	120	800
Нано-Al/нано-BN	0, 1, 2, 3, 4, 5, 10	ZrO <sub>2</sub> , 10 мм	10 :1		120	800
Al7 Al2	0, 1, 3, 5	ZrO <sub>2</sub> , 10 мм	10:1		30 30 120 <hr/> 120	300 500 800 <hr/> 800

#### 2.4 Синтез КМ методом ИПС

ММК были изготовлены методом ИПС с использованием прессы "LABOX 650" (SINTER LAND Inc., Япония). Спекание проводилось в графитовой матрице с внутренним диаметром 30 или 34 мм; использовалось около 10 г смеси.

При выборе температуры синтеза учитывали несколько факторов. Для получения композитных материалов с минимальной пористостью температура спекания должна быть близка к температуре плавления чистого Al (650 °C). Поскольку температура измерялась в графитовой матрице с помощью термопары, мы предполагаем, что внутри реакционной зоны она может быть несколько выше.

Спекание проводили в 4 этапа (Рисунок 21): 1 - нагрев до 120 °C и выдержка в течение 2 минут - для дегазации, 2 - нагрев до 380°C и выдержка в течение 5 минут - для удаления адсорбированной влаги, 3 - нагрев до температуры спекания и выдержка, 4 - охлаждение.

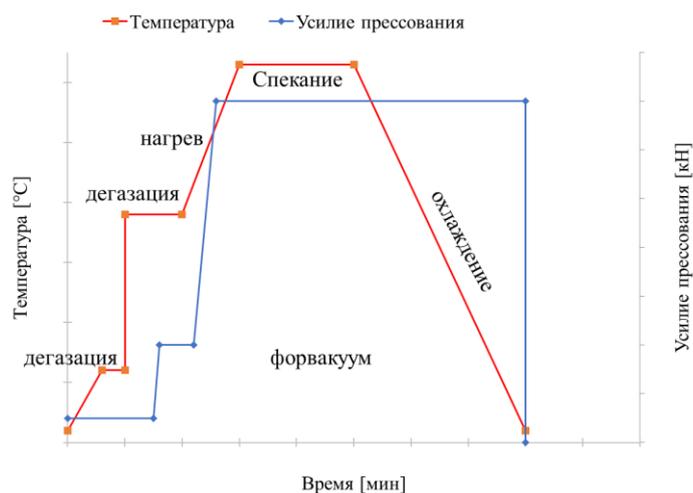


Рисунок 21 - схема основных этапов процесса спекания

ММК микро-Al/микро-BN, микро-Al/B и микро-Al/Li<sub>3</sub>N спекались при 600 °С в течение 1 ч при давлении 55 МПа в прессформе диаметром 30 мм.

ММК микро-Al/BNHЧШ спекались при тех же условиях: 600 °С в течение 1 ч при давлении 55 МПа в прессформе диаметром 30 мм.

ММК нано-Al/нано-BN спекались в матрице диаметром 34 мм при давлении 27 МПа и температуре 630 °С в течение 10 мин.

ММК состава Al7 и Al2 синтезировали при 625 °С в течение 60 мин и давлении 38 МПа.

Сводная информация о параметрах ИПС представлена в Таблица 11.

Таблица 11 - Параметры ИПС для различных образцов

	Температура спекание °С	Время выдержки, мин	Давление, МПа
Микро-Al/микро-BN Микро-Al/B Микро-Al/Li <sub>3</sub> N	600	60	55
Микро-Al/BNHЧШ	600	60	55
Нано-Al/нано-BN	630	10	27
Al7 /микро-BN Al2 /микро-BN	625	60	38

Полученные композиты представляли собой цилиндры диаметром 30 или 34 мм и высотой примерно 4 мм.

## 2.5 Определение физико-механических свойств

### 2.5.1 Измерение плотности

После ИПС образцы очищались от графитовой фольги, затем проводилась их полировка с использованием инструмента Tegramin 30 (Struers Inc., Дания). Плотность рассчитывалась как отношение массы образцов к их объему. Масса определялась путем взвешивания с точностью до 4-ого знака, для расчета объема образцов измерялись их геометрические размеры, используя микрометр.

### 2.5.2 Испытание на микротвёрдость

Твердость композитных материалов после полировки измерялась по методу Виккерса на автоматическом микротвёрдомере DuraScan 70 (EMCO-TEST Prüfmaschinen GmbH, Австрия) с усилием от 10 г до 10 кг в соответствии со стандартом ISO 6507 [124]. Для каждого образца определялось среднее значение на основе не менее 5 независимых измерений, вдавливание проводилось в течение 10 секунд. Диагонали отпечатков измерялись с помощью программного обеспечения ecos-Workflow TM (версия V.2.14.0 EMCO-Test Prüfmaschinen GmbH).

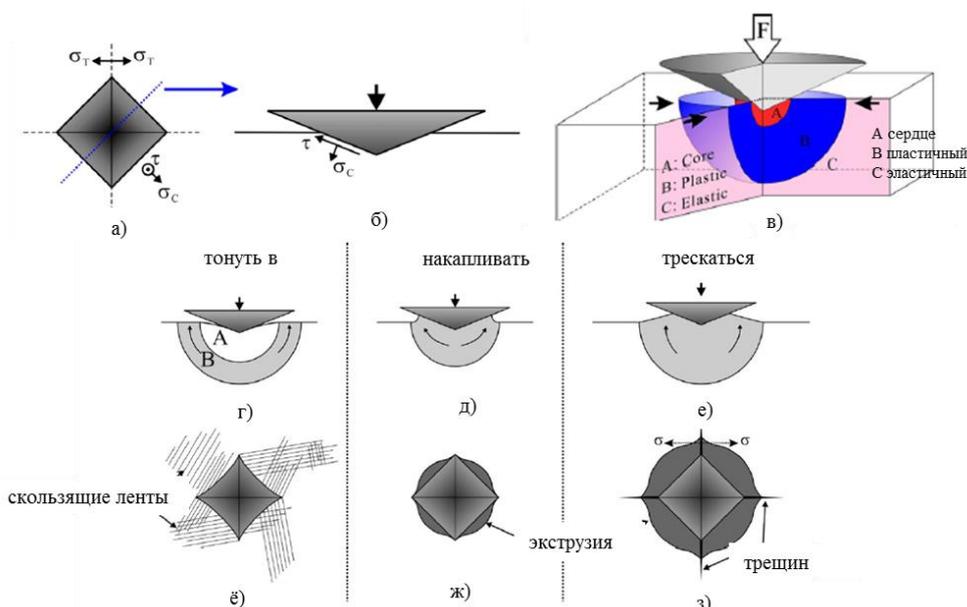


Рисунок 22 Иллюстрация напряженного состояния вблизи индентации [125].

Пластическая деформация, вызванная испытанием на твердость, концентрируется вблизи углубления, что схематично проиллюстрировано на Рисунок 22. Поэтому твердость материалов связана с пределом прочности на растяжение ( $\sigma_p$ ): одна треть твердости примерно равна  $\sigma_p$ , но

отношение твердости к  $\sigma_p$  немного отличается от 3 в материалах с разной степенью пластичности [125].

### 2.5.3 Испытание на прочность при растяжении

Испытания прочности на растяжение проводили при 25, 350 и 500 °С. Образцы были отполированы. Сначала образцы были разрезаны на 6 полос с помощью прецизионного отрезного станка Secotom 50 (Struers Inc., Дания), затем были вырезаны образцы гантелевидной формы с помощью электроэрозионного отрезного станка Chmer GX320 L (Chmer, Тайвань) (Рисунок 23).

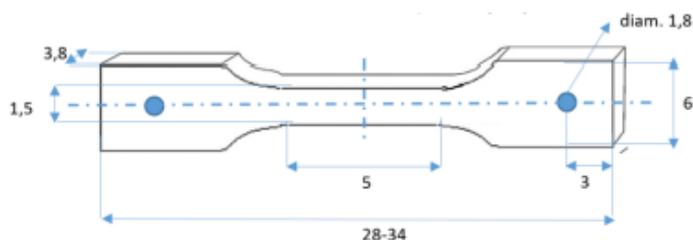


Рисунок 23 - Схема образца для испытания на растяжение

Испытания на растяжение при комнатной температуре проводились на универсальной испытательной машине Shimadzu серии AG-X (Shimadzu Corp., Япония), обеспечивающей максимальную нагрузку 20 кН и оснащенной высокотемпературной печью. Значения деформации и скорости деформации измерялись с помощью экстензометра. Инженерные значения напряжения и деформации рассчитывались по следующим уравнениям:

$$\begin{aligned} \text{инженерное напряжение} &= \sigma = \frac{F}{A_0} \\ \text{инженерная деформация} &= \varepsilon = \frac{l - l_0}{l_0} \end{aligned}$$

где  $A_0$  - исходная площадь поперечного сечения образца до начала испытания,  $l_0$  - исходное расстояние между измерительными метками,  $l$  - расстояние между измерительными метками после приложения силы  $F$ .

Испытания на растяжение проводились при скорости деформации  $0,83 \cdot 10^{-4}$  м/с до полного разрушения образца.

### 2.5.4 Испытания на прочность при сжатии

Испытания на сжатие проводились при скорости деформации  $1,16 \cdot 10^{-5}$  м/с на образцах размером  $3,5 \times 4,5 \times 5$  мм<sup>3</sup> на универсальной испытательной машине Shimadzu серии AG-X (Shimadzu Corp., Япония), обеспечивающей максимальную нагрузку 20 кН.

## 2.6 Исследование микроструктуры и фазового состава

### 2.6.1 Оценка размера зерна

Образцы полировались до получения "зеркальной" поверхности, затем травились реактивом Века и реактивом Келлера и исследовались с помощью оптического микроскопа (Olympus, Япония). Размер зерна определялся с помощью программы ImageJ.

### 2.6.2 Сканирующая электронная микроскопия (РЭМ) и энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия (ЭДРС)

Микроструктурный и химический анализ для всех композитов проводился с помощью сканирующего электронного микроскопа (РЭМ) JSM F7600 (JEOL Ltd., Япония), с напряжением, изменяющимся в диапазоне 5-15 кВ, оснащенного детектором обратно рассеянных электронов, используя энергодисперсионную рентгеновскую спектроскопию (ЭДРС) (приставка "X-max 80 mm<sup>2</sup>", "Oxford Instruments" Англия).

### 2.6.3 Просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ) и ЭДРС

Образцы вырезались, используя сфокусированный ионный пучок на установке "Scios Dual Beam" (Thermo Fisher Scientific-FEI, США). Композиты из микро-Al/микро-BN, Al/B и Al/Li<sub>3</sub>N и микро-Al/BNHЧШ изучались с помощью просвечивающего электронного микроскопа JEM-2100 (JEOL Ltd., Япония), оснащенного сканирующим детектором ПЭМ (HAADF-ППЭМ), а для анализа атомной структуры и пространственного распределения химических элементов использовался энергодисперсионный рентгеновский спектрометр (Oxford Instruments plc, Великобритания).

Композиты нано-Al/нано-BN анализировались на просвечивающем электронном микроскопе F7600 (JEOL Ltd., Япония). Тонкие фольги для ПЭМ-анализа были изготовлены с использованием системы FIB/РЭМ Helios NanoLab 660 (FEI). Микроструктуру материалов исследовали с помощью микроскопа Titan Themis 60–300 cubed (FEI), оснащенного системой детектирования ЭДРС Super-X (Thermo Fisher Scientific), и микроскопа Tecnai TF20 X-Twin (FEI).

Образцы Al7-BN и Al2-BN для просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) были подготовлены с помощью сфокусированного ионного пучка (FIB) на приборе S8000X Xe Plasma FIB-РЭМ (TESCAN, Чехия). Структурный анализ высокого разрешения и пространственно-

разрешенное картирование элементов проводились на просвечивающем электронном микроскопе JEM-2100 (JEOL Ltd., Япония).

#### 2.6.4 Рентгенофазовый анализ (РФА) смесей и композитов

Микро-Al/микро-BN, Al/B и Al/Li<sub>3</sub>N композиты были проанализированы на рентгеновском дифрактометре ДРОН-3 (Россия) с использованием источника излучения Cu K $\alpha$ 1.

Композиты микро-Al/BNНЧШ, нано-Al/нано-BN и композиты Al7-BN, Al2-BN изучали на дифрактометре DIFRAY-401 («Научные приборы», Россия), оснащенном позиционно-чувствительным детектором (Elion) с использованием геометрии Брэгга-Брентано. Съемка проводилась в режиме пошагового сканирования при времени экспозиции 4 с и шаге сканирования 0,1° в диапазоне 2 $\theta$  25°-140° или 10-80° в зависимости от предполагаемых фаз.

#### 2.6.5 Спектроскопия комбинационного рассеяния света (КРС)

Фазовый состав образцов также анализировали методом конфокальной спектроскопии КРС с использованием прибора NTEGRA Spectra (НТ-МДТ, Россия) с синим лазером (длина волны 445 нм).

#### 2.7 Оценка термической стабильности

Для оценки термической стабильности композитов они отжигались в горизонтальной трубчатой печи (Carbolite TZF 17/600, Англия) при 500 °С в течение 4 ч, а затем характеризовались методом РЭМ. Реакции Al с упрочняющими фазами изучались с помощью дифференциального термического анализа (ДТА): образцы нагревали в термоанализаторе STA 449 F3 Jupiter (Netzsch) до 800 °С со скоростью 10 °С/мин в атмосфере Ar.

#### 2.8 Теоретическое моделирование

Для того чтобы получить микроскопическое представление об атомной структуре границы раздела Al/AlN, Al/AlB<sub>2</sub>, были проведены расчеты исходя из первых принципов с использованием плосковолнового базисного набора Vienna ab initio simulation package [126] [127]. Использовался формализм проецированных дополненных волн [128] в обобщенном градиентном приближении с обменным корреляционным функционалом Пердью-Берка-Эрнцерхофа [129]

В первом моделировании, целью которого был расчет напряжения сдвига, отсечка энергии плоских волн была равна 400 эВ. Для расчета равновесных атомных структур выборка зоны Бриллюэна производилась по схеме Монкхорста-Пака [130] с сеткой сходимости  $2 \times 2 \times 1$  k-точек. Структурная релаксация проводилась до тех пор, пока силы, действующие на каждый атом, не становились меньше  $0,001 \text{ эВ/\text{Å}}$ . Рассмотренная модель композита (111)Al/(0001)AlN состояла из 8 атомных слоев в пластине (111)Al и 8 атомных слоев в пластине (0001)AlN (всего 60 атомов Al и 24 атома N). Атомная структура композита (111)Al/(0001)AlB<sub>2</sub> состояла из 9 атомных слоев пластины (111)Al и 8 атомных слоев пластины (0001)AlB<sub>2</sub> (всего 68 атомов Al и 64 атома B). Несовпадение решеток между рассматриваемыми соединениями составляло менее 5%. Здесь мы сосредоточились на оценке критического напряжения сдвига как одного из наиболее важных параметров в макроскопических моделях композитного материала, определяющего его прочность. Напряжение сдвига рассчитывалось путем пошагового перемещения пластины (111) Al вдоль главной оси. Для каждого шага проводилась оптимизация геометрии и расчеты полной энергии. Затем критическое напряжение сдвига, т.е. определялось как максимальная сила вдоль направления перемещения, деленная на площадь поверхности.

Во втором моделировании, целью которого было моделирование диффузионного поведения атомов B и N в решетке Al из-за большого размера рассматриваемой системы, энергия отсечки плоских волн была установлена на 250 эВ. Для расчета равновесных атомных структур рассматривалась только точка G. Структурная релаксация проводилась до тех пор, пока сила, действующая на каждый атом, не станет меньше  $0,001 \text{ эВ/\text{Å}}$ . Чтобы избежать взаимодействия между соседними слоями, вакуумное пространство между ними было установлено на уровне  $>25 \text{ \AA}$ . Для исследования переходных состояний и расчетов потенциального энергетического барьера использовался метод надвинутой упругой полосы [131]. Энергия отсечки плоской волны была установлена на 400 эВ с дискретизацией зоны Бриллюэна по схеме Monkhorst Pack [130] с сеткой сходимости 222k точек. Рассматриваемая модель интерфейса BN/Al состояла из 90 атомов Al, 40 атомов B и 40 атомов N, в то время как интерфейс BN/AlN содержал 120, 35 и 155 атомов Al, B и N, соответственно. При моделировании края нанорребер BN были пассивированы атомами водорода. Несовпадение решетки между рассматриваемыми соединениями составляло менее 5%.

В части, посвященной композитам Al<sub>7</sub> и Al<sub>2</sub>, были рассчитаны предельные критические напряжения сдвига между поликристаллическими наночастицами Al с промежуточными слоями h-BN и без них. Взаимодействие между наночастицами Al описывалось потенциалом метода встроенных атомов (EAM) [132], параметризованным Zhou et al. [133]. Поведение монослоя h-BN описывалось потенциалом многих тел Терсоффа, параметризованным для соединений B-N-C [134]. Взаимодействие между наночастицами Al и промежуточными слоями h-BN описывалось

с помощью потенциала Леннард-Джонса. Эмпирические параметры были подобраны для получения правильного описания значения критического напряжения сдвига, которое согласуется с результатами более ранней теории функционала плотности (ТФП) [57] при учете поправок Ван-дер-Ваальса [135]. Параметры взаимодействия были определены как  $\epsilon = 0,014$  эВ и  $\sigma = 3,52$  Å. Подогнанные параметры показывают значение критического напряжения сдвига около 10 МПа, что согласуется с ранними результатами ТФП [135]. Все моделирование проводилось с использованием пакета программ LAMMPS [136] с периодическими граничными условиями в плоскости XY.

### ГЛАВА 3. ВЛИЯНИЕ ФАЗ AlN, AlB<sub>2</sub> и BN НА СВОЙСТВА АЛЮМИНИЕВЫХ КОМПОЗИТОВ

Активация порошковой смеси Al-BN путем шарового размола и искрового плазменного спекания эффективно способствует реакции между микро- и наночастицами Al и BN [83]. Целью настоящей работы было исследование специфического влияния наночастиц AlN, AlB<sub>2</sub> и BN и их комбинации на механические свойства конечных Al ММК. Для этого в матрицу Al отдельно добавляли различные добавки: чистый бор (B) для формирования фазы AlB<sub>2</sub>, соединение Li<sub>3</sub>N для формирования AlN и BN для формирования всех вышеупомянутых фаз. Особое внимание было уделено исследованию стабильности структуры и свойств изготовленного Al-ММК после длительной термообработки при повышенных температурах.

Образцы были тщательно исследованы с помощью комбинации сканирующей электронной микроскопии (РЭМ), КРС, РФА, высокоугловой сканирующей просвечивающей электронной микроскопии в темном поле (HAADF-ПРЭМ), энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (ЭДРС) и теории функционала плотности (ТФП) для анализа структуры и фаз, и лучшего понимания эффекта усиления фаз.

Установлено, что эффект усиления сильно зависит от расположения включений (внутри зерен Al или на границах зерен). Ожидается, что ороновское упрочнение будет основным механизмом упрочнения, когда твердые включения образуются внутри зерен Al, в то время как небольшие преципитаты на границах зерен могут привести к более прочным интерфейсам между h-BN и матрицей Al [54]. Имеются также доказательства того, что включения AlN и AlB<sub>2</sub> улучшают смачиваемость h-BN расплавленным Al [137] [138], что важно для ММК, приготовленных методом литья с перемешиванием, инфильтрации Al или других процессов, в которых образуется расплавленный Al [109] [115].

Фазы AlB<sub>2</sub> и AlN могут быть образованы в результате следующей реакции  $3Al + 2BN = AlB_2 + 2AlN$ , что обычно происходит при температуре выше 500 °C [139].

Теоретический анализ межфазной прочности между Al и образовавшимися фазами AlB<sub>2</sub> и AlN был проведен с помощью расчетов по теории функционала плотности (ТФП) для расчета общей энергии связи и значения критического напряжения сдвига. Другой образец был приготовлен путем ультразвукового перемешивания вместо шарового размола, чтобы избежать образования фаз и сохранить морфологию в процессе перемешивания. Этап спекания был таким же, как и для образцов с шаровым размолем, чтобы пролить свет на механизмы диффузионно-контролируемого образования AlB<sub>2</sub> и AlN в композитах Al/BN во время искрового плазменного спекания.

Данная глава разделена на две части, где в первой части рассматриваются механические свойства полученных композитов, а во второй части исследуется структура и фазы от шаровой смеси до композита.

### 3.1 Механические свойства

#### 3.1.1 Твердость

Результаты испытаний на твердость по Виккерсу для всех композитов показаны на Рисунок 24. Для всех образцов твердость увеличивалась с ростом содержания упрочняющих добавок. Наилучшие результаты были получены для образца Al/BN - 135 HV при 7 масс.% BN, за ним следует образец Al/Li<sub>3</sub>N. Образец Al/V имел значительно более низкие значения твердости по Виккерсу, которые лишь незначительно увеличивались с ростом содержания упрочняющих добавок.

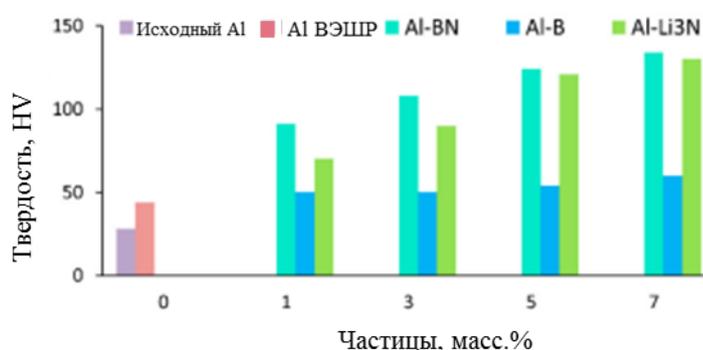


Рисунок 24 - Твердость по Виккерсу для всех образцов в зависимости от содержания упрочняющих добавок.

#### 3.1.2 Прочность при растяжении

Рисунок 25а показывает результаты испытаний на растяжение для всех образцов, включая образцы из чистого Al, приготовленные с применением шарового размола и без него. Для всех составов наблюдается схожее поведение: с увеличением содержания упрочняющих фаз - прочность увеличивается до максимального значения при оптимальном содержании добавки, а затем снова снижается. Образцы Al/BN и Al/Li<sub>3</sub>N с 5 масс.% добавок имеют максимальную прочность 380 МПа и 298 МПа, соответственно, в то время как композит Al/V имеет максимальное значение 270 МПа при 3 масс.% V. Стоит также отметить, что образец с 1 масс.% Li<sub>3</sub>N демонстрирует снижение прочности при растяжении по сравнению с чистым Al. Таким образом, наилучший результат был получен для композита Al/BN, который показал 135%

увеличение прочности на разрыв по сравнению с чистым Al (162 МПа), полученным методом шарового размола с последующим ИПС.

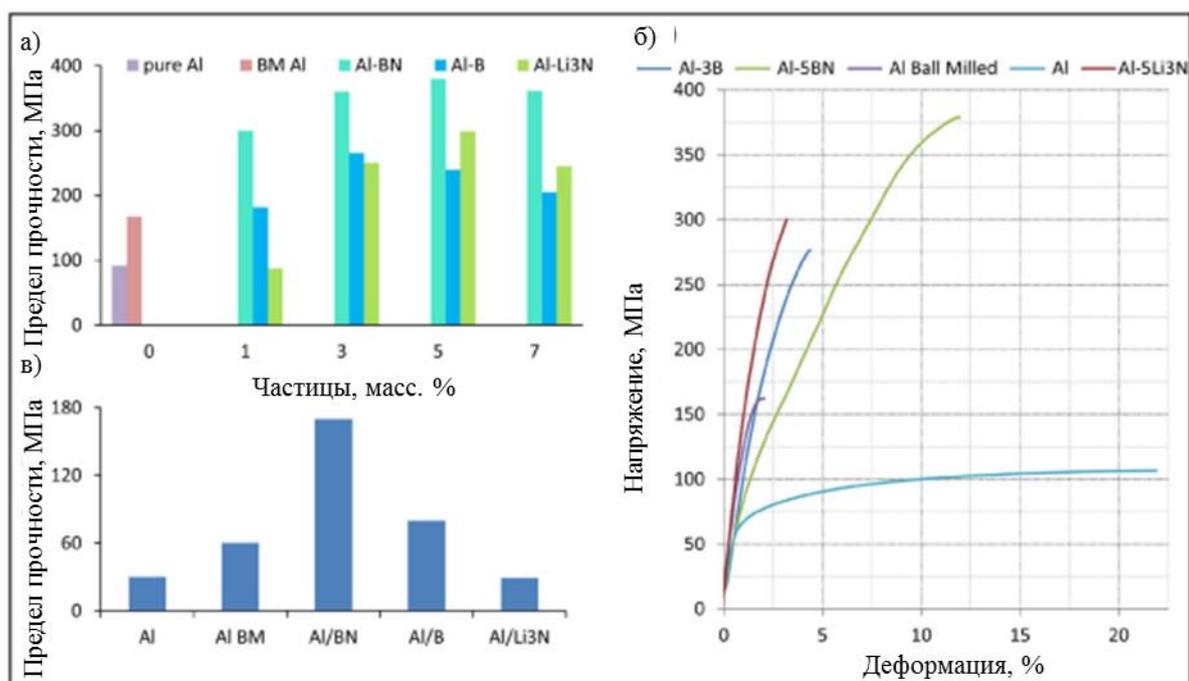


Рисунок 25 - (а) – предел прочности на растяжение при 25 °С в зависимости от типа и содержания упрочняющей фазы, (б) - кривые напряжение-деформация для образцов, показавших лучшие механические свойства; для сравнения приведены результаты для чистого Al, (в) - предел прочности на растяжение при 500 °С.

Кривые напряжение-деформация, показанные на Рисунок 25, иллюстрируют повышение прочности на растяжение образцов по сравнению с Al, в то время как их пластичность уменьшается. Стоит отметить, что образец Al/BN (с самым высоким  $\sigma_p$ ) также демонстрирует самую высокую пластичность среди всех образцов с упрочняющей фазой. Образцы с наилучшими механическими свойствами при комнатной температуре были затем испытаны при температуре 500 °С. Полученные результаты показаны на Рисунок 25. Максимальная прочность 170 МПа была определена для композита Al/BN. Образец Al/B показал значение 80 МПа, что на 60% выше, чем у чистого Al, а образец Al/Li<sub>3</sub>N показал прочность всего 30 МПа, что даже ниже, чем у аналога из чистого Al. Кроме того, все образцы были подвергнуты термической обработке при 500 °С в атмосфере Ar в течение 4 часов для оценки термической стабильности механических свойств. Результаты испытаний образцов после термообработки показаны на Рисунок 26.

Рисунок 26а показывает сравнение прочности на разрыв образцов до и после термообработки. Образец Al/B показал 10% улучшение прочности при растяжении, в то время как образец Al/BN показал 7% снижение. Наиболее значительное изменение наблюдалось в

образце Al/Li<sub>3</sub>N. В последнем случае механическая прочность снизилась на 25 %.

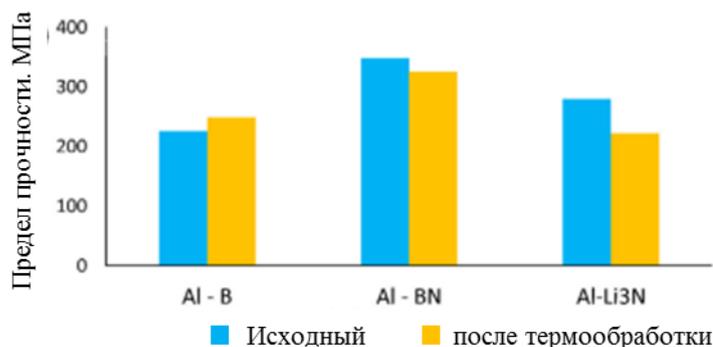


Рисунок 26 - предел прочности на растяжение для образцов до и после термообработки

### 3.1.3 Анализ изломов после испытания на растяжение

Для выяснения механизма деформации и разрушения образцы после испытаний на растяжение были охарактеризованы с помощью РЭМ. РЭМ изображения поверхностей разрушения композитов Al/BN, Al/B и Al/Li<sub>3</sub>N в сравнении с чистым Al, полученным тем же методом (механическая активация + ИПС), показаны на Рисунок 27.

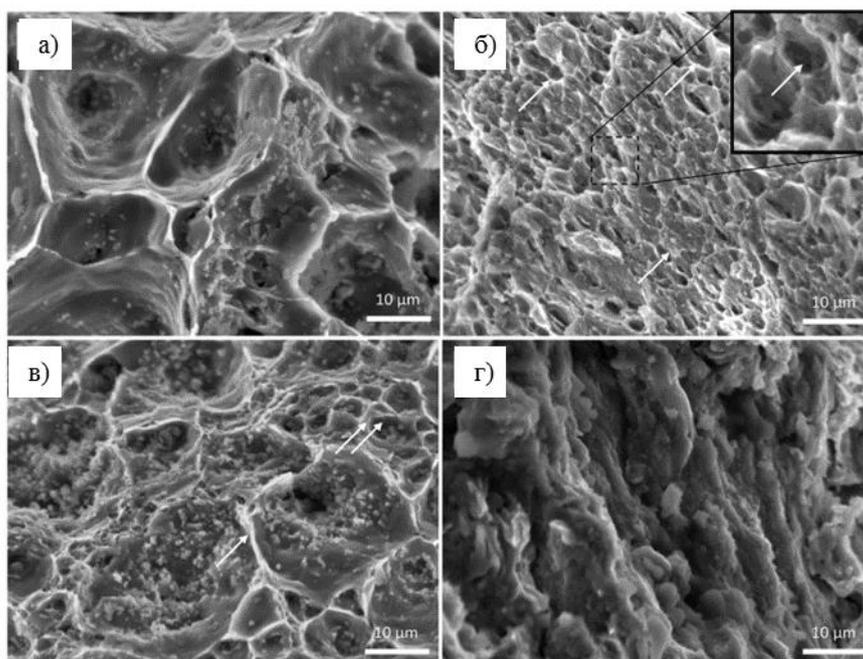


Рисунок 27 - Микрофотографии РЭМ, иллюстрирующие изломы чистого Al (а) и композитов Al/BN (б), Al/B (в) и Al/Li<sub>3</sub>N (г).

Необработанный образец Al имеет грубую ячеистую структуру с четко определенными границами, что указывает на то, что разрушение материала произошло в основном по границам

зерен (Рисунок 27а). На поверхности композитов Al/BN и Al/B также видны точечные повреждения (показаны белыми стрелками на Рисунок 27 б, в), которые могут быть свидетельством локальной пластической деформации и частичного вязкого разрушения. С другой стороны, Al/Li<sub>3</sub>N демонстрирует полностью хрупкое поведение (Рисунок 27г).

Важно отметить роль упрочняющей фазы в механизме деформации. Основное различие между поверхностями разрушения чистого Al и композитов Al/BN или Al/B заключается в различном размере и распределении ячеек. Хотя РЭМ-изображение поверхности разрушения Al/B похоже на изображение чистого Al, были замечены некоторые области с более плотными структурными особенностями (как показано стрелками на Рисунок 27в). Изображение РЭМ (Рисунок 27в) также подтверждает наличие областей чистого Al (без керамических включений) для образца Al/B. На поверхности излома образца Al/BN наблюдается очень мелкая ячеистая структура с размером ячеек на порядок меньше, чем у чистого Al и композиционного материала Al/B. Это может быть следствием более однородного распределения различных типов упрочняющих фаз (BN, AlN и AlB<sub>2</sub>) в матрице. Можно сделать вывод, что фрикционные свойства фазы BN позволяют получить более однородную и тонкую структуру во время шарового размола, что также показано на РЭМ-изображениях композитов (Рисунок 27 б).

#### 3.1.4 Обсуждение свойств

Подготовка образцов с добавками В и Li<sub>3</sub>N привела к улучшению прочности на разрыв и твердости из-за образования упрочняющих фаз AlB<sub>2</sub> и AlN, соответственно, путем комбинации высокоэнергетического шарового размола и ИПС. Стоит отметить, что образец Al/Li<sub>3</sub>N показал более высокие значения твердости по сравнению с AlB, что, вероятно, связано с образованием фазы AlN на границах зерен.

Образец Al/BN показал лучшие результаты при испытаниях на растяжение и измерении твердости. Согласно кривым, деформация/напряжение, образец Al/BN показал наиболее вязкое поведение, композит Al/Li<sub>3</sub>N был наиболее хрупким, а образец Al/B показал промежуточное поведение. При испытаниях при 500 °C образец Al/BN показал наилучшие характеристики, за ним следовал композит Al/B, а образец Al/Li<sub>3</sub>N имел наихудшие механические свойства. Это можно объяснить неполной реакцией Al и Li<sub>3</sub>N в процессе производства. Оставшийся Li<sub>3</sub>N начал разлагаться при нагревании, образуя газообразную фазу, что привело к образованию пустот и трещин в структуре материала.

Отожженные образцы Al/B и Al/BN не показали значительного изменения механической прочности по сравнению с необработанными материалами. Этот результат подтверждает стабильность упрочняющих фаз, образовавшихся в процессе производства, и полноту реакции

между металлической матрицей и упрочняющими добавками. Однако механическая прочность композитов Al/Li<sub>3</sub>N снизилась на 20 %. Этот результат можно объяснить так же, как и снижение  $\sigma_B$  при высоких температурах, т. е. разложением остаточной фазы Li<sub>3</sub>N в композите.

На поверхности излома образца Al/BN наблюдается очень мелкая ячеистая структура с размером ячеек на порядок меньше, чем у чистого Al и композита Al/B. Это может быть следствием более однородного распределения различных типов упрочняющих фаз (BN, AlN и AlB<sub>2</sub>). Можно сделать вывод, что смазывающие свойства фазы BN позволяют получить более однородную и тонкую структуру при шаровом размоле.

Сравнение значений прочности при растяжении ММК, полученных в данном исследовании, с теми, которые были получены ранее различными методами показано в Таблица 12. Для сравнения рассматривались только ММК на основе Al, полученные методом порошковой металлургии. Использование микрочастиц BN позволило нам получить максимальную прочность на разрыв и наибольшее процентное улучшение по сравнению с чистой матрицей. Стоит подчеркнуть, что композит Al/BN показал значительное увеличение прочности (185 %) даже при 500 °С по сравнению с чистым Al.

Таблица 12 - Механические свойства ММК на основе Al, приготовленных различными методами

Упрочняющая фаза в	Методы подготовки	Предельная прочность на разрыв (МПа)	Улучшение (по сравнению с матрицей, %)	Ссылка
ММК на основе алюминия				
УНТ	Ультразвуковое перемешивание, шаровой размол, холодное прессование и горячее прессование, ИПС, горячая экструзия, горячая прокатка	76–621	25–128	[63] [140] [76] [77] [78] [141]
частицы Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Перемешивание в жидкой среде, ВЭШР, горячая экструзия, холодное прессование, ИПС	77–373	20–90	[62] [81] [79] [80] [142]
Микрочастицы SiC	Накопительное склеивание рулонов	243	–	[82]
частицы BN	Ультразвуковое перемешивание, ШР, горячая экструзия, ИПС	150–333	50–57	[60]
BNNT	Ультразвуковое перемешивание, Интенсивная пластическая деформация кручением	148–420	90–110	[75]
ZrO <sub>2</sub> , B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	ВЭШР (8 ч), холодное прессование, вакуумный отжиг (1100 °С)	215	–	[143]
Металлические стеклообразные частицы	ШР, горячее прессование, горячая экструзия, накопительное склеивание рулонов	210–363	13–21	[144] [145]
Микрочастицы BN	ВЭШР (2 ч), ИПС	380	135	эта работа
Наночастицы B	ВЭШР (2 ч), ИПС	270	66	эта работа
Микрочастицы Li <sub>3</sub> N	ВЭШР (2 ч), ИПС	297	83	эта работа

## 3.2 Структура и состав

### 3.2.1 РЭМ , КРС и ЭДРС смесей после шарового размола

На Рисунок 28 показаны РЭМ-изображения смесей в свободной насыпке. В образце Al/BN (Рисунок 28 а) образовались агломераты размером менее 50 мкм. Анализ ЭДРС-спектроскопии подтвердил присутствие В и N в этих агломератах. КРС анализ также подтвердил образование фазы AlB<sub>2</sub> в смеси после шарового размола (см. вставку в Рисунок 28а). Морфология смеси Al/B показана на Рисунок 28б. В этом случае образовались более крупные агломераты размером 200–300 нм. ЭДРС анализ показал присутствие В, Al и небольшого количества О. Пик AlB<sub>2</sub> также можно увидеть в спектре комбинационного рассеяния. Смесь Al/Li<sub>3</sub>N в основном характеризуется агломератами размером 10–20 мкм со слоистой морфологией (Рисунок 28в). Анализ ЭДРС показал присутствие N и значительного количества О. Рамановские спектры подтвердили наличие характерного пика AlN (вставка в Рисунок 28).

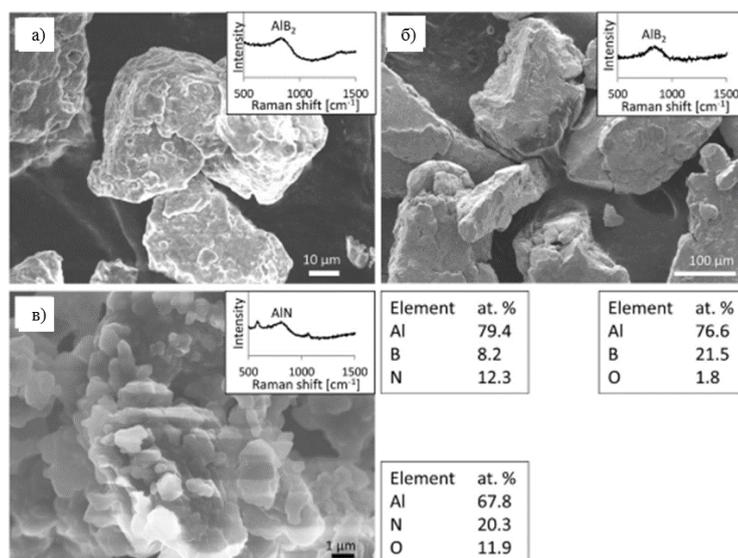


Рисунок 28 - РЭМ-изображения порошковых смесей: (а) Al/BN, (б) Al/B, (в) Al/Li<sub>3</sub>N. Соответствующие спектры комбинационного рассеяния представлены во вставках. Данные ЭДРС состава приведены в таблицах рядом с соответствующими изображениями.

Рисунок 29 показывает РЭМ изображение порошковой смеси Al/BN после ультразвукового перемешивания в изопропиловом спирте в течение 30 мин. Размер и морфология частиц остаются похожими с исходными частицами порошка при смешивании.

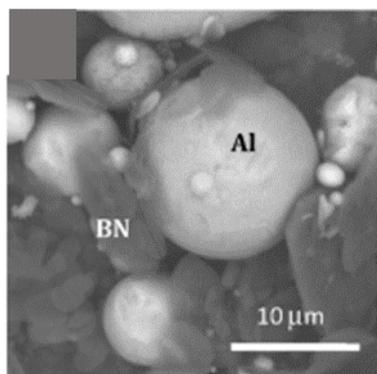


Рисунок 29 - РЭМ изображение, полученное в режиме BSE, порошковой смеси Al/BN, обработанной ультразвуком

### 3.2.2 РФА композитов

Рентгеновские пики, соответствующие фазе AlN, были обнаружены для образца Al/ Li<sub>3</sub>N, в то время как пики, соответствующие фазе AlB<sub>2</sub>, наблюдались для образцов Al/B и Al/BN. Пики, характерные для AlN, также наблюдались в образце Al/BN (Рисунок 30).

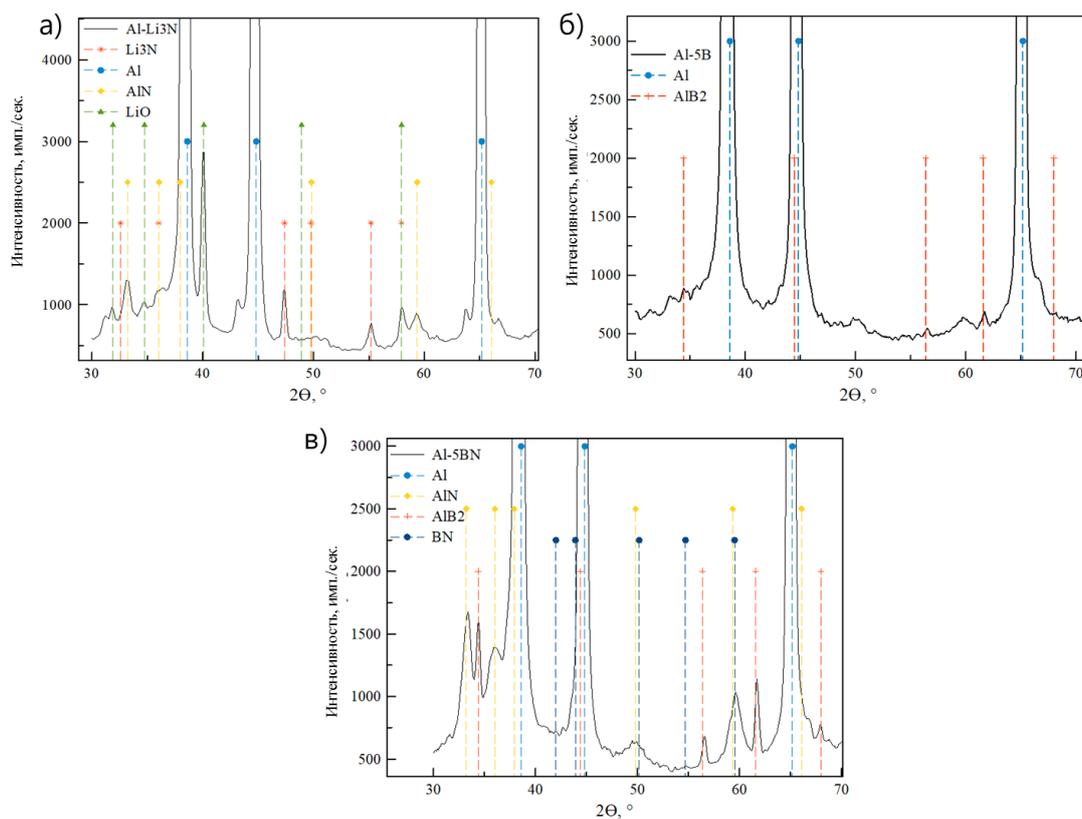


Рисунок 30 - Дифрактограммы образцов Al-5Li<sub>3</sub>N (а), Al-5B (б) и Al-5BN (в), изготовленных методом шарового размола/ИПС.

РФА картина композита, обработанного методом ультразвукового перемешивания/ИПС, показана на Рисунок 31. Несмотря на то, что смесь не обрабатывалась в высокоэнергетическом шаровом размоле, в дополнение к основным фазам Al и BN наблюдаются пики РФА от фаз  $AlB_2$  и  $AlN$ .

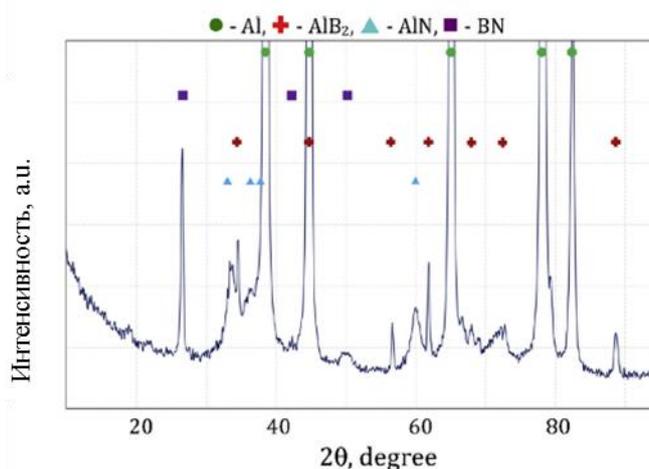


Рисунок 31 - Дифрактограммы картина ультразвукового/ИПС композита Al/BN

### 3.2.3 РЭМ и ЭДРС композитов

Микроструктуры спеченных образцов показаны на Рисунок 32. Образцы Al/B и Al/BN имели аналогичные темные включения, однородно распределенные по матрице (Рисунок 32а и Рисунок 32б). Химический состав этих включений соответствовал фазе  $AlB_2$ . Следует отметить, что эти включения были менее однородно распределены в образце Al/B, по сравнению образцом Al/BN. Это объясняется антифрикционными свойствами порошка BN, которые обеспечивают лучшую гомогенизацию на этапе шарового размола [101]. В микроструктуре образца Al/ $Li_3N$  наблюдаются два типа включений: круглые включения размером 1–3 мкм и включения неправильной формы с широким распределением размеров (Рисунок 32в). ЭДРС-анализ показал, что круглые включения, которые преимущественно расположены на границах зерен Al, содержат кислород. Эти включения демонстрируют широкое распределение по размеру и форме. Это различие можно объяснить различным способом образования  $AlB_2$  и  $AlN$ . Можно предположить, что B легко растворяется в Al, поэтому зерна  $AlB_2$  образуются внутри зерен Al. С N такого не происходит, поэтому образование  $AlN$  происходит преимущественно на границах зерен, что приводит к менее однородной структуре.

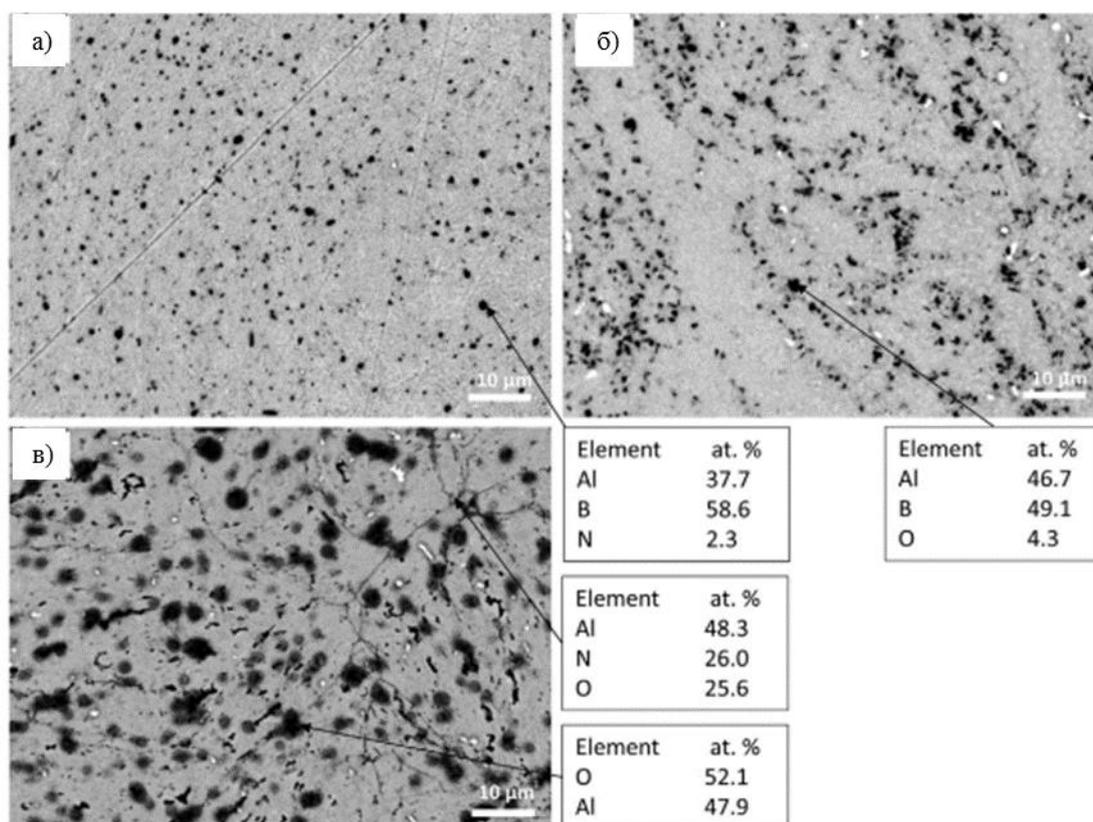


Рисунок 32 - РЭМ-изображения спеченных образцов: (а) Al/BN, (б) Al/B, (с) Al/Li<sub>3</sub>N. Данные ЭДРС состава приведены в таблицах рядом с соответствующими изображениями.

### 3.2.4 ПЭМ/ПРЭМ композитов

На Рисунок 33 показаны результаты HAADF-ПРЭМ изображений и пространственно-разрешенного ЭДРС картирования выбранных образцов, приготовленных с помощью ВЭШР/ИПС. Все три фазы: AlB<sub>2</sub>, AlN и BN обнаружены, как показано на Рисунок 33б. В образце Al/Li<sub>3</sub>N включения имеют состав, близкий к AlN (или Li<sub>3</sub>N) (Рисунок 33г). ЭДРС-анализ не позволяет обнаружить Li, однако РФА показал наличие этих двух фаз. В образцах Al/B были обнаружены только включения AlB<sub>2</sub> (Рисунок 33е). Следует отметить, что в образцах Al/BN и Al/B включения AlB<sub>2</sub> образовывали относительно крупные частицы (0,25–1,0 мкм) внутри зерен Al. С другой стороны, AlN обычно представлен в виде тонких слоев (толщиной до 50 нм) вдоль границ зерен Al.

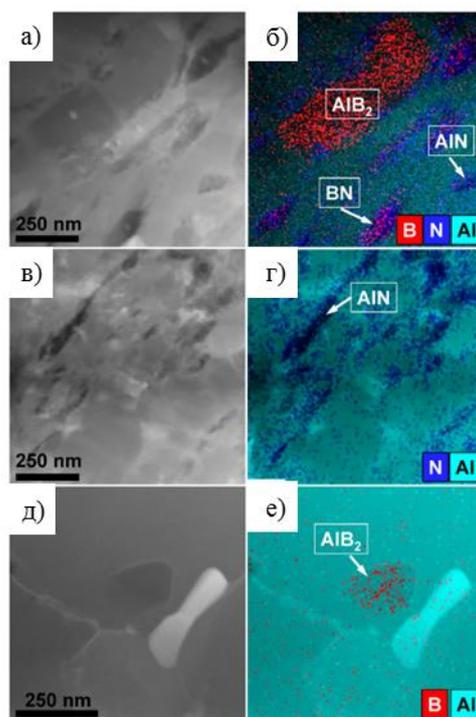


Рисунок 33 -. HAADF-ПРЭМ изображения и соответствующие ЭДРС карты спеченных образцов: (а,б) Al/BN; (в,г) Al/Li<sub>3</sub>N, (д,е) Al/B.

На Рисунок 34, иллюстрирующем поверхность образцов, полученных после ультразвуковой обработки, темные области соответствуют включениям BN (режим BSE) длиной до 1,5 мкм и шириной 0,5–2,0 мкм внутри зерен Al. Часть образца с расширенной границей раздела Al/BN (отмечена красным прямоугольником) была использована для подготовки образца для ПЭМ/ПРЭМ. Результаты исследований в HAADF-ПРЭМ и пространственно-разрешенного ЭДРС-картирования показаны на Рисунок 34в-д. Они четко показывают резкую границу между фазами Al и BN.

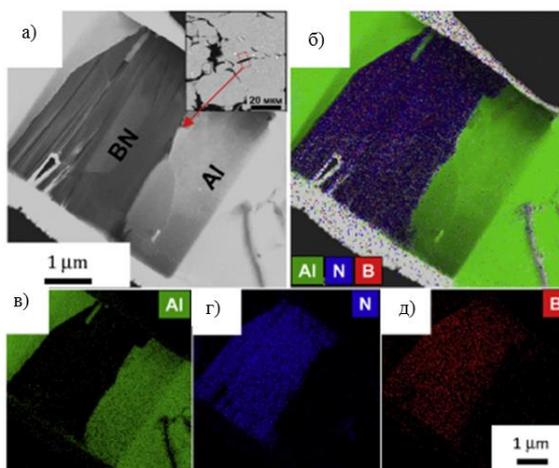


Рисунок 34– 1.), HAADF-ПРЭМ (а) и BSE ПЭМ (вставка в (б)) изображения композита ВЭШР/ИПС Al/BN с соответствующими пространственно разрешенными картами Al, N и B ЭДРС (в-д).

Более детальное ПРЭМ-исследование структуры материала у границы раздела Al/BN показало наличие фаз диборида алюминия ( $\text{AlB}_2$ ) и нитрида алюминия ( $\text{AlN}$ ) (Рисунок 34).

Их образование в Al-ММК (приготовленных методом ИПС) с различным содержанием BN (4,5 масс.%) при одинаковых технологических параметрах было также подтверждено методом РФА [83]. Структурные исследования показали принципиальное различие в положении и форме включений  $\text{AlB}_2$  и  $\text{AlN}$ . Фаза  $\text{AlB}_2$  была представлена равноосными частицами размером 100–150 нм, которые располагались внутри зерен Al на определенном расстоянии (обычно <250 нм) от границы зерен Al/BN (Рисунок 35а и в). Этот результат позволяет предположить, что их образование и рост обусловлены диффузией В в матрицу Al. В отличие от этого, фаза  $\text{AlN}$  выделяется в виде тонкого слоя толщиной 10–20 нм вдоль границ зерен Al, что позволяет предположить, что этот тип твердофазной реакции протекает под действием диффузии азота вдоль границ зерен Al (Рисунок 35а и е).

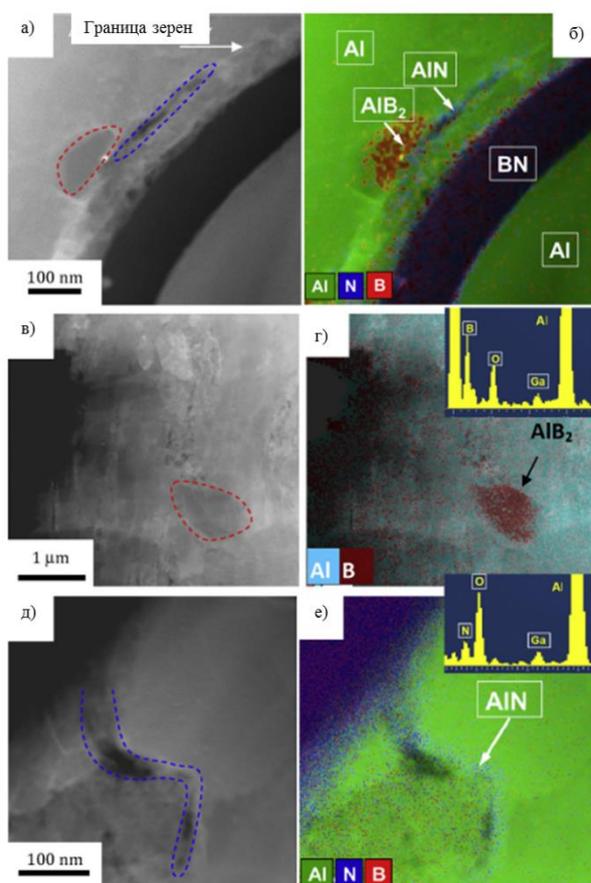


Рисунок 35 - Микрофотографии HAADF-ПРЭМ (а, в, д) и соответствующие пространственно-разрешенные элементные карты ЭДРС (б, г, е) и спектры (вставки в (г) и (е)) композита Al/BN, показывающие образование фаз  $\text{AlB}_2$  и  $\text{AlN}$  в процессе ИПС.

### 3.2.5 РЭМ композитов после термообработки

Было проведено исследование термической стабильности композита. С этой целью композит был выдержан при 500°C в течение 4 часов в аргоне. РЭМ изображения микроструктур образцов (до и после термообработки) показаны в Рисунок 35. После термообработки не было обнаружено существенных изменений в микроструктуре образцов Al/B и Al/BN. Размер включений, их количество и распределение остались прежними. Это объясняет очень незначительное изменение механических свойств. С другой стороны, микроструктурный анализ образца Al/Li<sub>3</sub>N показал значительный рост оксидных включений, что оказывает негативное влияние на механическую прочность (Рисунок 3бд-е). Детальное исследование реакции Al с упрочняющими фазами было проведено путем анализа ДТА in situ смесей, изготовленных методом шарового размола. Все образцы были нагреты до 800 °С в атмосфере Ar со скоростью 10 °С/мин.

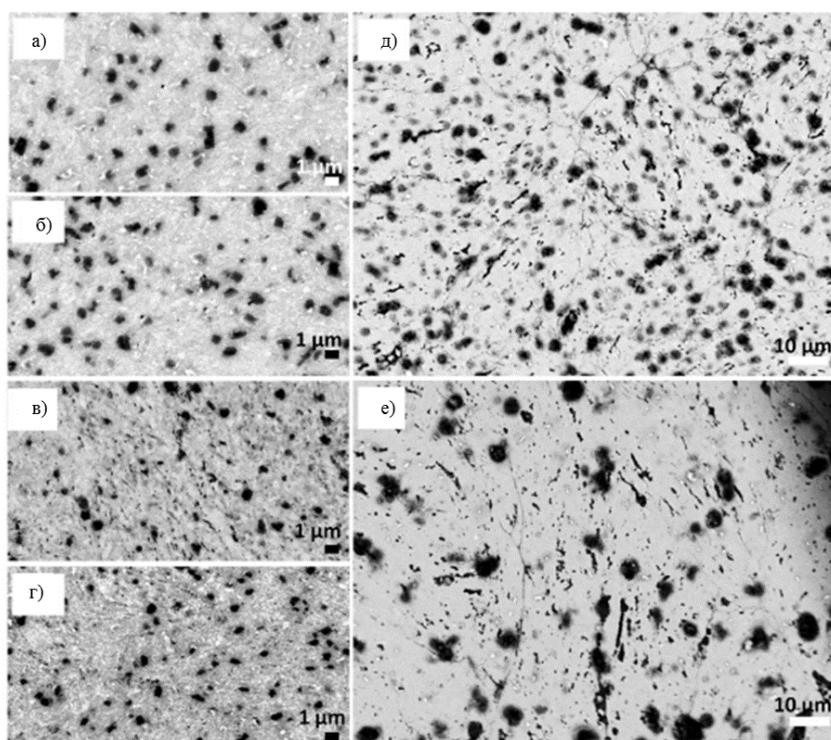


Рисунок 36 - РЭМ-изображения спеченных образцов до (а, в, д) и после (б, г, е) отжига:

(а, б) Al/BN, (в, г) Al/B, (д, е) Al/Li<sub>3</sub>N.

### 3.2.6 ДТА смесей после шарового размола

Результаты дифференциального термического анализа (ДТА) показаны на Рисунок 37, что плавление в образцах Al/B и Al/BN наблюдаются при температуре около 660 °С, что

соответствует температуре плавления алюминия. Однако у образца Al/Li<sub>3</sub>N плавление наблюдается при 645 °С. Снижение температуры плавления связано с растворением лития в алюминии. В системе Al/B наблюдается экзотермический пик в районе 610 °С, связанный с образованием AlB<sub>2</sub>. В системе Al/Li<sub>3</sub>N наблюдаются несколько пиков: широкий эндотермический пик с максимумом при 300 °С был интерпретирован как разложение Li<sub>3</sub>N; слабый экзотермический пик в районе 490 °С был интерпретирован как образование AlN. В системе Al/BN наблюдаются два экзотермических пика при ~540 °С и 630°С. Эти пики появились в результате образования AlN и AlB<sub>2</sub>, соответственно. Образование AlN и AlB<sub>2</sub> в системе Al/BN наблюдается при более высоких температурах, чем в системах Al/B и Al/LiN, что связано с химической стабильностью BN.

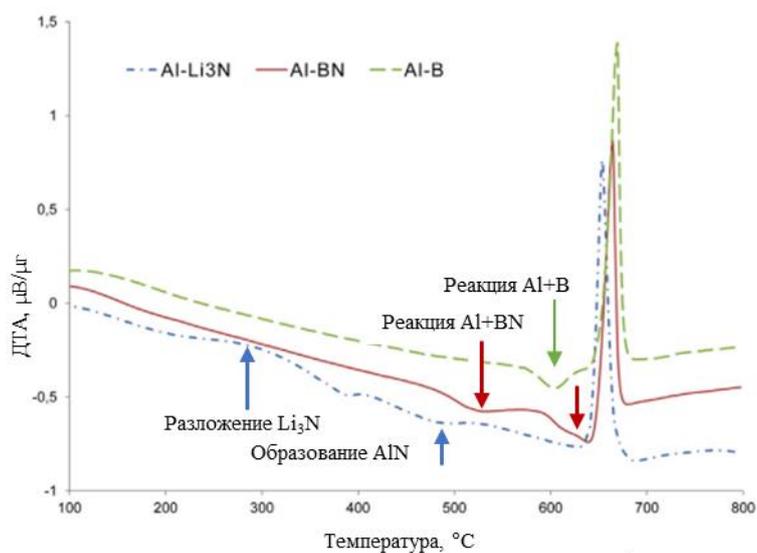


Рисунок 37 - Кривые ДТА смесей после стадии шарового измельчения (минус соответствует экзотермической реакции).

### 3.2.7 Теоретическое моделирование фаз в композите

Анализ прочности межфазной границы раздела между Al и упрочняющими фазами AlB<sub>2</sub> и AlN были изучены при помощи теоретических подходов ТФП (Рисунок 38).

Масштаб включений AlB<sub>2</sub> (~0,25-1,0 мкм) и тонких слоев AlN (до 50 нм) позволяет моделировать их границу, как границу плоских пластин. Полная энергия связи на границе раздела фаз была определена как:

$$E_b^{\text{tot}} = E[A + B] - E[A] - E[B],$$

где E[A + B] - энергия всей структуры, а E[A] и E[B] - энергии отдельных частей A (пластина Al) и B (AlN или AlB<sub>2</sub>). Здесь рассмотрены низкоэнергетические и низкоиндексные

поверхности двух разделов (111) Al/ (0001) AlN и (111) Al/ (0001) AlB<sub>2</sub> (рис. 10). Энергии связи были определены как -28,2 мэВ/Å<sup>2</sup> ((111) Al/ (0001) AlN) и -17,14 мэВ/Å<sup>2</sup> ((111) Al/ (0001) AlB<sub>2</sub>).

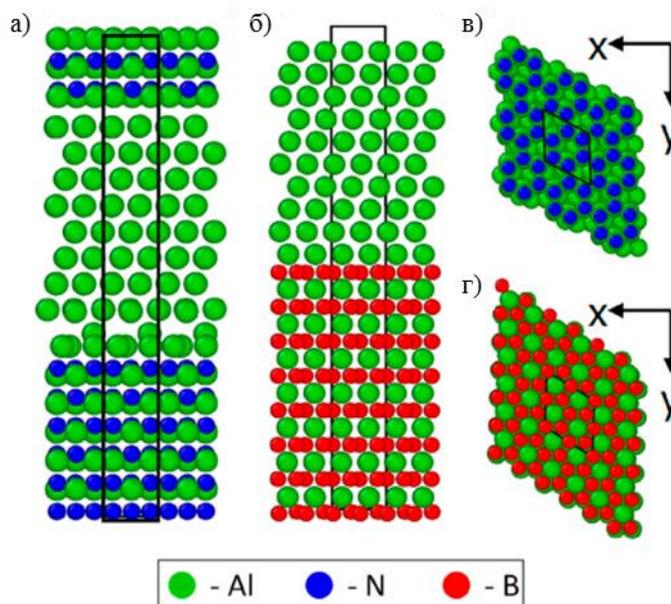


Рисунок 38 - Виды сбоку (а,б) и сверху (в,г) атомных моделей интерфейсов (111)Al/(0001)AlN (а,с) и (111)Al/(0001)AlB<sub>2</sub> (б,д). Ячейки композитов Al/AlN и Al/AlB<sub>2</sub> заключены в рамки. Цвета атомных видов отмечены.

Затем из зависимости энергии от смещения было оценено наиболее важное механическое свойство композита - критическое напряжение сдвига  $\tau_c$ . Для этого пластина (111) Al была равномерно смещена с небольшим шагом (0,2 Å) вдоль осей X и Y (рис. 10с и д). В случае интерфейса (111)Al/(0001)AlN расчеты дали значения около 2-5 ГПа вдоль направления X и около 2 ГПа вдоль направления Y, в то время как интерфейс (111)Al/(0001)AlB<sub>2</sub> имеет более высокое значение критического напряжения сдвига около 8 ГПа в направлениях X и Y. Отметим, что рассматриваемые здесь композиты на основе Al имеют гораздо лучшие механические свойства, чем чистая система Al/BN; в последнем случае значение критического напряжения сдвига было на порядок ниже [57].

Чтобы лучше понять характер межфазного сцепления, образец Al/BN был тщательно исследован в ТЕМ (Рисунок 39). Изображение ПЭМ высокого разрешения, представленное на Рисунок 39а, показывает, что плоскости (0001) BN параллельны плоскостям (200) Al, что обеспечивает достаточную прочность связи. Этот результат показывает, что специфические ориентационные отношения между фазами Al и BN были установлены во время сильной деформации путем шарового размла и последующей обработки ИПС. На Рисунок 39а показано, что наночастицы AlN размером <5 нм были выделены на границе раздела Al/BN. Кроме того,

между фазами AlN и BN виден тонкий промежуточный слой толщиной 1–2 нм. Выделение фазы AlN сопровождается уменьшением содержания азота в прилегающем слое BN, что приводит к образованию аморфной фазы на основе бора (а-В). Такое сочетание твердой (AlN) и мягкой (а-В, h-BN) фаз может оказать положительное влияние на пластичность материала.

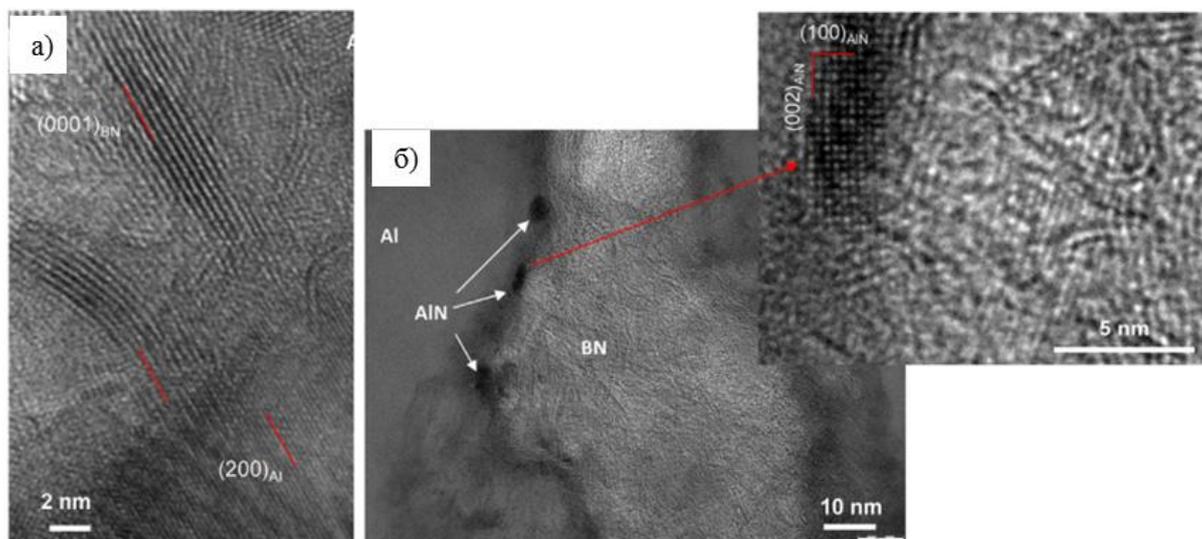


Рисунок 39 - ПЭМ-изображения композита Al/BN, показывающие (а) интерфейсы Al/BN и AlN/BN (б).

Основную роль в фазовом превращении играет не только энергия образования, но и различное диффузионное поведение атомов В и N в решетке Al. Для проверки этой гипотезы были проведены расчеты методом ТФП. Было установлено, что атомам В и N энергетически выгодно образовывать межзеренные дефекты в решетке Al (Рисунок 40а и б). Атомная диффузия была смоделирована путем расчета путей реакции, состоящих из семи последовательных этапов. Данные шаги отражают последовательность перемещений атомов В или N из начального положения в конечное. Было установлено, что барьер перехода для атомов В на ~20 % ниже, чем для атомов N.

Также расчеты показали, что препятствие для перемещения вакансий В в AlB<sub>2</sub> на 60% ниже, чем для вакансий N в фазе AlN (Рисунок 40в и г), что является дополнительным фактором в пользу образования AlB<sub>2</sub> внутри зерен Al и кристаллизации фазы AlN на границах зерен.

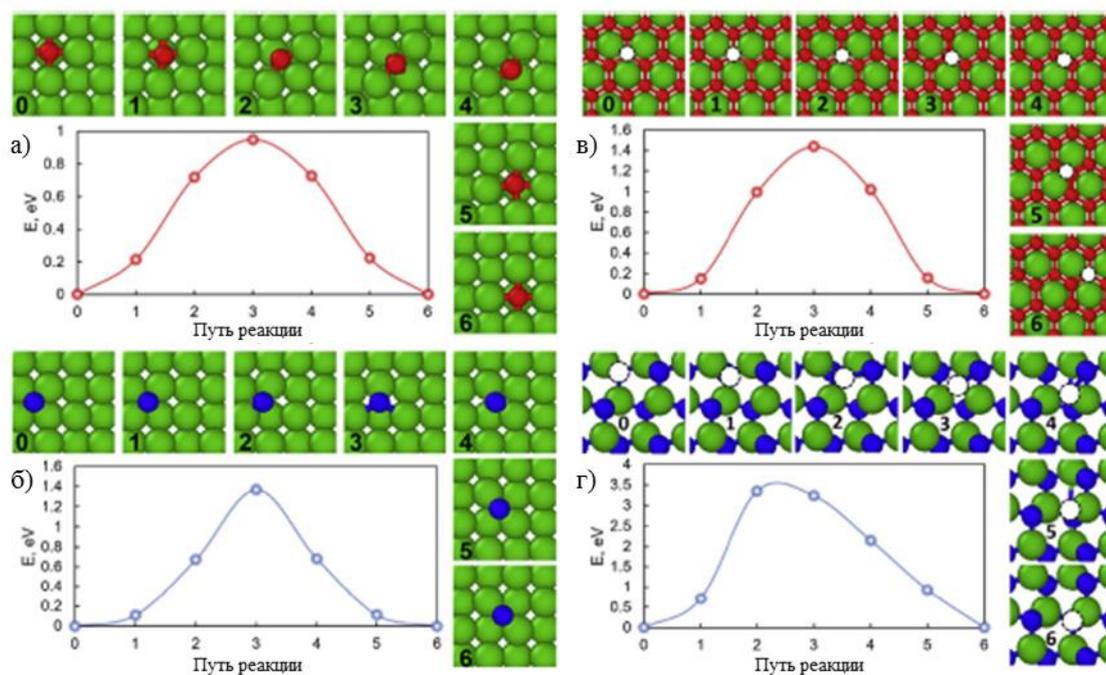


Рисунок 40 - Барьеры перемещения для атомов В (а) и N (б) в решетке Al, для вакансий В в решетке AlB<sub>2</sub> (с) и вакансий N в решетке AlN (д). Зеленый, красный и синий цвета обозначают атомы Al, B и N, соответственно. Вакансии B и N отмечены пунктирными кружками.

В заключение были определены энергии связи интерфейсов h-BN/Al и h-BN/AlN (Рисунок 41). Для каждого типа интерфейса рассматривались две возможные конфигурации BN, а именно с B или N окончаниями. Энергия связи показывает, насколько прочно отдельные компоненты связаны друг с другом в композите Al/BN и насколько энергетически выгодна такая связь. Общая энергия межфазного связывания была определена следующим образом:

$$E^{\text{tot}_b} = EA+B - EA - EB,$$

где EA+B - энергия всей структуры, а EA и EB - энергии связанных частей A (h-BN) и B (Al или AlN). Рассчитанные энергии связи составили -0,25 (-0,38) эВ/Å<sup>2</sup> и -0,13 (-0,21) эВ/Å<sup>2</sup> для h-BN/Al и h-BN/AlN с окончанием B (N) на краю.

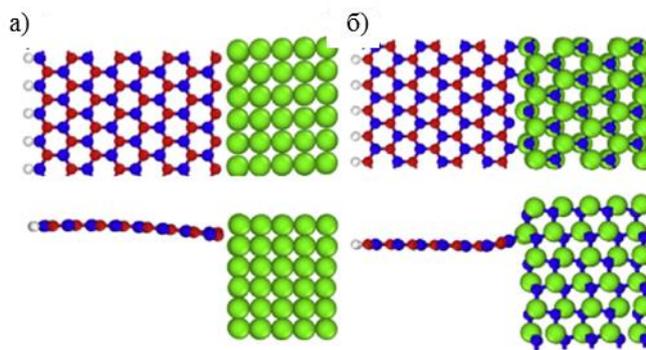


Рисунок 41 - Атомные структуры интерфейсов h-BN/Al (а) и h-BN/AlN (б). Зеленый, красный, синий и белый цвета обозначают атомы Al, B, N и H, соответственно.

### 3.2.8 Обсуждение структуры и фаз

При отдельном введении  $\text{Li}_3\text{N}$  и В в матрицу Al происходит соответствующее образование AlN и  $\text{AlB}_2$ . Образование любой из этих фаз приводит к повышению механической прочности композита за счет образования прочных границ раздела между фазами Al и AlN/ $\text{AlB}_2$  (что подтверждается расчетами *ab initio*). Однако наилучшими свойствами обладают образцы Al/BN, в которых образуются обе рассматриваемые фазы. Это можно объяснить не только комбинированным эффектом упрочнения двух фаз, но и смазочными свойствами самого порошка h-BN [101], которые позволяют обеспечить отличную гомогенизацию и активацию смеси Al/BN во время шарового размола без добавления других специальных смазочных материалов. Кроме того, размер зерна в композите Al/BN был меньше, чем в других композитах.

Отсутствие пластичности в образце Al/ $\text{Li}_3\text{N}$  может быть объяснено двумя факторами: (i) образование фазы AlN на границах зерен и (ii) наличие остаточной фазы  $\text{Li}_3\text{N}$ , которая не вступает в реакцию с Al и поэтому имеет низкую прочность связи с металлической матрицей. Согласно исследованию ДТА, разложение  $\text{Li}_3\text{N}$  в образце Al/ $\text{Li}_3\text{N}$  приводит к образованию фазы AlN при температуре выше  $460^\circ\text{C}$ . В то же время может происходить образование  $\text{Li}_2\text{O}$ . Температура плавления этого композита была ниже, чем у других образцов, что можно объяснить растворением Li в Al.

Образец Al/B содержал однородно распределенные включения  $\text{AlB}_2$ , размер которых был сопоставим с размером зерен Al. Согласно исследованию ДТА, реакция в образце Al/B протекала при более высокой температуре, чем в образце Al/BN. Это может быть связано, в основном, с тем, что образование AlN происходит первым и, следовательно, может инициировать образование и рост  $\text{AlB}_2$  из-за наличия активного B со свободными связями.

Отожженные образцы Al/B и Al/BN не показали значительных изменений в механической прочности по сравнению с неотожженными материалами. Этот результат подтверждает

стабильность упрочнения и полноту реакции между металлической матрицей и упрочняющими добавками. Однако в случае композита Al/Li<sub>3</sub>N механическая прочность снизилась на 20%. Этот результат можно объяснить так же, как и уменьшение  $\sigma_p$  при высоких температурах, а именно распадом остаточной фазы Li<sub>3</sub>N в композите. Рост включений оксидной фазы в этом образце во время нагрева также был замечен. Хотя точный состав этих включений остается неопределенным, на основании результатов, что в других образцах такой оксидной фазы не было, можно сделать вывод, что она может состоять из Li<sub>2</sub>O.

Бор легко растворим в Al, поэтому зерна AlB<sub>2</sub> образуются внутри зерен Al. В образцах Al/BN и Al/B включения AlB<sub>2</sub> образовывали относительно крупные частицы внутри зерен Al. С азотом ситуация иная; образование AlN происходит преимущественно на границах зерен, что приводит к образованию менее однородной структуры. AlN обычно образует тонкие слои по границам зерен Al.

Результаты теоретического ТФП -анализа межфазной прочности между Al и упрочняющими фазами AlB<sub>2</sub> и AlN показывают, что образование прочных границ раздела между Al и фазами AlN или AlB<sub>2</sub> ((111)Al/(0001)AlN с высокой энергией связи и (111)Al/(0001)AlB<sub>2</sub> с высокими значениями критического напряжения сдвига) приводит к повышению прочности материала. Присутствие обеих упрочняющих фаз в данном образце может еще больше увеличить прочность за счет синергетического эффекта.

Граница раздела играет решающую роль в ММК на основе Al. Химические реакции на границе раздела между упрочняющей фазой и металлической матрицей могут значительно повысить прочность границы раздела. Кроме того, определенные ориентационные соотношения приводят к низкой межфазной энергии и прочному межфазному сцеплению. Например, в ММК высокая межфазная адгезия была достигнута путем формирования аморфного переходного слоя между УНТ и матрицей Al [146]. Образование фазы [147] [140] может эффективно улучшить передачу нагрузки в ММК на основе Al, упрочненных УНТ, благодаря эффекту "закрепления", который предотвращает локальное скольжение на границе раздела фаз [147]. Образование прослойки между упрочняющей частицей и матрицей Al может оказывать положительное влияние на пластичность материала, что подтверждается в случае создания структуры ядро-оболочка (мягкое ядро, твердая оболочка) [148]. С другой стороны, сообщалось о прочных границах раздела между матрицей Al и упрочняющими керамическими фазами (УНТ [149] или наночастицами BN [60]) несмотря на отсутствие образования новых соединений вдоль границ раздела. В последнем случае важными условиями для высокой прочности соединения являются большая энергия связи между двумя фазами (как показано выше) и хорошая смачиваемость упрочняющих частиц расплавом Al [60]

ТФП-расчеты диффузии атомов показывают, что меньшее значение транспортного барьера напрямую связано с меньшим радиусом В-атомов. Это позволяет атомам В легче проникать в решетку Al, что приводит к образованию фазы  $AlB_2$  внутри зерен Al посредством обратной реакции, контролируемой диффузией. В отличие от этого, атомам N энергетически выгоднее сегрегация на границах зерен Al и образование фазы  $AlN$ . Данные два предположения хорошо согласуются с экспериментальными результатами. Также была рассмотрена диффузия вакансий В и N в фазах  $AlB_2$  и  $AlN$ . Это позволило оценить скорость подвижности образующейся фазы в матрице Al с учетом механизма диффузии вакансий, а также оценить возможность выделения  $AlB_2$  внутри зерен Al на некотором расстоянии от границы раздела Al/BN в результате твердофазной реакции между h-BN и Al.

Полученные ТФП значения энергии связи подтверждают образование фазы  $AlN$  в ходе твердофазной реакции между h-BN и Al. Высокие значения энергии связи означают сильную химическую связь на границах h-BN/Al и h-BN/ $AlN$  и, следовательно, высокую механическую стабильность композита Al/BN. Результаты также показывают, что  $AlN$  легче образуется на границе раздела Al/BN. Следует отметить, что оба типа выделения  $AlN$ , т.е. вдоль границ зерен Al/Al и Al/BN [54] были экспериментально задокументированы.

### 3.3 Выводы по главе

Композиты на основе Al, упрочненные частицами BN, В или  $Li_3N$  в количестве 1, 3, 5 и 7 масс.%, были приготовлены методом реактивного шарового размолла порошковых смесей Al/BN, Al/В и Al/ $Li_3N$  с последующим ИПС. Отдельное введение  $Li_3N$  и В в матрицу Al привело к образованию соответствующих фаз  $AlN$  и  $AlB_2$ . В случае добавления BN было зафиксировано присутствие трех упрочняющих фаз, а именно BN,  $AlN$  и  $AlB_2$ . Наилучшие механические свойства были получены для композита Al/BN, упрочненного одновременно фазами BN,  $AlN$  и  $AlB_2$ : прочность составляла 380 МПа и 170 МПа при 25 °C и 500 °C соответственно, что соответствует увеличению на 135 % (25 °C) и 185 % (500 °C) по сравнению с чистым Al. Композиты Al/В и Al/BN были термически стабильны при температуре 500 °C. В отличие от этого, композит Al/ $Li_3N$  показал значительный рост оксидных включений, что привело к ухудшению механической прочности при повышенных температурах. Смазывающие свойства порошка h-BN обеспечили отличную структурную гомогенизацию во время шарового размолла, что оказалось ключевым фактором для хороших механических свойств.

Расчеты ТФП подтвердили, что формирование прочных границ раздела Al/ $AlN$  и Al/ $AlB_2$  привело к повышению прочности композита.

Комбинируя сканирующую электронную микроскопию, сканирующую просвечивающую электронную микроскопию в темном поле и энергодисперсионную спектроскопию, было показано, что композиты Al/BN содержат два типа упрочняющих фаз в дополнение к зернам BN: (i) частицы AlB<sub>2</sub> (равноосные 100 нм-1000 нм), расположенные в основном внутри зерен Al, и (ii) тонкие слои фазы AlN (тонкий слой толщиной 10-50 нм), сформированные вдоль границ зерен Al.

Результаты теоретического ТФП-анализа межфазной прочности между Al и упрочняющими фазами AlB<sub>2</sub> и AlN показывают, что образование прочных границ раздела между Al и фазами AlN или AlB<sub>2</sub> приводит к увеличению прочности материала. Присутствие обеих упрочняющих фаз в данном образце может еще больше увеличить прочность за счет синергетического эффекта.

Расчеты ТФП также показали, что атомы В легче проникают в решетку Al, чем атомы N, из-за более низкого барьера перехода. Кроме того, было установлено, что барьер перехода В вакансий в AlB<sub>2</sub> ниже, чем у их N аналогов, что обеспечивает образование фазы AlB<sub>2</sub> внутри зерен Al за счет реакции, контролируемой диффузией. Напротив, атомам N энергетически выгоднее диффундировать и распределяться на границах зерен Al с образованием фазы AlN, поскольку энергия связи на границе раздела h-BN/AlN высока. Настоящие результаты дают информацию о структурных изменениях в композитах Al/BN, которые непосредственно влияют на прочность материала, и поэтому имеют большое значение для дальнейшего развития композитов на основе Al, упрочненных различными типами микро- и наноструктур BN.

## **ГЛАВА 4. РАССЛОЕНИЕ МИКРО h-BN ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ НАНОЧЕШУЕК BN (BNHЧШ) И ПОЛУЧЕНИЕ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ (МИКРО-Al / BNHЧШ)**

Высокопрочные ММК на основе Al, упрочненные наноструктурами BN, были исследованы Ямагучи и другими [108]. Сравнение механических свойств ММК на основе Al, упрочненных различными добавками (УНТ, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiC, ZrO<sub>2</sub>, металлические и стеклообразные частицы, микро- и наноструктуры BN), полученных различными методами, показало, что максимальная прочность на разрыв и наибольшее процентное улучшение получены при использовании ВNMЧ. Это можно объяснить формированием более однородной и равномерной морфологии в составе смесей порошков шарового размола и, следовательно, хорошим качеством получаемых изделий, спеченных искровой плазмой [60].

Однако, как обсуждалось в главе 3, расчеты по функциональной теории (ТФП) показали, что активные химические края графеноподобных наночешуек BN (BNHЧШ) создают прочную химическую связь между наполнителями и металлической матрицей, обеспечивая тем самым критическое напряжение сдвига [150] [57]. Поэтому рассмотренная нано-листовая морфология наноструктур BN представляет особый интерес для упрочнения ММК на основе Al. Необходимые BNHЧШ могут быть получены различными методами, например, ультразвуковым перемешиванием или шаровым размолотом [151] [152] [153] [154] [122].

Целью данной работы было получение BNHЧШ из микро-BN и использование их для упрочнения композитов на основе Al. Для получения BNHЧШ был использован метод реактивного шарового размола. Эксперименты по измельчению проводились в различных средах (аргон, изопропанол, этиленгликоль), варьируя диаметр шаров (5, 7 и 9 мм) и время измельчения (от 4 ч до 20 мин) для контроля интенсивности процесса измельчения. Успешно отслоенные BNHЧШ в количестве 1, 5 и 10 масс.% были использованы для изготовления композитов Al-ММК методом искрового плазменного спекания (ИПС). Полученные образцы были испытаны на прочность при растяжении при комнатной температуре.

Эта глава разделена на три части, первая из которых посвящена оптимизации параметров шарового размола, во второй части изучается микроструктура расслоенных нанослоев, в третьей части изучается микроструктура композитов. Наконец, четвертая часть посвящена механическим свойствам композитов.

### **4.1 Оптимизация параметров шарового размола**

#### **4.1.1 Влияние времени обработки**

Морфология наночастиц BN в зависимости от варьируемых параметров шарового размола представлена на Рисунок 42. На первом этапе время обработки регулировалось для получения наноразмерных частиц. Исследование показало, что длительность обработки от 20 (Рисунок 42а) до 240 (Рисунок 42б) минут никак не влияет на морфологию и размер частиц после размола, поэтому для получения наночастиц далее применялся шаровой размол в течение 20 мин.

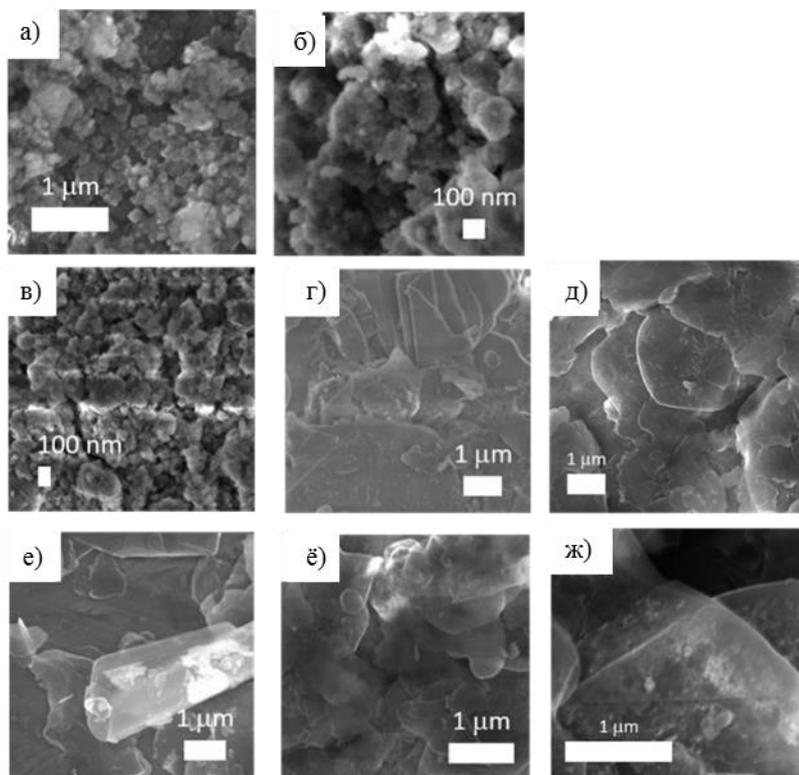


Рисунок 42 - РЭМ-изображения частиц *h*-BN после шарового размола при следующих условиях: Ar, 240 мин, смесь шаров (а); Ar, 20 мин, смесь шаров (б); изопропанол (соотношение среда/BN-1:1), 20 мин, шаровая смесь (в); изопропанол (=2:1), 20 мин, шаровая смесь (г); этиленгликоль (=2:1), 20 мин, смесь шаров (д); этиленгликоль (=2:1), 20 мин, шары 5 мм (е); этиленгликоль (=2:1), 20 мин, шары 7 мм (ё); этиленгликоль (=2:1), 20 мин, шары 9 мм (ж).

#### 4.1.2 Влияние технологической среды высокоэнергетической обработки

Эксперименты были направлены на получение наноллистов BN. Было оценено влияние плотности обрабатывающей среды на морфологию получаемых наночастиц. В качестве технологических сред высокоэнергетической обработки последовательно исследовались аргон, изопропанол и этиленгликоль с повышением плотности среды соответственно. РЭМ-исследование частиц *h*-BN после шарового размола в изопропаноле (плотность  $\sim 0,79$  г/м<sup>3</sup>) (соотношение среда/BN  $x=1:1$ ) показало, что размер частиц BN соответствует таковому после обработки в атмосфере Ar (Рисунок 42в). Морфология основной доли образованных частиц

сферическая. При изменении соотношения среда/микророшок BN на 2:1, морфология некоторого количества частиц BN изменилась со сферической на пластинообразную (Рисунок 42 г). Однако выход наночешуек оставался низким. Для повышения доли наночешуек после высокоэнергетической обработки в шаровой мельнице в качестве среды обработки был применен этиленгликоль, имеющий более высокую плотность  $1,11 \text{ г/м}^3$ . Это привело к значительному увеличению выхода ВНКШ, практически все наночастицы BN имели морфологию ВНКШ. При этом размер и толщина ВНКШ значительно отличались (Рисунок 42). Это было связано с использованием смеси сфер с различными диаметрами. В результате соударения шаров разного размера с частицами BN происходило отслоение наночешуек разного размера.

#### 4.1.3 Влияние размера шаров

В ходе следующих экспериментов использовались размольные шары определенного диаметра, а именно 5, 7 и 9 мм. Однако при обработке 5- и 9-миллиметровыми шарами наблюдалась низкая степень отслоения и больший размер конечных BN (Рисунок 42е и ж). В отличие от этого, шаровой размол с 7-миллиметровыми шарами привел к образованию BN с более равномерным размером (Рисунок 42ё). Этот тип ВНКШ был использован для производства смесей Al/BN и композитов.

#### 4.1.4 Обсуждение параметров ВЭШР

Эффективное образование ВНКШ в процессе шарового размола можно объяснить следующим образом. Обычный шаровой размол на воздухе не приводит к отслаиванию ВНКШ, тогда как при обработке в жидкой среде (изопропанол) между порошком BN и мелющими шарами образуется тонкий слой жидкости. В результате того, что вращающиеся шары воздействуют в основном на среду, а не на сами частицы BN, часть кинетической энергии шаров передается жидкой среде, и отслоение частиц ВНКШ происходит за счет тангенциальных сил, действующих на поверхности частиц BN. При использовании более плотной среды (этиленгликоль) выход отслоения значительно увеличивается, что еще раз доказывает предложенный механизм отслоения наночешуек BN.

#### 4.2 Микроструктура отслоенных ВНКШ

Микроструктуры ВНКШ, полученные с оптимизированными параметрами шарового размола до и после отжига, показаны на Рисунок 43. Во время шарового размола частицы BN

были объединены в отдельные наночешуйки. ВNHЧШ имеют средний размер 300×600 нм и толщину около 20-50 нм. ПЭМ-изображения показывают характерное межплоскостное расстояние 0,33 нм (вид сбоку) и 0,22 нм (вид с плоскости) для плоскостей (002) и (100), соответственно (PDF-карта № 45–0896). Результаты анализа ЭДРС, показанные на Рисунок 43г, показывают, что ВNHЧШ имеют недостаток азота. Следует отметить, что для чистого ВN, который использовался в качестве эталона в методе ЭДРС, отклонение от стехиометрии не превышало 0,5 отн.%. Некоторые ВNHЧШ были сильно насыщены наночастицами (НЧ) размером 1–4 нм (Рисунок 43в). ЭДРС-анализ в области, содержащей НЧ, также обнаружил небольшое количество О, Сг и Fe. Таким образом, эти НЧ, возможно, являются побочными продуктами оксидов металлов, образовавшимися во время шарового размола со стальными шарами. На Рисунок 43д показаны рентгенограммы ВNHЧШ до и после отжига в вакууме при 100 °С в течение 12 часов. Значения полной полуширины пиков ВN были довольно малы и не изменились после термообработки. Этот результат показывает, что в отличие от обычного шарового размола, который приводит к высокой степени деформации материала [155], степень несовершенства ВNHЧШ низкая.

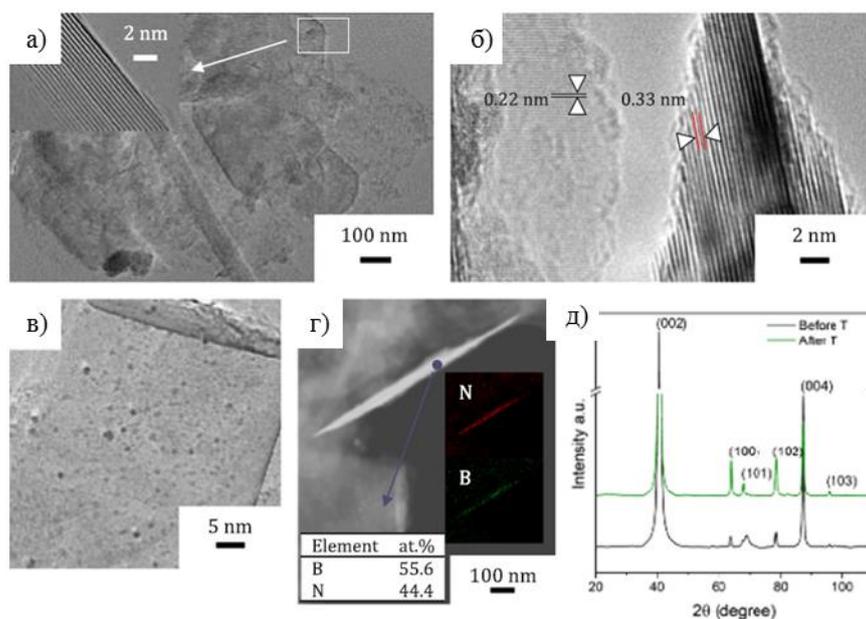


Рисунок 43 - ПЭМ (а, в), ПЭМ высокого разрешения (вставка в (а) и (б)), РЭМ (г) и рентгенограммы ВNHЧШ, полученных из частиц ВN с помощью шарового размола, до и после отжига при 100 °С (д). На вставках в (г) показаны ЭДРС карты распределения азота и бора, и элементный состав ВNHЧШ в области, обозначенной кружком

#### 4.3 Микроструктура композитов Al/VNHЧШ

Измельченные в шаровой мельнице ВНЧШ использовались в качестве упрочняющего компонента в композитах Al/BN с 1, 5 и 10 весовыми процентами ВНЧШ. Микроструктуры спеченных образцов показаны на Рисунок 44. Композиты Al/BN показали наличие слоев BN вдоль границ зерен Al. Для образцов с 1 и 5 весовыми процентами фазы BN максимальная толщина слоев BN была менее 1 мкм, но достигала 2 мкм для композитов с самым высоким содержанием BN - 10 весовых процентов. Поскольку толщина отдельных ВНЧШ после шарового размола составляла около 20–50 нм, можно предположить, что слои BN были сформированы из множества агломерированных наночешуек.

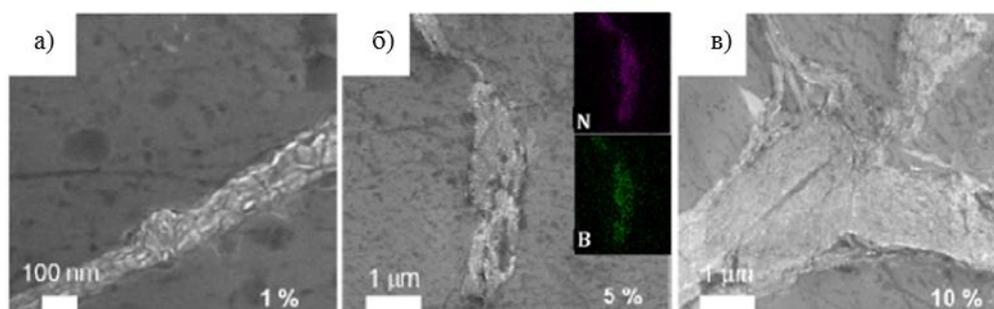


Рисунок 44 - РЭМ изображения и ЭДРС карты распределения азота и бора (вставки в (б)) композитов Al/наночешуйки BN с 1 (а), 5 (б) и 10 масс.% фазы BN (в).

На Рисунок 45 показаны микроструктуры композитного материала Al-1% ВНЧШ. Материал состоит из зерен Al, разделенных слоями BN толщиной около 20–100 нм (Рисунок 45а). Внутри этих слоев отдельные наночешуйки h-BN толщиной около 5–10 нм и длиной до 200 нм в основном выровнены параллельно границам зерен Al. Это минимизирует сопротивление напряжению сдвига. Более того, на ПЭМ изображении были видны многочисленные FeO<sub>x</sub>- НЧ, однородно распределенные внутри фазы BN в некоторых частях слоев h-BN (Рисунок 45д). Таким образом, зерна Al были окружены упрочняющим каркасом, состоящим из смеси ВНЧШ с FeO<sub>x</sub>- НЧ, или без них. Хотя оксидные НЧ могут вносить дополнительный вклад в толщину слоя, вероятность этого относительно мала, так как эти НЧ наблюдались не во всех слоях BN. Следует отметить, что поверхность BN была идеально смочена расплавленным Al, так как между двумя фазами не наблюдалось отслоений или расслоений.

Карты распределения химических элементов выявили две особенности зерен Al: значительное количество кислорода на границах субзерен Al и редкие включения на основе Fe размером 0,5–2 мкм, которые появились внутри зерен Al во время шарового размола (Рисунок 43г). Было замечено, что сигнал кислорода исходит от оксидных слоев на субзернах Al. При образовании слоев BN между зернами Al такого сигнала кислорода не наблюдалось, что указывает на некоторое химическое взаимодействие между соседними фазами. На Рисунок 45 е

показаны рентгенограммы композитов Al/ BNНЧШ с различным количеством упрочняющей фазы BN. Согласно результатам РФА и ПЭМ, в композитах Al- BNНЧШ не образовались дополнительные фазы, такие как AlN или AlB<sub>2</sub>, о которых сообщалось ранее [156],

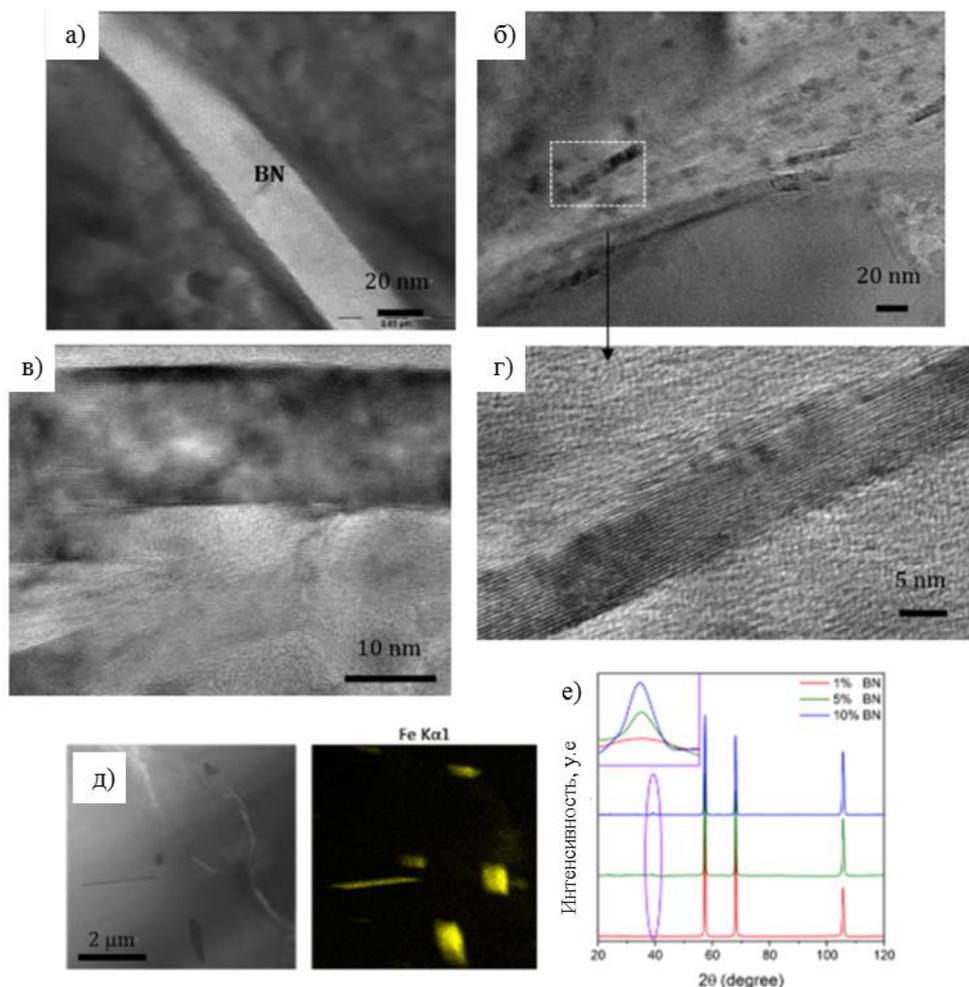


Рисунок 45 - Изображения ПЭМ (а-г), изображение РЭМ и соответствующая ЭДРС карта распределения Fe (е), и рентгенограммы композитов Al- BNНЧ с 1, 5 и 10 % фазы BN (е).

Вставка в (е) демонстрирует крупным планом обозначенную область спектров РФА

#### 4.4 Механические свойства и анализ излома

##### 4.4.1 Испытание на растяжение

На Рисунок 46 показаны характерные кривые напряжение-деформация для композитов Al-BNНЧШ и зависимость между прочностью при растяжении при комнатной температуре и содержанием BNНЧШ. Максимальная прочность при растяжении 152 МПа была получена для образца, содержащего 1 масс.% BNНЧШ. Значительное увеличение прочности (на 69% по

сравнению со значением 90 МПа для чистого Al) можно объяснить упрочняющей ролью ВNHЧШ. Важно отметить, что образец Al-1% ВNHЧШ демонстрирует высокую пластичность, о чем свидетельствует форма кривой напряжение-деформация. Для сравнения следует заметить, что добавление 1 масс.% нанотрубок BN (BNHT) в композиты на основе Al не привело к заметному улучшению механических свойств по сравнению с чистым Al [103] [75]. Таким образом, полученные результаты противоречат предыдущим выводам относительно BNHT, где, по данным испытаний на растяжение, низкое содержание BN (например, 1 масс.%) не способно существенно изменить свойства композита [103]. Стоит также отметить, что ранее сообщалось о 50% улучшении свойств композитов на основе Al, упрочненных наночастицами BN, хотя и при гораздо более высоком содержании BN (4,5 масс.%) [60]. Дальнейшее увеличение содержания ВNHЧШ до 5 масс.% привело к резкому снижению значений прочности при растяжении до 100 МПа. Al- ВNHЧШ с 10 масс.% фазы BN демонстрировали весьма низкие механические свойства, даже хуже, чем у чистого Al. Это можно объяснить тем, что слои ВNHЧШ слишком толстые, расположены вдоль границ зерен Al и являются концентраторами напряжений.

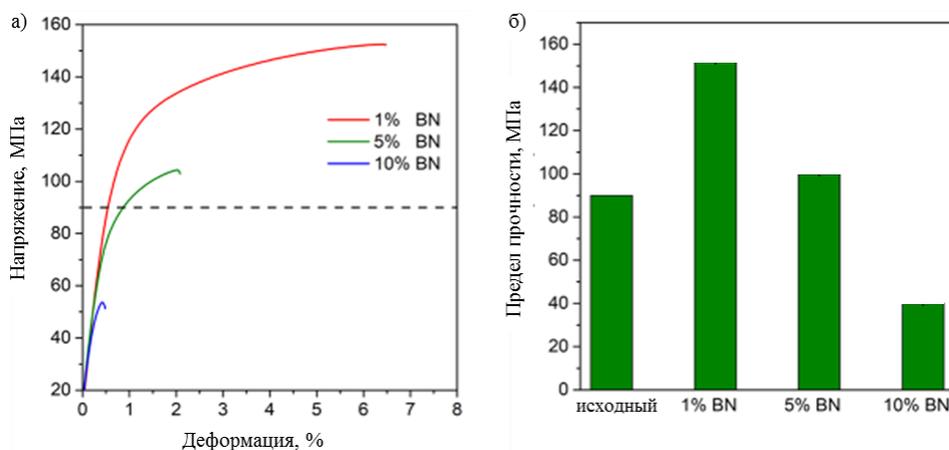


Рисунок 46 - Кривые напряжение-деформация (а) и гистограмма прочности при растяжении чистого Al и композитов микро-Al/ВNHЧШ с различным количеством фазы ВNHЧШ (б).

Высокие механические свойства композитов Al/ВNHЧШ, содержащих всего 1 масс.% упрочняющей фазы, объясняются прочной границей раздела Al/BN и относительно тонкими слоями BN, состоящими из ВNHЧШ, выровненных параллельно границам зерен Al. Теоретические расчеты предсказали, что критическое напряжение сдвига, которое является одним из наиболее важных механических свойств композита, зависит от наличия дефектов [57] и ширины упрочняющих нанолент [150]. Наличие дефектов приводит к увеличению критической прочности при сдвиге. Уменьшение ширины наноленты приводит не только к увеличению

энергии связи, но и к увеличению критического напряжения сдвига. Более того, наличие химически активных краев значительно увеличивает значения критического напряжения сдвига. Однако следует отметить, что и в образце с самой высокой прочностью (1 масс.% BN) наблюдалось образование агломератов BNНЧШ (Рисунок 47). Это может привести к снижению прочности. Данное предположение также подтверждается наблюдаемым значительным снижением прочности связывания образцов Al- BNНЧШ с высоким содержанием BN. Как видно из данных РЭМ и ПЭМ, толщина BNНЧШ в образце Al-1% BNНЧШ сильно варьирует от 20 нм до 1мкм, при этом большая толщина прослойки BNНЧШ ослабляет межфазную прочность.

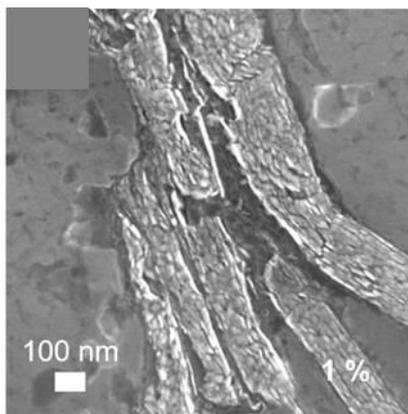


Рисунок 47 - РЭМ-изображение композита Al-1% BNНЧШ с агломератами BNНЧШ.

#### 4.4.2 Структура излома Al- BNНЧШ.

Для выяснения механизма деформации и разрушения образцы после испытаний на растяжение были охарактеризованы с помощью РЭМ. Типичные РЭМ-изображения излома композитов Al- BNНЧШ с 1 и 5 масс.% BN показаны на Рисунок 48. Заметно, что зерна Al и слои BN демонстрируют сильное сцепление друг с другом. Видно, что BNНЧШ прочно связаны с металлической матрицей. Более того, зерна Al наблюдались без признаков локальной пластической деформации, которая обычно характеризуется своеобразной ячеистой структурой [156]. Это свидетельствует о том, что BNНЧШ действительно участвуют в процессе деформации и принимают большую часть деформации. Следует отметить, что ориентация BNНЧШ относительно приложенной нагрузки имеет важнейшее значение для их вклада в деформационное упрочнение. Если BNНЧШ ориентированы приблизительно перпендикулярно приложенной нагрузке (см. Рисунок 48а и б), они могут внести значительный вклад в прочность при растяжении. Хрупкое разрушение BNНЧШ подтверждает этот вывод (см. двойные стрелки на Рисунок 48а и б). Когда нагрузка прикладывается параллельно границе раздела Al/BN, ожидается зернограничное скольжение между BNНЧШ. Поскольку оба типа границ раздела в

композитах Al- BNНЧШ распределены случайным образом по отношению к приложенной нагрузке, ожидается, что прочность и пластичность могут быть улучшены.

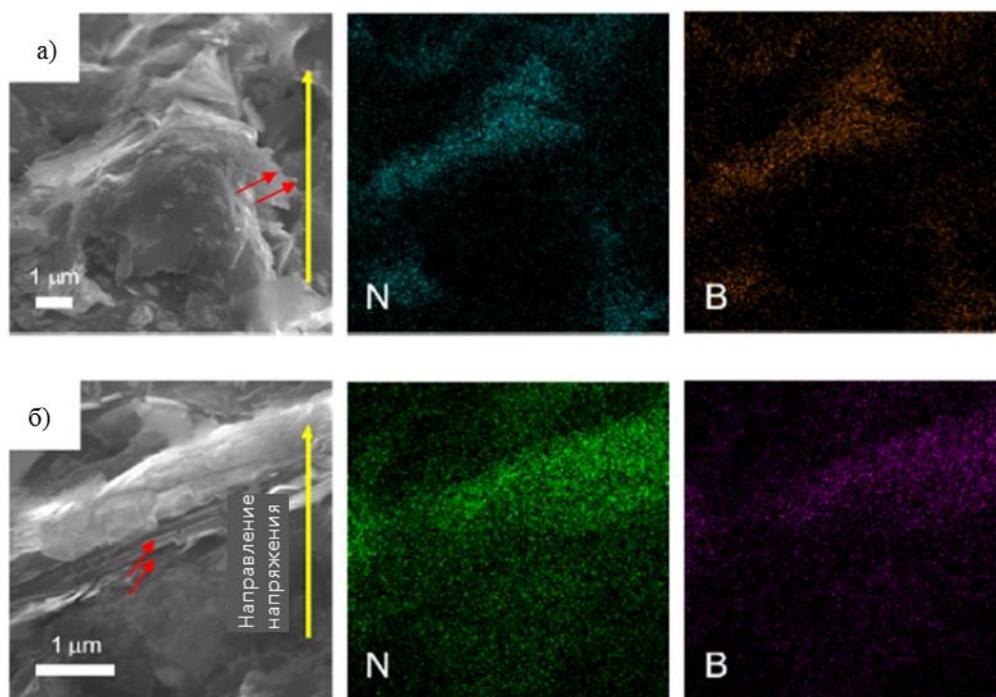


Рисунок 48 - РЭМ-изображения поверхностей разрушения композитов Al- BNНЧШ с 1 (а) и 5 масс.% фазы BN (б) и соответствующие ЭДРС карты распределения азота и бора.

Чтобы лучше понять вклад фазы BNНЧШ в прочность материала, образец с 1 масс.% фазы BNНЧШ был детально проанализирован с помощью ПЭМ высокого разрешения. На Рисунок 49 показана структура композита Al- BNНЧШ, полученного с помощью ИПС, вблизи области разрушения после испытания на растяжение при комнатной температуре. Отличительной особенностью образца является структурное подтверждение BNНЧШ при растяжении. Изображение на Рисунок 49а показывает BNНЧШ, которые оказываются сильно деформированными. Одна из наночешуек (показана двойной стрелкой) была изогнута, но базовые плоскости не нарушены. Другие нанопластины BN изогнуты и частично разрушены в двух местах (показаны одинарными стрелками), что связано с разнонаправленной локальной нагрузкой. Эти результаты показывают, что структура материала была сильно нагружена во время испытания на растяжение и наночешуйки BN приняли на себя большую часть нагрузки. Интересным наблюдением является то, что граница раздела Al/BN была достаточно прочной, чтобы выдержать приложенную нагрузку, так как не наблюдалось расслаивания или отслоения (Рисунок 49б). Таким образом, BNНЧШ, расположенные между зернами Al, скрепили всю структуру, что согласуется с экспериментально наблюдаемым резким увеличением прочности Al- BNНЧШ.

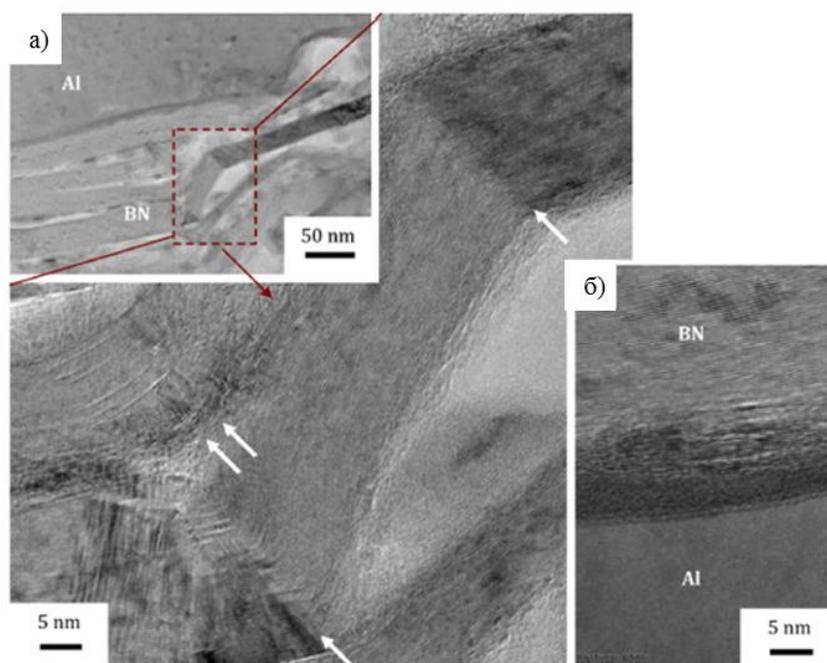


Рисунок 49 - ПЭМ-изображения композита Al-1% BNЧ после испытания на растяжение

#### 4.5 Выводы по главе

Наночешуйки BN (BNЧШ), полученные методом шарового размола в жидкости из коммерческих частиц *h*-BN размером 7–15 мкм, были использованы для синтеза ММК Al-BNЧШ с 1, 5 и 10 масс.% фазы BN с применением метода искрового плазменного спекания. Для определения эффективных параметров процесса шарового размола (т.е. для обеспечения высокого выхода BNЧШ требуемого размера и морфологии при минимальной длительности обработки), были исследованы следующие параметры: длительность размола (20 - 240 мин), обрабатывающая среда (Ar, изопропанол, этиленгликоль), весовое соотношение среды и порошка BN (1:1 и 2:1), размер и соотношение шаров (использовалась смесь шаров диаметром 5, 7 и 9 мм в равном соотношении или шары определенного диаметра (5, 7 или 9 мм)). Результаты показали, что метод шарового размола был эффективным уже с временем размола 20 минут и с выходом однородных и недеформированных BNЧШ с размером 300×600 нм и толщиной около 20–50 нм. Некоторые BNЧШ содержали наночастицы FeO<sub>x</sub> как побочный продукт процесса шарового размола. Методом импульсного плазменного спекания получены композиционные материалы, упрочненные наночешуйками *h*-BN. Полученные композиты состояли из зерен Al, разделенных слоями *h*-BN толщиной от 20 нм до 1–2 мкм. Внутри этих слоев отдельные пластины *h*-BN толщиной 5–10 нм и длиной до 200 нм были, в основном, ориентированы параллельно границам зерен Al.

Максимальная прочность на разрыв 152 МПа была достигнута для образца с 1 масс.% BNЧШ, что соответствует увеличению на 69% по сравнению с необработанным Al. Детальные

структурные исследования поверхностей разрушения подтвердили, что (i) ВНЧШ были сильно деформированы и, следовательно, активно участвовали в процессе деформации, (ii) приняли на себя большую часть нагрузки при растяжении, и (iii) граница раздела Al/BN была достаточно прочной, чтобы выдержать приложенную нагрузку. Настоящие и ранее полученные теоретические результаты ясно показывают, что ВНЧШ являются перспективными наполнителями для улучшения механических свойств алюминия.

## ГЛАВА 5. ПОЛУЧЕНИЕ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ (НАНО-АІ / НАНО-ВN)

Применение оксидных, нитридных, карбидных и боридных наночастиц (НЧ) в металломатричных композитах (ММК) на основе АІ является перспективным методом для ограничения движения дислокаций и, тем самым, повышения прочности материала за счет дисперсного упрочнения.

Целью данного исследования является получение композитов нано-АІ/нано h-BN с высокой прочностью с помощью комбинации шарового размола (ВЭШР) и искрового плазменного спекания (ИПС) с использованием порошков нано-АІ и нано-ВN. Ожидается, что сочетание двух типов нанопорошков обеспечит однородное распределение упрочняющих фаз и увеличит химическое взаимодействие между АІ и ВN на стадиях ВЭШР и ИПС за счет увеличения контактной площади поверхности.

Полученные материалы АІ/h-BN описываются с точки зрения их прочности на растяжение и сжатие при 25, 300 и 500 °С. На основе анализа фазовых превращений в системе АІ/h-BN при температуре на 30 °С ниже температуры плавления АІ рассматривается оптимальное сочетание высокой прочности и пластичности.

Эта глава разделена на три части, в первой анализируется микроструктура и фазы смесей и композита, в то время как вторая часть посвящена механическим свойствам композита, и, наконец, в третьей части изучаются механизмы упрочнения в композите.

### 5.1 Микроструктура и фазовый анализ

#### 5.1.1 Микроструктура смеси, полученной методом шарового размола.

На Рисунок 50в показано РЭМ изображение порошковой смеси АІ-2%ВN после ВЭШР. Частицы имеют сферическую форму и различаются по размеру от 40 до 400 нм. Сравнение с исходным размером частиц АІ (Рисунок 50а) (содержащий микроразмерные частицы АІ (Рисунок 50б)) показывает, что агломерации частиц АІ почти не происходит, а ВN равномерно распределяется по поверхности частиц (Рисунок 50г,д).

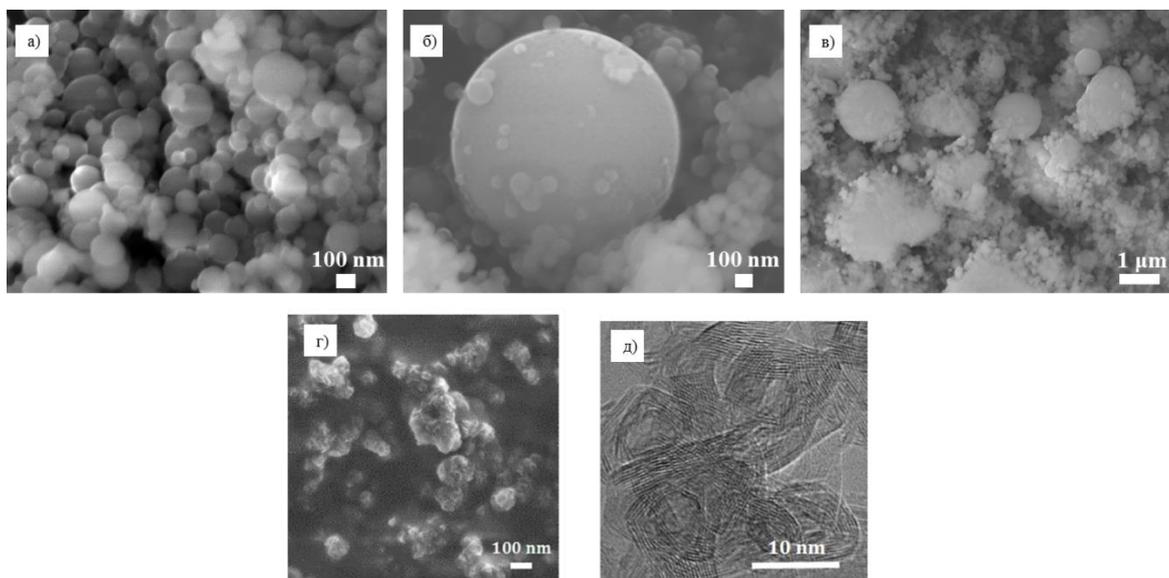


Рисунок 50 - РЭМ-изображения исходного Al (а), микрочастиц в nano Al (б), смеси Al-2%BN после ВЭШР (в), наночастиц h-BN (г) и ПЭМ изображение исходных наночастиц h-BN (д).

### 5.1.2 Микроструктура композитов

Характерные микроструктуры композитов Al-2%BN и Al-4%BN показаны на Рисунок 51. Различают две характерные зоны: около сферические области, свободные от выделений, и области с двухфазной структурой. Упрочняющие частицы на РЭМ изображении более светлые и имеют размер от 50 до 100 нм. Предположительно, области без включений образовались из крупных частиц Al, которые не смешивались с наночастицами h-BN.

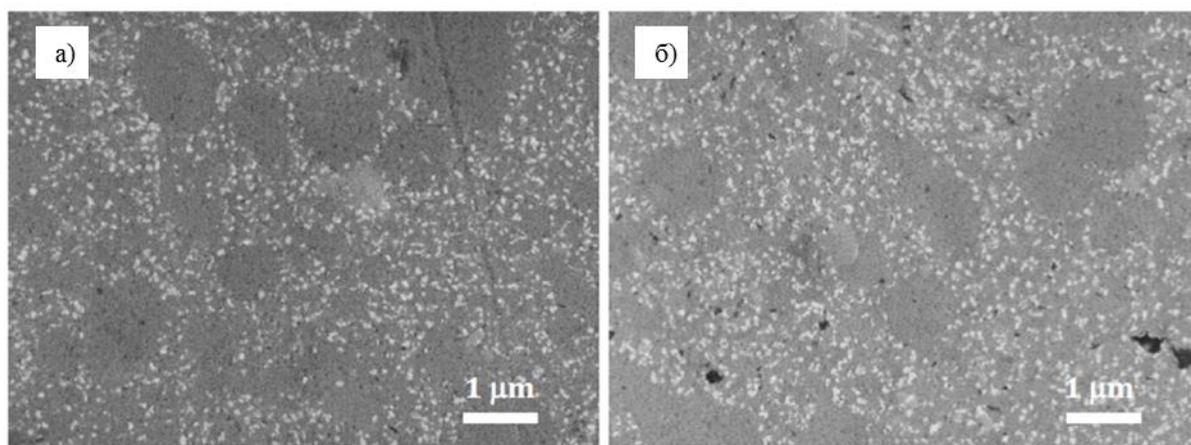


Рисунок 51 - РЭМ изображения композитов Al-2%BN (а) и Al-4%BN (б).

### 5.1.3 РФА смесей и композитов

На Рисунок 52а показаны рентгенограммы композитов Al/h-BN с 2, 3 и 10 масс.% h-BN и образцов сравнения: Al, ВЭШР Al и h-BN. Пики фазы h-BN появляются на рентгенограмме только в образце с максимальным содержанием добавки нитрида бора, других упрочняющих фаз не обнаружено. Для более детального изучения структуры композитов материалы были охарактеризованы методом ПЭМ. На Рисунок 52б показаны изображения областей с тонкой структурой. Видно формирование мелкозернистой микроструктуры с зернами Al размером в диапазоне от 120 до 450 нм, окруженными включениями. Характерные формы наночастиц и соответствующие карты элементов ЭДРС (не показаны) указывают на образование включений AlN и Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. AlN присутствует в виде нанопластинок толщиной 15–85 нм, а Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> формируется в виде сферических наночастиц диаметром около 50–70 нм. Кроме того, по границам зерен Al наблюдаются включения h-BN размером в несколько нм (Рисунок 52г).

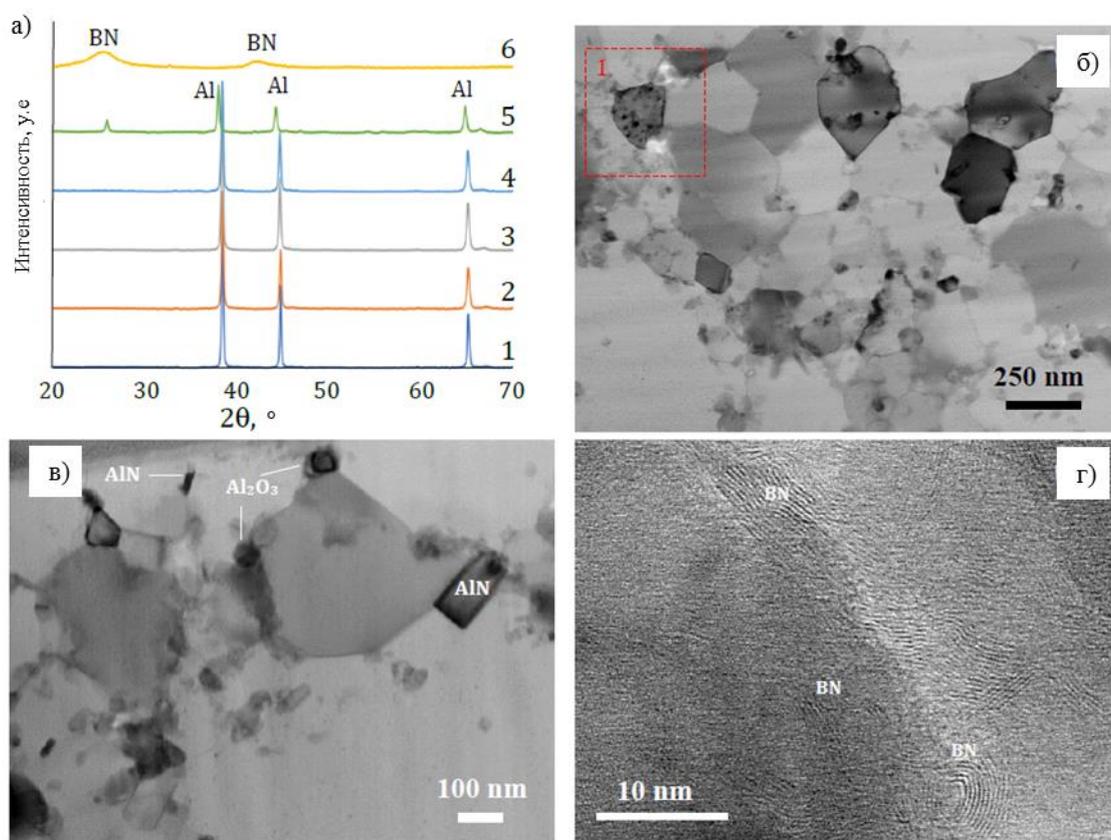


Рисунок 52 - Дифрактограммы материалов ИПС и нанопорошка h-BN (а). Al (1), Al после ВЭШР (2), Al-2%BN (3), Al-3%BN (4), Al-10%BN (5) и h-BN (6). ПЭМ (б,в) и ПЭМ высокого разрешения (г) изображения композита Al-2%BN.

#### 5.1.4 ПЭМ/ПРЭМ исследования композитов

Для изучения структурных изменений в композите Al/BN, материал Al-2%BN был детально исследован с помощью ПЭМ-ЭДРС (Рисунок 53). На Рисунок 53а видно, что границы зерна Al частично прореагировали с нанохлопьями h-BN. Элементные карты ЭДРС показывают образование включений  $Al_2O_3$  и  $AlN(O)$  по границам зерен Al, и также наблюдаются наночастицы h-BN.

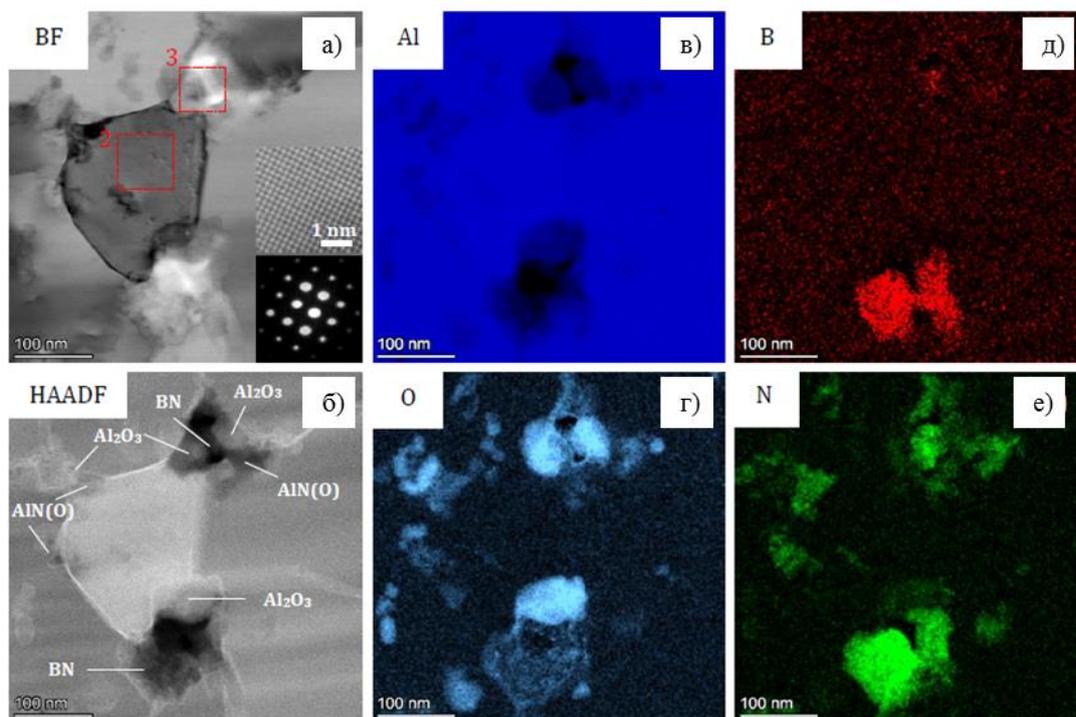


Рисунок 53 - Изображения ВФ ПРЭМ (а) и HAADF (б) с соответствующими картами элементов. Вставки на рисунке (а) показывают изображение ПРЭМ высокого разрешения и дифракционную картину, полученные с зерна Al (область 2). ПЭМ-изображение высокого разрешения области 3 показано на б.

#### 5.2 Физические и механические свойства композитов

##### 5.2.1 Плотность

Значения плотности материалов Al и Al/h-BN показаны на Рисунок 54. При добавлении h-BN плотность композита уменьшается до  $2,61 \text{ г/см}^3$  при 5 масс.%BN (снижение на 1,9% по сравнению с Al). При 10 масс.%BN плотность резко снижается до  $2,54 \text{ г/см}^3$ .

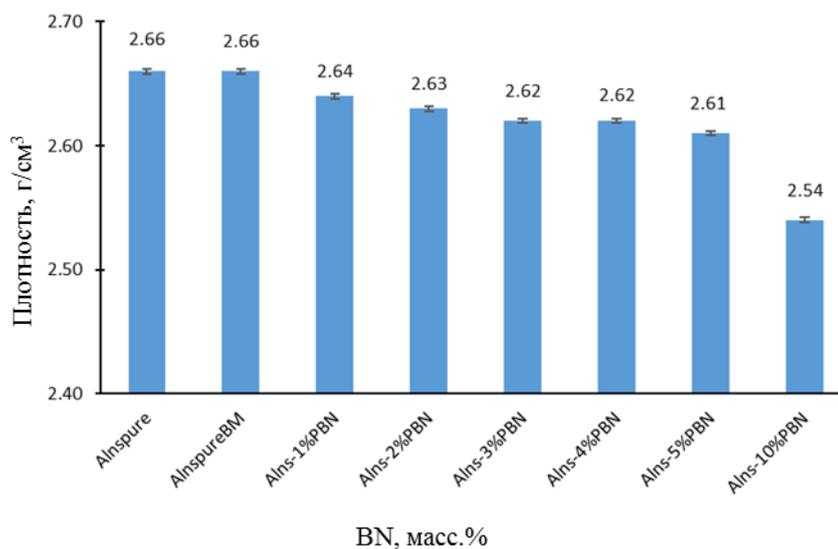


Рисунок 54 - Плотность композитов Al и Al-BN: Al, Al ВЭШР, Al-1%BN, Al-2%BN, Al-3%BN, Al-4%BN, Al-5%BN, Al-10%BN.

### 5.2.2 Твердость

Твердость композитов Al/h-BN постепенно увеличивается от 108 HV<sub>3</sub> (1 масс.%BN) до 148 HV<sub>3</sub> (10 масс.% BN) с увеличением количества нитрида бора, что на 68% выше, чем у чистого ВЭШР Al (Рисунок 55). Также можно отметить, что с ростом содержания BN возрастает ошибку измерения твердости.

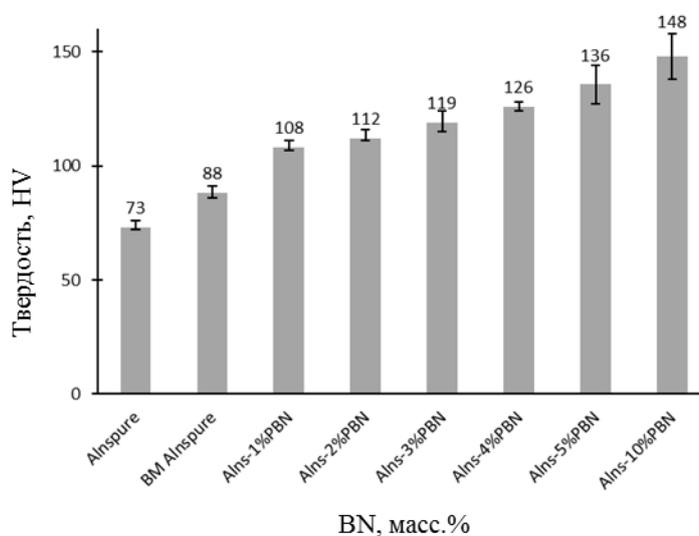


Рисунок 55 - Твердость композитов Al и Al-BN: Al, Al ВЭШР, Al-1%BN, Al-2%BN, Al-3%BN, Al-4%BN, Al-5%BN, Al-10%BN.

### 5.2.3 Прочность при растяжении

Кривые напряжение-деформация при растяжении материалов Al и Al/h-BN при 25, 300 и 500 °C показаны на Рисунок 56. Соответствующие значения  $\sigma_p$  показаны на Рисунок 56г. При комнатной температуре  $\sigma_p$  ВЭШР Al составляет 222 МПа. Максимальная прочность на разрыв 405 МПа наблюдается для композита Al-2%BN. Важно отметить, что увеличение прочности на 82% достигается при высокой пластичности; удлинение снижается незначительно с 17 до 15,5%. При дальнейшем увеличении содержания h-BN прочность при растяжении постепенно снижается до 376 (3%), 338 (4%) и 296 МПа (5%). При содержании h-BN 10% по массе прочность композита резко снижается.

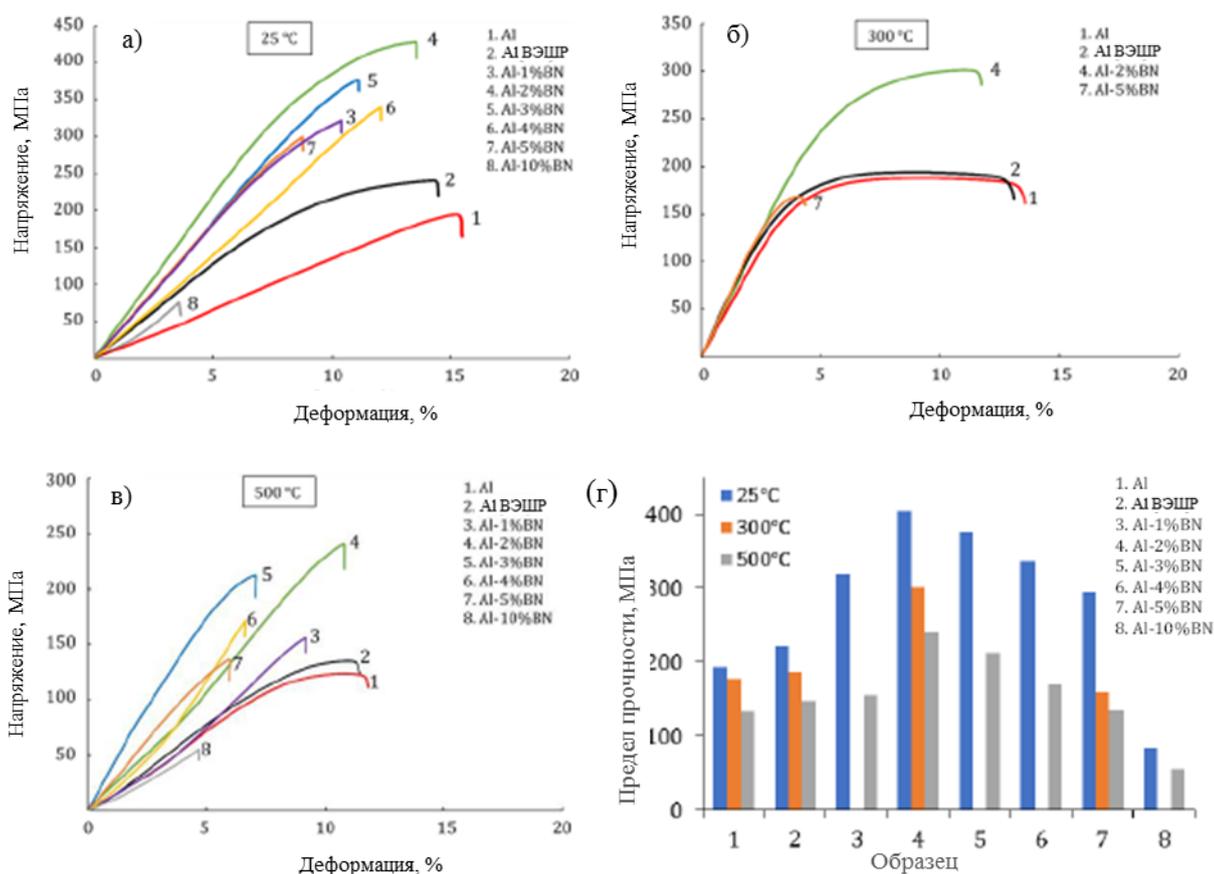


Рисунок 56 - Кривые напряжение-деформация при растяжении материалов Al и Al-BN при 25 (а), 300 (б) и 500 °C (в); зависимость предела прочности на разрыв от концентрации нано h-BN при разных температурах (г).

Только композиты Al/h-BN с 2 и 5 масс.% h-BN были испытаны при 300 °C. Значительное увеличение прочности до 300 МПа наблюдается для материала Al-2%BN по сравнению с алюминием (178 МПа) при сохранении высокого удлинения (> 12%). Значительное увеличение

прочности композитов на основе Al, легированных h-BN, сохраняется даже при более высокой температуре 500 °С. В то время как материал Al имеет прочность на растяжение 147 МПа после ВЭШР, добавление 2 масс.% h-BN приводит к увеличению прочности до 240 МПа при удлинении 11% (как для Al).

### 5.2.4 Прочность при сжатии

Результаты определения прочности при сжатии представлены на Рисунок 57.

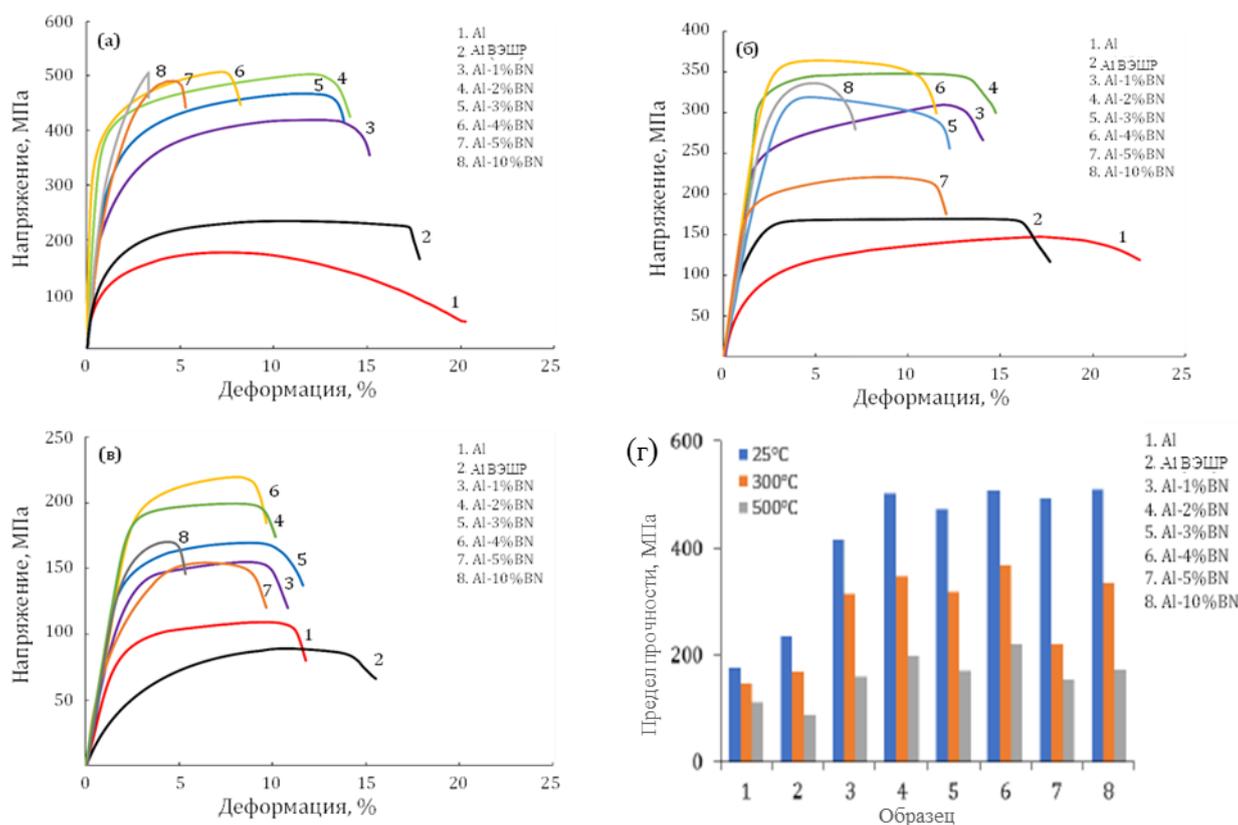


Рисунок 57 - Кривые напряжение-деформация при сжатии материалов Al и Al-BN при 25 (а), 300 (б) и 500 °С (в); зависимость предела прочности на сжатие от концентрации нано h-BN при разных температурах (г).

При комнатной температуре значение  $\sigma_{сж}$  для Al составляет 176 МПа. Образец Al, подвергнутый ударному воздействию ВЭШР, имеет прочность на сжатие 234 МПа. Стоит обратить внимание, что значение  $\sigma_{сж}$  достигается при удлинении около 10%. При увеличении деформации на 10 и 17.2 % образец демонстрирует пластическое течение без увеличения напряжения. Прочность при сжатии композита Al-2%BN увеличивается до 502 МПа (увеличение в 2,1 раза) в диапазоне деформационного упрочнения до 12.6% деформации. Материалы Al-1%BN и Al-3%BN также демонстрируют высокие механические свойства при комнатной температуре; значения  $\sigma_{сж}$  составляют 416 и 473 МПа, соответственно, при 12.9-13.6%

деформации. При температуре 300 °С прочность на сжатие увеличивается с 167 МПа (ВЭШР Al) до 346 МПа (Al-2%BN) и 358 МПа (Al-4%BN). Образцы демонстрируют широкую зону пластической текучести до образования шейки. Пластичность материалов с высоким содержанием h-BN (5 и 10 масс.%) значительно снижается. Разница в значениях  $\sigma_{сж}$  между материалами, легированными h-BN и без h-BN, становится более очевидной при 500 °С. По сравнению с ВЭШР Al прочность увеличилась в 3,3 раза (Al-2%BN) и 3,9 раза (Al-4%BN). Важно отметить, что высокие значения  $\sigma_{сж}$  достигаются при высокой пластичности 7-8.1%, сравнимой с материалами из чистого Al.

### 5.2.5 Микроструктура излома

На Рисунок 58 показаны изображения поперечного сечения материалов Al и Al/h-BN после испытания на растяжение при 25 и 500 °С.

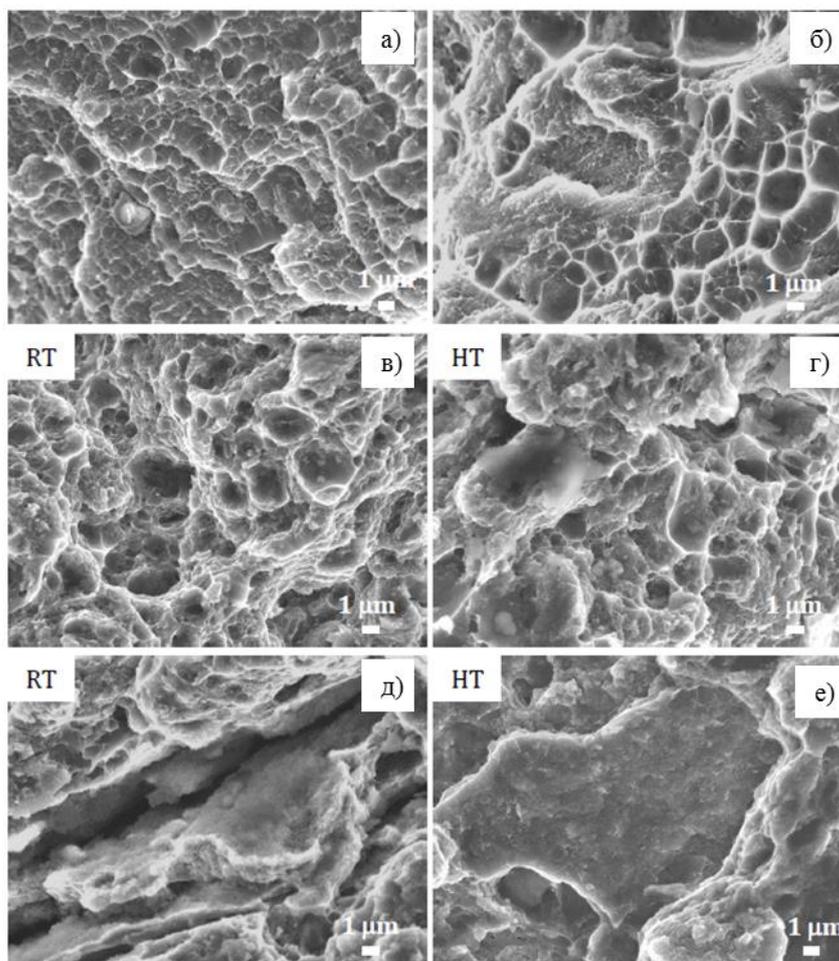


Рисунок 58 - РЭМ-изображения излома материалов Al и Al-BN после испытаний на растяжение при 25 °С (а-в, г) и 500 °С (г, е). Al (а), Al ВЭШР ЭР (б), Al-2%BN (в,г), Al-5%BN (д,е).

Образец Al состоит из сети тонких ячеек, образовавшихся в результате распада дислокаций в микропустотах внутри металлической матрицы. Такая микроструктура указывает на локальную пластическую деформацию, связанную с разрушением материала по границам зерен металла. Аналогичная ячеистая структура наблюдается в материале ВЭШР ЭР Al, хотя излом менее однородный. Кривая деформационного напряжения композита Al-2%BN, полученная при 25 °С, показывает характерные стадии вязкого материала: начальная линейная часть и расширенная зона деформационного упрочнения, за которой следует разрушение материала (Рисунок 56а). На поверхности излома видна морфология с надрезом и бимодальным распределением размеров ячеек. Наблюдаются крупные ячейки размером около 1,5–3,5 мкм и сеть более мелких ячеек размером 0,2–0,7 мкм (Рисунок 58в). Этот тип разрушения хорошо согласуется с бимодальной структурой, наблюдаемой на Рисунок 51и Рисунок 52б,в . Важно отметить, что излом материала Al-2%BN более развита по сравнению с образцом Al из-за большей деформации образца в направлении приложенной нагрузки. В результате образуются более глубокие углубления, что свидетельствует о большем деформационном упрочнении.

Излом композита Al-2%BN после испытания на растяжение при 500 °С показывает наличие плоских участков, чередующихся с ячеистой структурой, что указывает на сочетание вязкого и хрупкого разрушения. Однако форма кривой деформации-напряжения указывает на то, что основным механизмом разрушения является хрупкое разрушение. Материал Al-2%BN демонстрирует хрупкое разрушение как при 25, так и при 500 °С, что хорошо согласуется с кривыми деформационного напряжения на Рисунок 56.

### 5.2.6 Сравнение механических свойств с литературными данными

В Таблица 13 сравниваются механические свойства композитов на основе Al, упрочненных различными наноструктурами BN.

Таблица 13 - Механические свойства композитов Al/h-BN

Al	BN	Морфология BN	Метод перемешивание	Процесс уплотнения	Твердость, HV	σ <sub>p</sub> , МПа		σ <sub>сж</sub> , МПа		Ссылки
						T <sub>K</sub>	T <sub>B</sub> , 500 °C	T <sub>K</sub>	T <sub>B</sub> , 500 °C	
≅	2	Нанотрубки	УЗ	Спекание + прокатка + отжиг	183	150	-	-	-	[157]

	3	Нанотрубки	Перемешивание	Горячее прессование кручения	13,2 (HV0.2)	340	-	-	-	[103]
	5	Нанотрубки	УЗ	ИПС	51,5		-	216	-	[107]
	5	Нанотрубки	УЗ + магнитный перемешивание	НРТ + отжиг (450 °С)	117	420	-	-	-	[75]
	1	Наночастицы	УЗ + ВЭШР	Уплотнение + спекание	50	168	-	-	-	[158]
	1.5	Наночастицы	ВЭШР	Микроволновое спекание	9,5GPa (Нанотвердость)	158	-	391	-	[159]
				+ горячая экструзия	88					
	4	Наночастицы	ВЭШР	Горячая экструзия	113	333	-	-	-	[117]
	4.5	Наночастицы	УЗ	ИПС	-	150	119 (300 °С)	-	-	[60]
	7	Наночастицы	ВЭШР	ИПС	123	385	126			[83]
1	наночешуйки	ВЭШР	ИПС	-	152	-	-	-	[160]	
Нано	2	Наночастицы	ВЭШР	ИПС	112	405	240	502	281	This work
	4				126	339	171	507	335	

В большинстве исследований изучалась только прочность на растяжение, а данные по прочности на сжатие и высокотемпературным свойствам очень ограничены. Композит Al-2%BN имеет максимальную прочность на растяжение при комнатной температуре ( $T_K$ ) 405 МПа. Значение  $\sigma_p$  420 МПа было получено для материала на основе Al, упрочненного 5 масс.% BNHT полученного методом кручения под высоким давлением [75]. Важно отметить, что по сравнению с этой работой, высокая прочность при растяжении композита Al-2% BNN получена при меньшем (в 2,5 раза) содержании добавки h-BN и значительно большей пластичности (15,5% против 2% [75]). Значения  $\sigma_p$  301 и 240 МПа при 300 и 500 °С, соответственно, свидетельствуют о том, что композит Al-2%BN является перспективным материалом для применения при повышенных температурах.

Имеющиеся литературные данные показывают, что достижение высокой прочности и удлинения при разрыве ( $\epsilon$ ) одновременно все еще остается сложной задачей. В качестве примера можно привести композиты Al/ZrN и Al/AlN, в которых увеличение предела прочности при растяжении  $T_K$  (Al/ZrN) и предела прочности при сжатии (Al/AlN) сопровождается значительным снижением пластичности: 204 МПа ( $\epsilon = 21,5\%$ ), 273 МПа ( $\epsilon = 10,7\%$ ) и 362 МПа ( $\epsilon = 5,1\%$ ) для Al/ZrN [161] и 332 МПа ( $\epsilon = 7,7\%$ ), 460 МПа ( $\epsilon = 2,9\%$ ), 560 МПа ( $\epsilon = 1,5\%$ ) и 781 МПа ( $\epsilon = 0,3\%$ ) для Al/AlN [162]. Высокая прочность при растяжении композитов Al/BN часто достигается за счет снижения пластичности: Al (104 МПа,  $\epsilon = 26\%$ ), Al-1%BN (297 МПа,  $\epsilon = 8\%$ ), Al-2%BN (330

МПа, = 6%), Al-4%BN (333 МПа, = 1,3%) [117]. Высокая прочность при низком напряжении существенно ограничивает применение материалов.

Добавление наночастиц не всегда приводит к упрочняющему эффекту. Например, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-НЧ различной формы не оказывали влияния на предельную прочность и удлинение композитов на основе Al [163]. Композиты Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Al с улучшенным сочетанием прочности и пластичности были получены методом порошковой металлургии в виде чешуек [164]. Несмотря на то, что материалы показали высокое удлинение 14,8%, значение  $\sigma_b$  было в 1,8 раза ниже (230 против 410 МПа) по сравнению с композитом Al-2%BN. Композит Al-2%BN также превосходил композиты Al/AlN, полученные промышленным способом: комбинацией смешивания порошков, изостатического холодного прессования, газового азотирования и прямой горячей экструзии,  $\sigma_p$  (без термообработки образцов) которых составляли 323-402 МПа и 2-4,7%, соответственно [165]. Для композитов (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+ZrB<sub>2</sub>+AlN)/Al было получено значение  $\sigma_p$  540 МПа при T<sub>к</sub>, но при весьма низкой деформации 1,2 % [166]. В композитах Al-7,7 % AlN-5 % Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, упрочненных наноAlN и субмикронными частицами Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, было достигнуто хорошее сочетание прочности и пластичности (365 МПа, = 13,5 %) [167], но о механических свойствах при высоких температурах не сообщалось.

Что касается прочности на сжатие, следует отметить, что добавление всего 2 масс.% h-BN к Al приводит к прочности на сжатие 500 МПа при 18%. Более высокое значение  $\sigma_p$  650 МПа было получено для композитов Al/AlN с высокой долей фазы AlN (30 масс.%), хотя и при значительно более низком содержании ~ 9 % [168].

По сочетанию механических свойств (прочность на растяжение и сжатие) при комнатной и повышенной температурах материалы Al/h-BN превосходят многие другие композиты на основе Al. Известно, что сплавы Al разупрочняются при повышенных температурах. Например, прочность при растяжении композитов на основе Al, упрочненных Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, снизилась с 350 МПа до 100 МПа (200 °C) [169] и с 210 МПа (220 °C) до 50 МПа (400 °C) [170]. Значение  $\sigma_p$  сплава Al-4Cu с добавлением 10% ZrN снизилось с 362 МПа (25 °C) до 70 МПа (350 °C) [161]. Композиты (4TiC<sub>x</sub>+5AlN)/Al показали значения  $\sigma_p$  350 МПа (25 °C) и 187 МПа (350 °C) при добавлении около 7 и 2%, соответственно [171]. При 350 °C прочность при растяжении композитов (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+ZrB<sub>2</sub>+AlN)/Al значительно снизилась до 200 МПа по сравнению с 300 МПа (300 °C) и 235 (500 °C) для композита Al-2%BN [166].

### 5.3 Механизмы упрочнения

В настоящем исследовании ИПС проводили при температуре 630 °C. Согласно анализу дифференциальной сканирующей калориметрии, взаимодействие Al-BN происходит при

температуре около 525 °С [83]. В то же время высокотемпературная плазма может генерироваться электрическим разрядом между наночастицами, что приводит к значительному повышению локальной температуры [70]. Al может реагировать с BN с образованием AlN на границах зерен Al, в соответствии с реакцией.



Из-за более низкого миграционного барьера атом бора легче диффундирует в матрицу Al, чем азот [172]. Согласно данным ЭДРС, нанохлопья h-BN<sub>x</sub>O<sub>y</sub> содержат ~10 ат. % кислорода, поэтому реакция (1) может быть записана следующим образом



Эта химическая реакция обеспечивает источник оксида бора. Из-за низкой температуры плавления, равной 450 °С, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> может легко испаряться и реагировать с AlN:



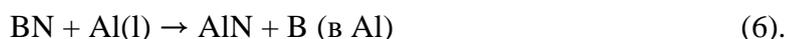
Возможно также, что тонкий слой оксида алюминия, покрывающий зерна Al, реагирует с B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> с образованием бората алюминия:



Эта реакция происходит при температуре около 800 °С [173] При температуре выше 1550 °С 2Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> может реагировать с AlN по следующей реакции:



Выше температуры плавления Al, Al(l) может реагировать с BN с образованием AlN:



Эта реакция наблюдалась при температуре 1100 °С [137] и во время 3D-печати порошковых смесей Al+h-BN [174]

Таким образом, композиты Al/h-BN одновременно упрочняются тремя типами наночастиц: Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, AlN(O) и h-BN, расположенными преимущественно по границам зерен Al.

Повышение прочности, как правило, происходит за счет снижения пластичности. Высокую прочность и удлинение при разрушении композитов Al/h-BN объясняют образованием гетерогенной микроструктуры, состоящей из зерен чистого Al, окруженных металломатричным композитом с мелкими зернами металла и керамическими упрочняющими нановключениями (Рисунок 59а и б). Зерна Al без упрочняющих добавок обеспечивают высокую пластичность, а высокая прочность обусловлена окружающим каркасом Al/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/AlN(O)/h-BN. Формирование такой двухступенчатой структуры связано с размером исходного нанопорошка Al. Взаимодействие наночастиц Al с h-BN приводит к образованию фаз Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и AlN(O), в то время как более крупные частицы Al образуют неупрочненные металлические зерна внутри композита.

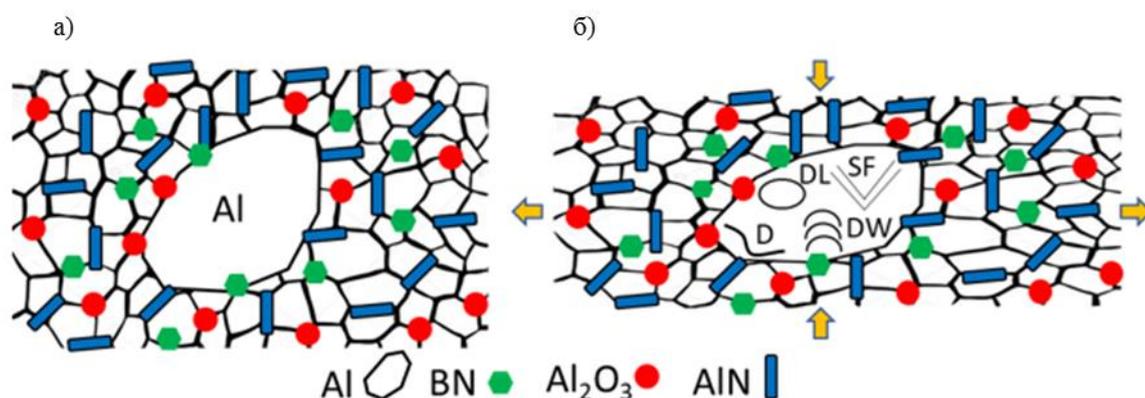


Рисунок 59 - Схема механизма упрочнения Al/h-BN при сохранении высокой пластичности (а,б). D - дислокация, DL - дислокационная петля, SF - дефект укладки, DW - дислокационная стенка.

Дислокационные структуры зерен Al после испытания на растяжение при  $T_K$  показаны на Рисунок 60 а-в. Наблюдаются одиночные дислокации (D), дислокационные стены (DW), дислокационные петли (DL) и дефекты упаковки (SF). В областях композита с малым размером зерна Al объемная доля интерфейсов высока, поэтому вероятность возникновения дислокаций возрастает. Зернограничные дефекты являются наиболее распространенными источниками дислокаций, а также ограничивают движение дислокаций. Резкое увеличение напряжения в композитах Al/h-BN можно объяснить значительным увеличением числа дислокаций и активацией второй системы скольжения при относительно низкой деформации.

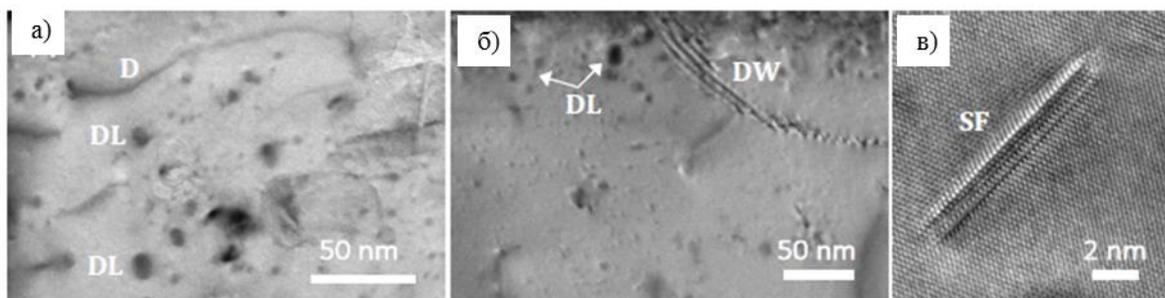


Рисунок 60 - ПЭМ-изображения nano-Al/nano-BN (а-в), отражающие дислокационную структуру в зернах Al после испытания на растяжение при комнатной температуре. D - дислокация, DL - дислокационная петля, SF - дефект укладки, DW - дислокационная стенка.

Упрочнение композитов зависит от многих параметров (степень измельчения зерна, эффект Холла-Петча, распределение и размер упрочняющих частиц - дисперсионное упрочнение (упрочнение по Оровану), упрочнение твердым раствором, прочность границы раздела металл-керамика - упрочнение при передаче нагрузки, упрочнение под напряжением из-за различных коэффициентов теплового расширения компонентов). Увеличение прочности может быть частично связано с упрочнением по методу Холла-Петча в упрочняющей части композитов Al/h-BN, где размер зерна Al значительно уменьшился. Большая часть усиленных НЧ расположена на границах зерен Al, что снижает их влияние на упрочнение за счет измельчения по Оровану. При высоких температурах реактивные наноструктуры h-BN(O) реагируют с Al с образованием нанофаз  $Al_2O_3$  и  $AlN(O)$  с прочной межфазной связью, обеспечивающей передачу большей нагрузки. Высокие энергии связи в 2-5 ГПа для интерфейса (111)Al//((0001)AlN) были получены в работе [156] Граница раздела Al/ $Al_2O_3$  является наиболее прочной по сравнению со многими другими границами раздела металл/ $Al_2O_3$  [175] и показывает наибольшую энергию связи для границы раздела с кислородом [176] Увеличение прочности при передаче нагрузки может быть связано с шероховатым интерфейсом, образующимся в ходе химических реакций [164]. Упрочняющие НЧ выдерживают высокие нагрузки при испытаниях на растяжение и сжатие. К тому же НЧ препятствуют распространению трещин по границам зерен и предотвращают вращение и скольжение зерен металла. На Рисунок 58в показано, что излом композита Al-2%BN содержит множество мелких углублений, которые свидетельствуют об усилении пластической деформации при увеличении нагрузки. Различные типы упрочняющих фаз могут быть полезны с точки зрения более однородной передачи нагрузки. Например, AlN обладает высокой термической стабильностью и теплопроводностью (210–285 Вт/мК), низким коэффициентом теплового расширения в диапазоне 20–400 °C (4,5 10<sup>-6</sup>/°C), высокой твердостью (12,6 ГПа) и прочностью на сжатие (2700 МПа) [165] В диапазоне 20-500 °C  $Al_2O_3$  показывают высокую прочность на сжатие (1600-3000 МПа) и твердость (8,5-15 ГПа), умеренную теплопроводность

(11-31 Вт/мК) и прочность на растяжение (267 МПа), низкий коэффициент теплового расширения 4,6-7. Из-за различных коэффициентов теплового расширения Al ( $23,6 \cdot 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ ) и упрочняющих фаз (AlN и  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), высокие остаточные напряжения, возникающие вокруг включений, могут способствовать повышению прочности материала при повышенных температурах [177]. Кроме того, из-за различия модулей упругости компонентов образуются геометрически необходимые дислокации, которые компенсируют деформационную несовместимость между металлической матрицей и керамическими наночастицами и способствуют повышению прочности материала [178].

Полученная двухуровневая структура, состоящая из зерен чистого Al и находящейся вокруг смеси фаз Al/AlN/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ /h-BN, имеет заметные преимущества перед композитами с равномерным распределением упрочняющей фазы по объему. Это особенно проявляется в высокой пластичности, которая ни в чем не уступает пластичности чистого алюминия. Еще одним важным преимуществом композитов Al/h-BN является их высокая прочность на растяжение и сжатие как при комнатной, так и при повышенной температуре. Это значительно расширяет область применения материалов Al/h-BN, так как их прочность при  $500^{\circ}\text{C}$  выше, чем у чистого алюминия при комнатной температуре.

#### 5.4 Выводы по главе

Нанокompозиты Al/h-BN (0, 1, 2, 3, 4, 5 и 10 масс.% h-BN). были получены комбинацией шарового размoла и искрового плазменного спекания.

Механические испытания показали, что твердость композитов Al/h-BN постепенно увеличивается от 108 HV3 (1 масс.%BN) до 148 HV3 (10 масс.%BN), что на 68% выше, чем у чистого ВЭШР Al.

Максимальная прочность при растяжении 405 МПа наблюдается для композита Al-2% BN. При температуре  $300^{\circ}\text{C}$  значительное увеличение прочности до 300 МПа наблюдается для материала Al-2%BN по сравнению с алюминием (178 МПа). Значительное увеличение прочности композитов на основе Al, легированных h-BN, сохраняется и при более высокой температуре  $500^{\circ}\text{C}$ . В то время как Al имеет прочность на растяжение 147 МПа после ВЭШР, добавление 2 масс.%h-BN приводит к увеличению прочности до 240 МПа. При комнатной температуре значение  $\sigma_{\text{сж}}$  для Al составляет 176 МПа. Прочность на сжатие образца Al, после ВЭШР, составляет 234 МПа. Прочность при сжатии композита Al-2%BN увеличивается до 502 МПа (увеличение в 2,1 раза). При температуре  $300^{\circ}\text{C}$  прочность на сжатие увеличивается с 167 МПа (ВЭШР Al) до 346 МПа (Al-2%BN). Разница в значениях  $\sigma_{\text{сж}}$  между материалами, легированными

h-BN и без h-BN, проявляется при 500 °С. По сравнению с ВЭШР Al прочность увеличилась в 3,3 раза (Al-2%BN) и 3,9 раза (Al-4%BN).

Исследование микроструктуры композитов показало формирование мелкозернистой микроструктуры с зёрнами Al в диапазоне от 120 до 450 нм, окруженными армирующими включениями. Элементные карты ЭДРС указывают на образование включений AlN и Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. AlN присутствует в виде нанопластинок, а Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - в виде сферических наночастиц. Кроме того, по границам зёрен Al наблюдаются включения частиц h-BN, не полностью прореагировавших с матрицей.

В зоне разрушения образца Al после испытания на растяжение наблюдается сеть мелких ячеек, образовавшихся в результате распада дислокаций в микропустотах в металлической матрице. Такая микроструктура указывает на локальную пластическую деформацию, сопровождающуюся разрушением материала по границам зёрен металла. Композит Al-2%BN, полученный при 25 °С, демонстрирует ямочную морфологию с бимодальным распределением ячеек по размерам. Образуются более глубокие дефекты, что указывает на более сильное упрочнение по сравнению с образцами Al. Излом композита Al-2%BN после испытания на растяжение при 500 °С показывает наличие плоских областей, чередующихся с ячеистой структурой, что указывает на сочетание вязкого и хрупкого разрушения. Однако форма кривой деформации-напряжения указывает на хрупкое разрушение как основной механизм разрушения.

Высокая прочность и относительное удлинение до разрушения композитов Al/h-BN объясняется образованием гетерогенной микроструктуры, состоящей из зёрен чистого Al, окруженных металломатричным композитным материалом с мелкими зёрнами металла и керамическими упрочняющими нановключениями. Зёрна Al без упрочняющих добавок обеспечивают высокую пластичность, а высокая прочность обеспечивается за счёт окружающего их металломатричного композиционного материала, Al/AlN/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/h-BN, с мелкими зёрнами металла и армирующими керамическими нановключениями. Все эти фазы могут способствовать нескольким механизмам упрочнения, таким как Холл-Петч, перенос высокой нагрузки и разница в модуле Юнга между компонентами.

Преимуществом композитов Al/h-BN является их высокая прочность на растяжение и сжатие как при комнатной, так и при повышенной температуре, что может сделать их полезными в области, требующей легких материалов, работающих в большом диапазоне температур.

## ГЛАВА 6 ПОДГОТОВЛЕНИЕ МАТРИЦ Al7 И Al2 ИМЕЮЩИХ СОСТАВ КАК СПЛАВЫ Al7075 И Al2014 И ПОЛУЧЕНИЕ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ (Al7 / МИКРО-BN) И (Al2 / МИКРО-BN)

Метод упрочнения BN может быть применен к сплавам Al, которые имеют более широкое практическое применение, чем чистый Al. В данной работе высокопрочные композиты на основе Al, упрочненные хлопьями h-BN (1, 3 и 5 масс.%), были впервые получены из порошковых смесей отдельных элементов с помощью комбинации ВЭШР и ИПС. Составы многокомпонентных матриц на основе Al были подобраны аналогично составу литых сплавов Al серий 2xxx и 7xxx, которые широко используются в аэрокосмической, автомобильной и спортивной промышленности.

Си является важным легирующим элементом в деформируемых сплавах Al серии 2xxx, которые легко поддаются термической обработке. Эти материалы обладают высокой прочностью при комнатной и повышенной температуре со значениями  $\sigma_p$  в диапазоне 186–428 МПа, однако их коррозионная стойкость недостаточно высока [179]. Напротив, Zn является важным легирующим элементом в сплавах Al серии 7xxx. Эти материалы легко поддаются термической обработке и механическому соединению. Они имеют высокие значения  $\sigma_p$  от 221 до 607 МПа [179]. Для достижения желаемого уровня механических свойств сплавы Al обычно подвергаются термической обработке или закалке. Поэтому значение  $\sigma_p$  зависит от типа последующей обработки. Применение сплавов Al в автомобильной и аэрокосмической промышленности предполагает их термическую стабильность при высоких температурах. При температурах выше 150 °C сплавы Al резко теряют прочность с увеличением температуры. Поэтому важной задачей является повышение их рабочих температур выше 250 °C [180].

В настоящей работе, в отличие от традиционного подхода, основанного на термообработке или деформационном упрочнении литых сплавов, механические свойства при комнатной и повышенной температуре улучшаются путем добавления частиц h-BN в качестве упрочняющей фазы в многокомпонентную порошковую смесь. Композиты серий Al2xxx (обозначается Al2) и Al7xxx (обозначается Al7) получали из смесей исходных порошков методом ВЭШР и последующей ИПС-обработки. До настоящего времени только 3-элементные композиты серии Al2xxx без дополнительных добавок были получены комбинацией шарового размола и ИПС [90].

Настоящая глава разделена на четыре части. В первой анализируется микроструктура и фазы в смесях, во второй части анализируется микроструктура и фазы в композитах, в третьей части рассматриваются механические свойства композитов. Наконец, четвертая часть посвящена механизмам упрочнения в полученных композитах.

## 6.1 Анализ микроструктуры исходных смесей после шарового размола

### 6.1.1 Оценка размера зерна с помощью оптического микроскопа

На Рисунок 61 показаны оптические изображения порошковых смесей. Образцы были получены формованием в акриловой смоле после обработки ВЭШР, полировкой и травлением. В образце без добавок BN размер частиц Al варьируется между 5 и 15 мкм. В отличие от сферической формы частиц Al в исходных порошковых смесях, частицы Al имеют неправильную форму после ВЭШР-обработки, что указывает на сильную деформацию. Учитывая, что исходный размер частиц порошка Al составлял 3–15 мкм (Рисунок 61а), можно предположить, что некоторые частицы сохранили свой размер, а другие могли агломерировать. В порошке, содержащем BN, частицы Al намного меньше, 3,5–6,6 мкм (Al2-3%BN) и 3,5–10 мкм (Al7-3%BN).

Полученные результаты показывают, что добавки BN не только предотвращают агломерацию частиц Al, но и способствуют образованию более мелких частиц Al. Интересным наблюдением является образование слоистой структуры, в которой зерна Al выстраиваются в определенном направлении (Рисунок 61г-д). Это указывает на скольжение зерен Al относительно друг друга под действием нагрузки и является дополнительным подтверждением того, что частицы BN выполняют функцию твердой смазки в процессе ВЭШР.

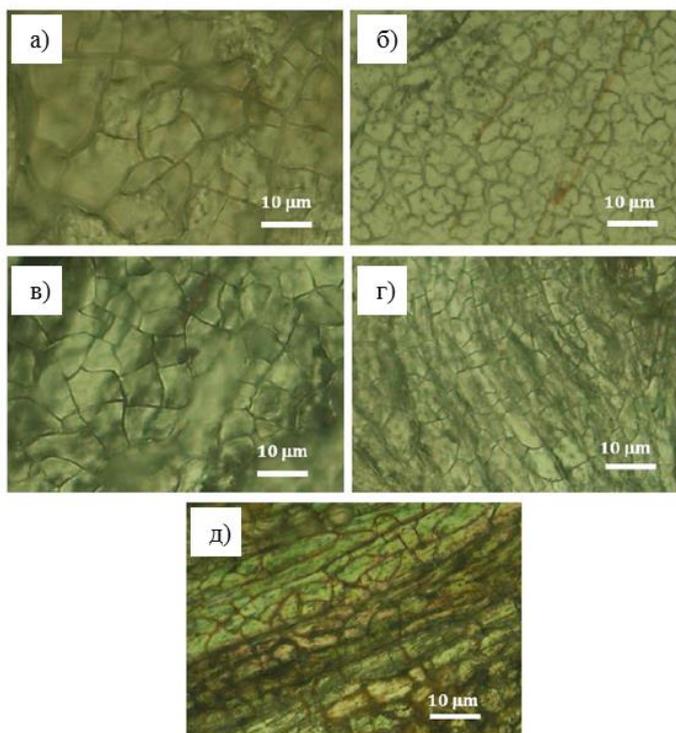


Рисунок 61 - Оптические изображения порошковых смесей Al2 (a), Al2-3%BN (b), Al7 (c) и Al7-3%BN (d,e) после обработки ВЭШР.

#### 6.1.2 РЭМ смесей после шарового размола

На Рисунок 62 показаны РЭМ-изображения исходных порошковых смесей Al2 и Al7 с добавлением и без добавления BN (3 масс.%) после ВЭШР-обработки. После добавления частиц BN агломераты частиц имеют чешуйчатую морфологию, что объясняется самосмазывающимися свойствами h-BN (Рисунок 62в и г).

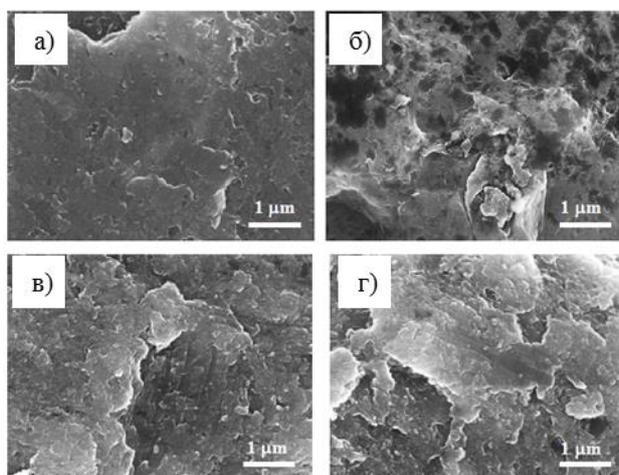


Рисунок 62 - РЭМ-изображения порошковых смесей Al7 (a), Al2 (б), Al7-3%BN (в) и Al2-3%BN (г).

#### 6.1.3 РФА смесей после шарового размола

На Рисунок 63 показаны рентгенограммы смесей Al2, Al7, Al2-3%BN и Al7-3%BN после шарового размола. Все наблюдаемые пики относятся к отдельным элементам, и никаких дополнительных соединений (из-за их химического взаимодействия во время ВЭШР) не наблюдается. В композитах Al2 основными элементами являются Al, Cu и Si, что хорошо согласуется с номинальным составом материала (Таблица 8). РФА образца A7 показывает присутствие Al, Cu, Zn и Mg. Следует отметить, что пики Mg стали слабее при добавлении фазы BN. Это свидетельствует о взаимодействии между Mg и BN или о растворении Mg в матрице Al.

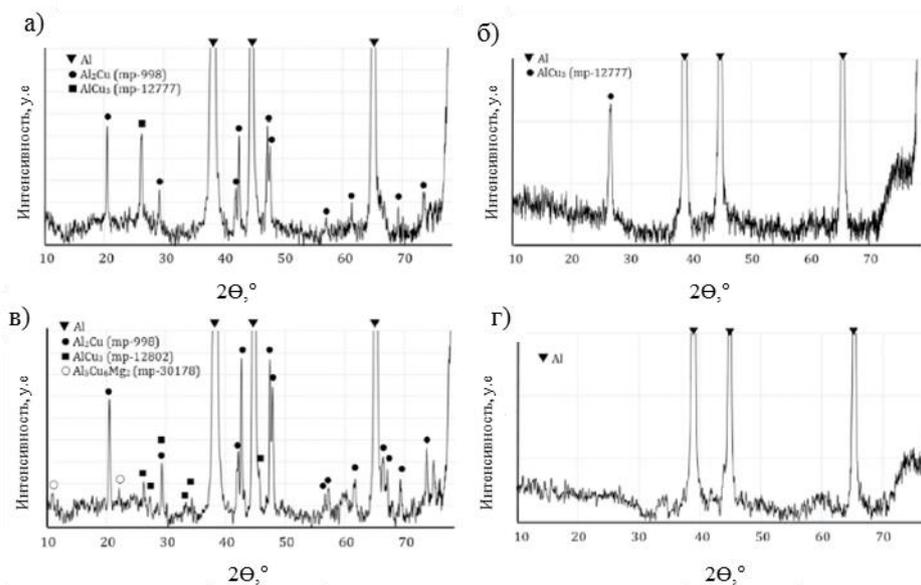


Рисунок 63 - Дифрактограммы смесей Al2 (а), Al2-3%BN (б), Al7 (в) и Al7-3%BN (г) после шарового размола.

## 6.2 Анализ микроструктуры спеченных композитов

### 6.2.1 Размер зерна композитов

Для определения размера зерна Al, композиты, полученные с помощью ИПС, были отшлифованы, протравлены и проанализированы под оптическим микроскопом. Полученные значения приведены в Таблица 14.

Таблица 14 - Средний размер зерна Al композитов

Композит	Al2	Al2-3%BN	Al7	Al7-3%BN
Размер частиц, $\mu\text{m}$	60	65	38	36

Учитывая, что средний размер частиц исходного порошка Al составлял 10 мкм, можно сделать вывод, что в композите одно зерно образовано несколькими частицами Al. Средний размер зерна Al в образцах Al7 и Al7-3%BN был почти в 2 раза меньше по сравнению с материалами Al2 и Al2-3%BN (Таблица 14). Образование фаз в многокомпонентных системах, таких, как композиты на основе Al серий 2xxx и 7xxx, является достаточно сложным процессом. Во время спекания могут образовываться различные интерметаллические фазы на основе Al-, Fe- и Cu. Кроме того, Mg может окисляться, а добавки BN могут реагировать с матрицей Al с образованием фаз AlN и AlB<sub>2</sub>.

## 6.2.2 РФА композитов

На рентгенограмме композита А12 виден металлический Al, а также тетрагональная  $Al_2Cu$  и кубическая  $AlCu_3$  фазы (Рисунок 64а). После добавления фазы BN наблюдается только кубическая фаза  $AlCu_3$  (Рисунок 64б). В композите А17 структура материала более сложная: присутствуют фазы  $Al_2Cu$  (тетрагональная),  $AlCu_3$  (орторомбическая) и  $Al_5Cu_6Mg_2$  (кубическая) (Рисунок 64в). В композите А17-3%BN, кроме трех основных пиков РФА от металлического Al, других четко выраженных пиков не наблюдалось (Рисунок 64г).

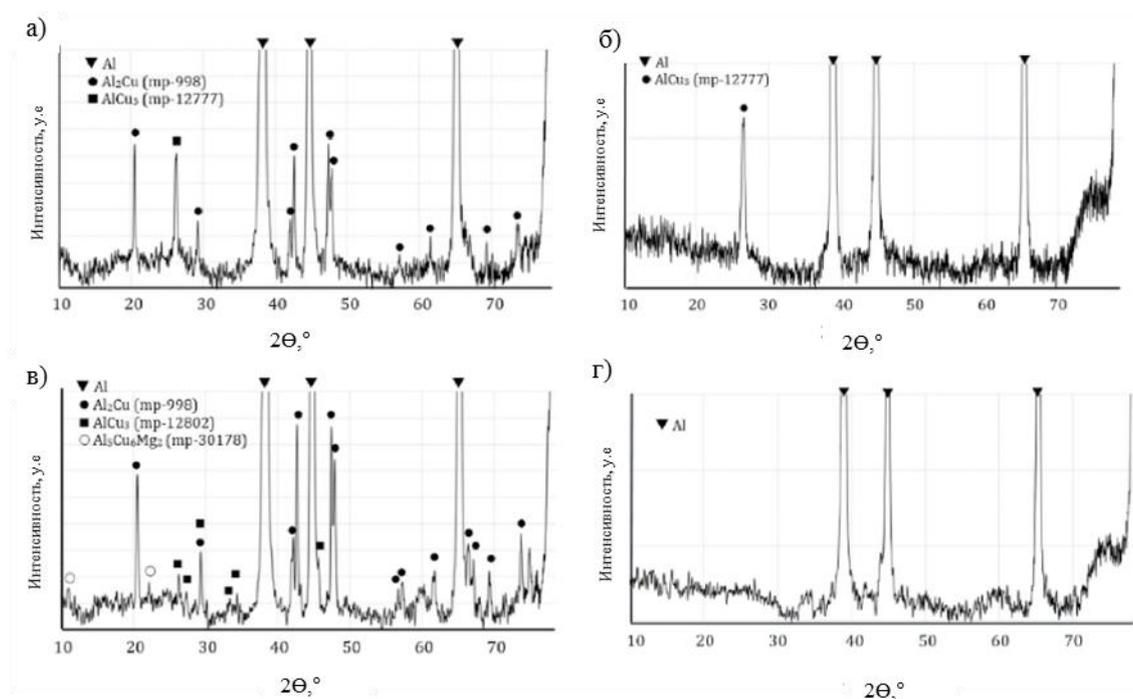


Рисунок 64 - Дифрактограммы композитов А12 (а), А12-3%BN (б), А17 (в) и А17-3%BN (г) после ИПС.

## 6.2.3 РЭМ и ЭДРС анализ композитов

РЭМ-изображения и соответствующие им элементные карты ЭДРС композита А12 показаны на Рисунок 65. Анализ ЭДРС показывает наличие сферических богатых медью (размером  $\sim 500$  нм) частиц, игольчатых или пластинчатых Cu-содержащих (длиной несколько мкм) частиц ( $AlCu_3$  и  $Al_2Cu$  по данным РФА) и включений оксида Mg, расположенных, в основном, по границам зерен Al. Металлическая матрица на основе Al содержит элементы Cu, Mg, Mn, Si и Fe, что указывает на образование твердого раствора Al (Mg, Si, Mn, Fe, Cu).

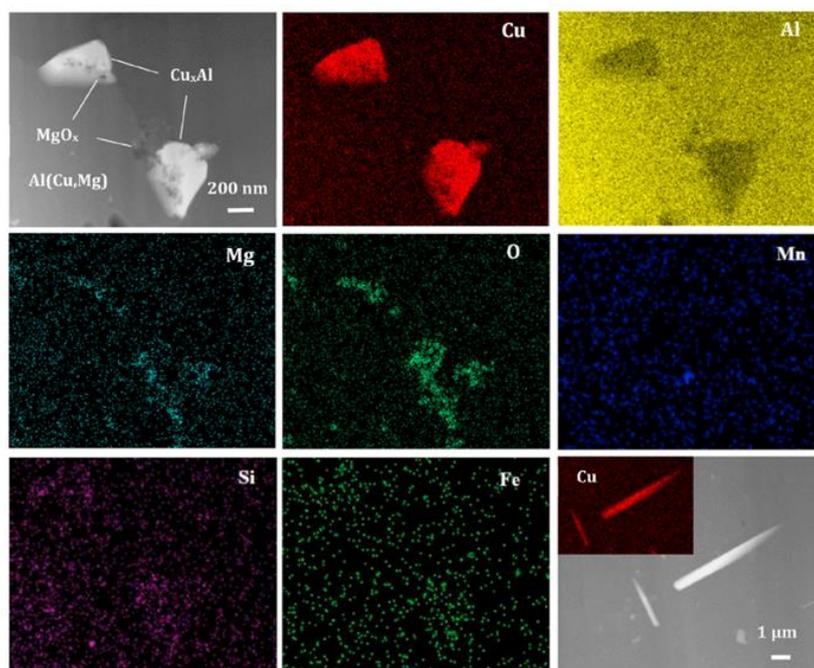


Рисунок 65 - РЭМ-изображения и соответствующие элементные карты ЭДРС Al<sub>2</sub>.

В случае композита Al<sub>2</sub>-3%BN, на соответствующих изображениях РЭМ/ЭДРС можно выделить две основные фазы (Рисунок 66): Al (Mg, Si, Mn, Fe, Cu) твердый раствор и обогащенная Al фаза, содержащая Cu.

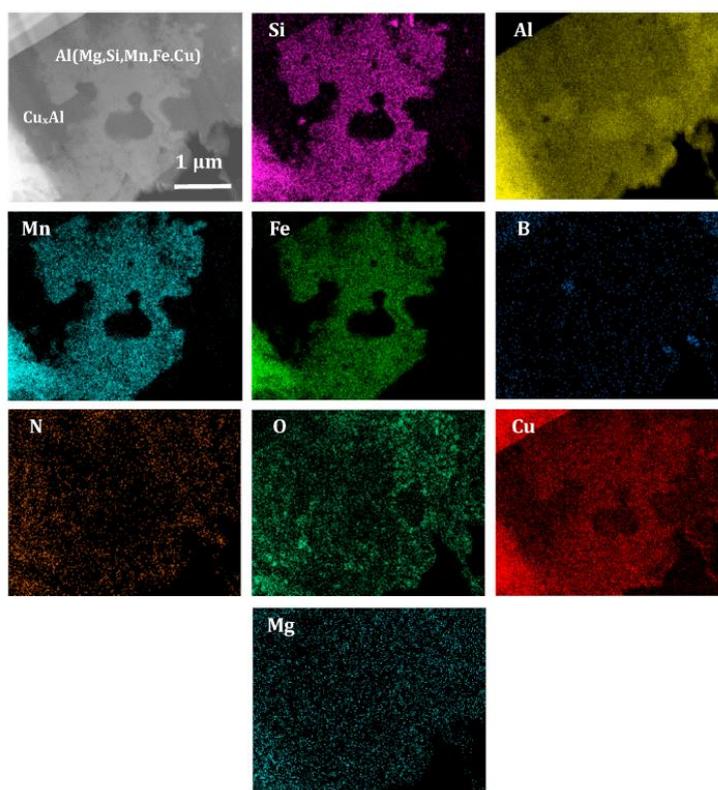


Рисунок 66 - РЭМ-изображение и соответствующие элементные карты ЭДРС композитного материала Al<sub>2</sub>-3%BN.

Анализ РЭМ/ЭДРС также указывает на наличие небольших включений  $AlB_2$  (~300 нм) и  $Si_3N_4$  (~100 нм) (Рисунок 67).

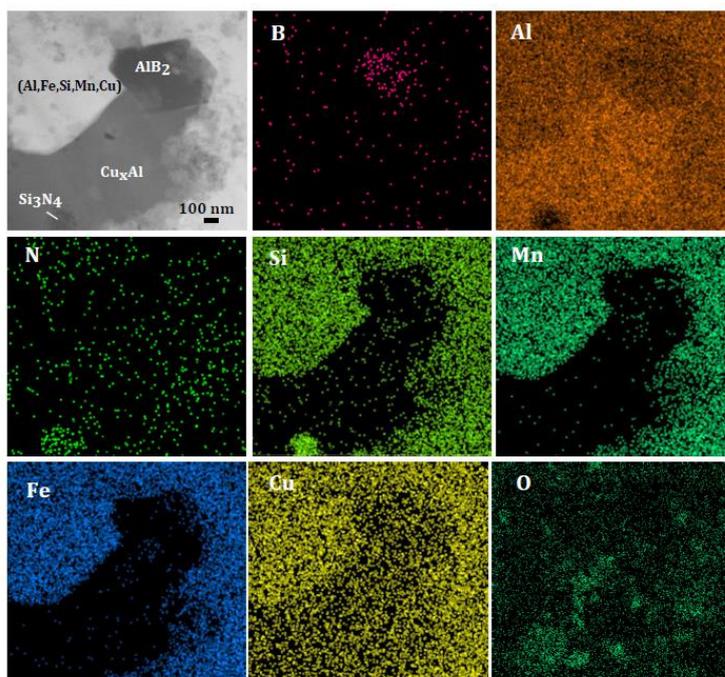


Рисунок 67 - РЭМ-изображения и соответствующие элементные карты ЭДРС композитного материала Al2-3%BN.

РЭМ/ЭДРС анализ образца Al7 показывает образование твердых растворов Al (Cu, Zn, Mg) и Cu- богатых Fe интерметаллических фаз (Рисунок 68).

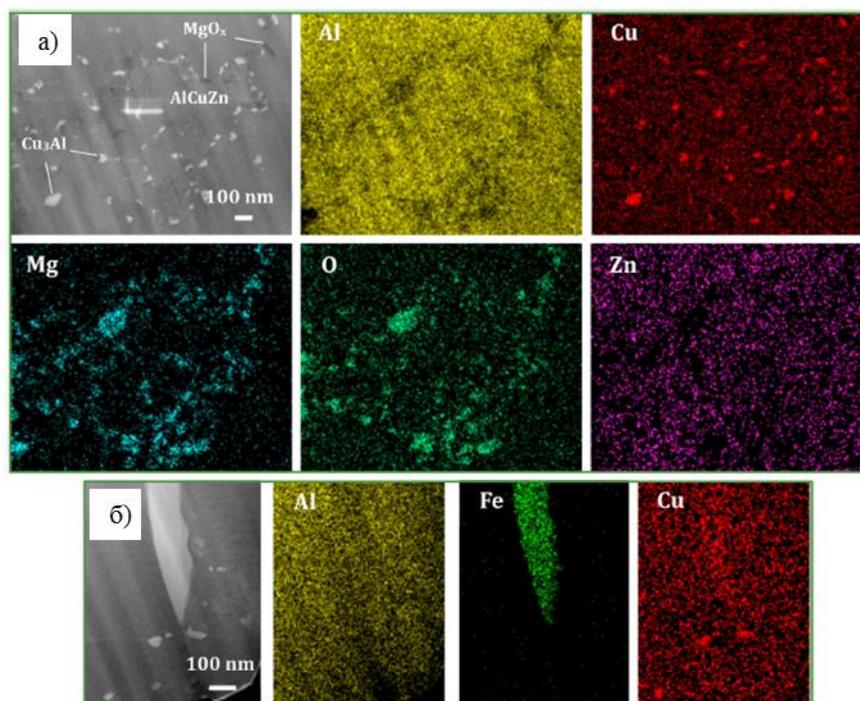


Рисунок 68 - РЭМ-изображения и соответствующие элементные карты ЭДРС композитного материала Al7.

Частицы  $AlCu_x$  имеют белый контраст, их размер варьируется от 20 до 90 нм (Рисунок 68а и Рисунок 69). Богатое Fe (Fe, Al, Cu) включение размером около  $100 \times 600$  нм имеет пластинчатую морфологию (Рисунок 68b). Кроме того, по границам зерен Al наблюдаются многочисленные частицы  $MgO_x$  с темно-серым контрастом (Рисунок 69).

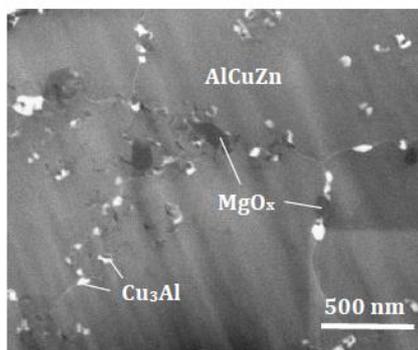


Рисунок 69 - РЭМ-изображение композита Al7.

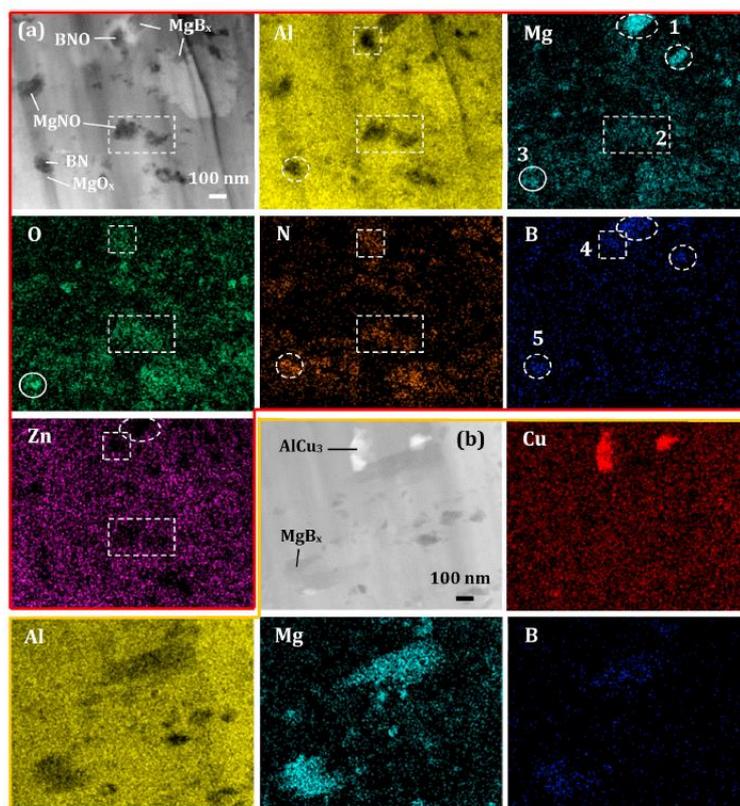


Рисунок 70 - РЭМ-изображения и соответствующие элементные карты ЭДРС композита Al7-3%BN.

После добавления фазы BN соответствующие ЭДРС карты распределения элементов (Рисунок 70а) показывают включения следующих фаз: BN (область 5), BNO (область 4),  $MgB_x$

(область 1),  $MgO_x$  (область 3),  $MgNO$  (область 2). ЭДРС-анализ других участков образца показывает наличие включений  $AlCu_3$  и  $MgB_x$  (Рисунок 70б). Размер включений варьируется от 100 до 300 нм.

РЭМ-изображения Cu-содержащих интерметаллических частиц (согласно данным РФА), расположенных внутри зерен Al, показаны на Рисунок 71. Частицы имеют белый цвет. Они однородно распределены в матрице Al. Большинство наблюдаемых частиц в композитах Al2 имеют размер 1–2 мкм, хотя отдельные частицы или их агломераты имеют размер до 5 мкм (Рисунок 71а и б). В композитах Al7 упрочняющие частицы меньше, их размер составляет от 60 до 200 нм (Рисунок 71в и г). В BN-содержащих материалах наблюдается бимодальное распределение частиц по размерам, т. е. многие наночастицы имеют размер меньше 100 нм (Al2-BN) или порядка 30 нм (Al7-BN).

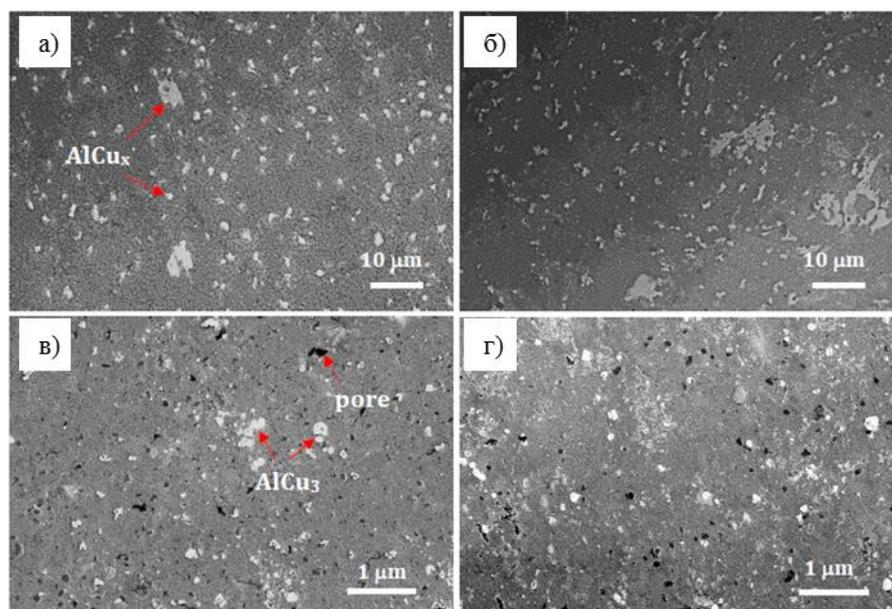


Рисунок 71. РЭМ изображения композитов Al2 (а), Al2-3%BN (б), Al7 (в) и Al7-3%BN (г) после ИПС.

#### 6.2.4 Изучение микроструктуры и фаз в композитах

Более подробная информация о микроструктурах композитов и природе мелких включений была получена путем анализа соответствующих ПЭМ изображений высокого разрешения картин с быстрым обратным преобразованием Фурье (IFFT) и быстрым преобразованием Фурье (FTT). В образцах Al2 и Al2-3%BN наблюдаются включения  $Al_5Cu_6Mg_2$  и  $Al_6CuMg_4$  (Рисунок 72а-в, д). Частицы либо имеют пластинчатую монокристаллическую морфологию шириной около 30–50 нм, либо состоят из множества субзерен размером несколько

нм (Рисунок 72е). Включения  $MgO_2$  обычно имеют размер 10–20 нм и состоят из субзерен (Рисунок 72г).

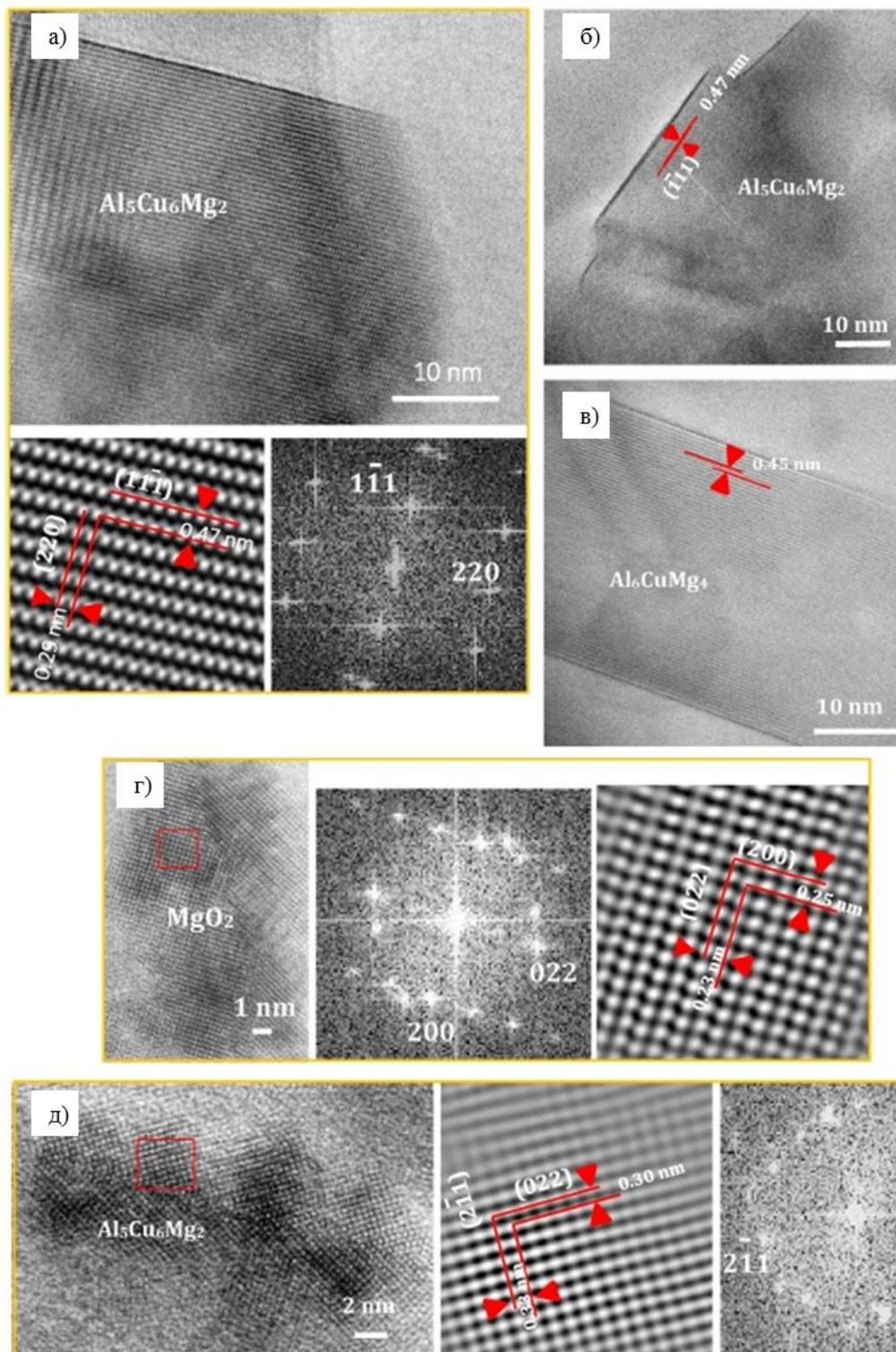


Рисунок 72 - Микрофотографии ПЭМ высокого разрешения с соответствующими изображениями FFT и IFFT (фильтрованная ПЭМ высокого разрешения), показывающие фазы  $Al_5Cu_6Mg_2$  (а, б, д),  $Al_6CuMg_4$  (в) и  $MgO_2$  (г) в композитах Al2 (а, б) и Al2-3% BN (в-д).

Наличие фаз  $\text{AlCu}_3$  (Рисунок 73а),  $\text{Al}_2\text{Cu}/\text{Fe}_3\text{Al}$ - (Рисунок 73б и в),  $\text{Al}_5\text{Cu}_6\text{Mg}_2$  (Рисунок 73г) и  $\text{MgO}_2$  (Рисунок 73д) в композитах А7 было также подтверждено ПЭМ-изображениями высокого разрешения и соответствующими картинками FFT. Включения имеют небольшие размеры, около 10–50 нм. Кристаллиты  $\text{AlCu}_3$  и  $\text{Al}_2\text{Cu}/\text{Fe}_3\text{Al}$  имеют морфологию пластин, и часто имеют четко очерченные границы раздела, в то время как частицы  $\text{Al}_5\text{Cu}_6\text{Mg}_2$  и  $\text{MgO}_2$  имеют сферическую или неправильную форму.

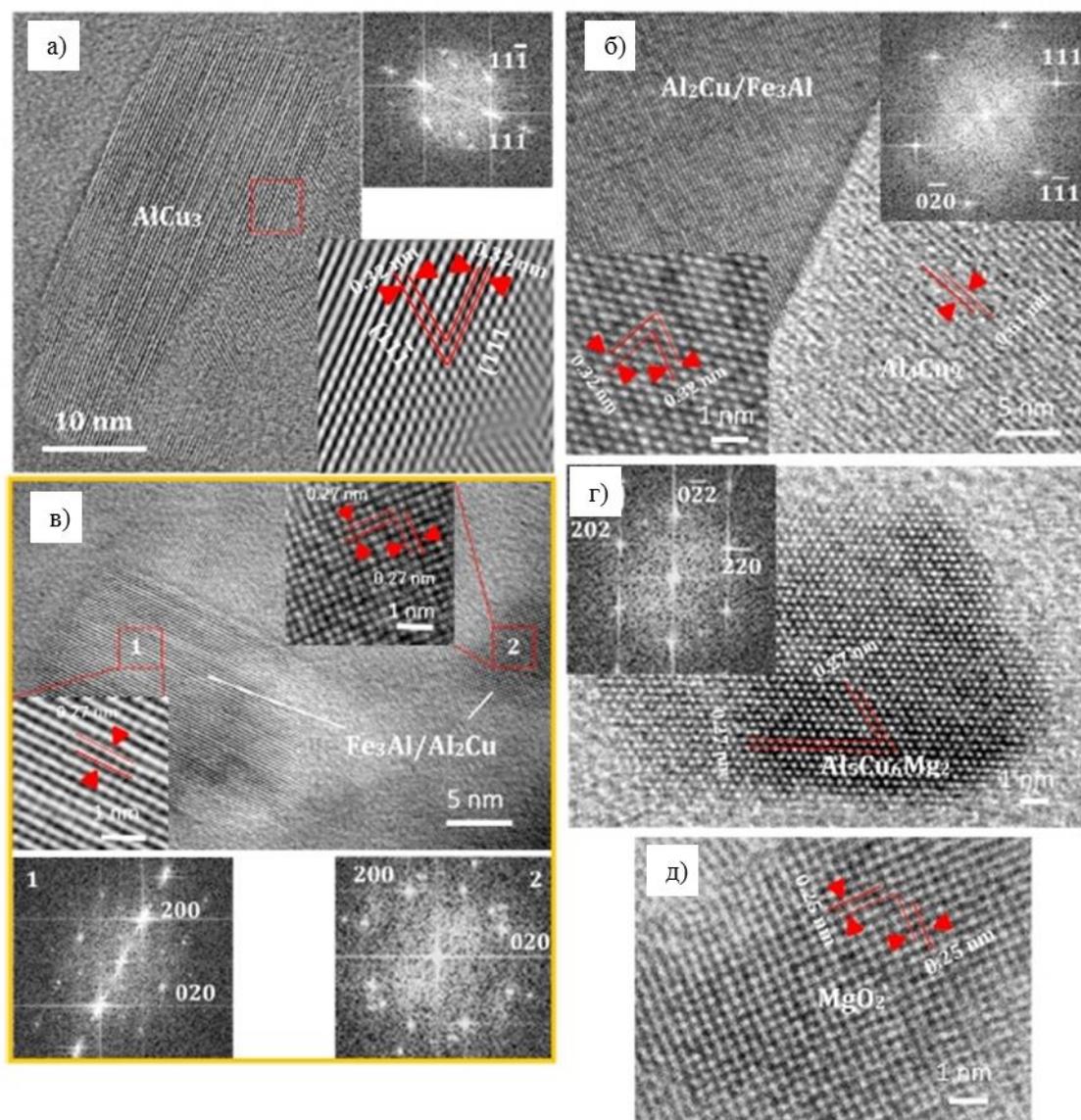


Рисунок 73 - Микрофотографии ПЭМ высокого разрешения с соответствующими изображениями FFT и IFFT, показывающие наличие фаз  $\text{AlCu}_3$  (а),  $\text{Al}_2\text{Cu}/\text{Fe}_3\text{Al}$  (б, в),  $\text{Al}_5\text{Cu}_6\text{Mg}_2$  (г) и  $\text{MgO}_2$  в композите А7 (д).

В дополнение к фазам, упомянутым выше, ПЭМ-исследование показало наличие включений  $\text{Al}_4\text{Cu}_9$  (Рисунок 74). В основном они выделяются по границам зерен Al в виде частиц неправильной формы размером 100–200 нм, но иногда принимают форму пластин и выделяются внутри зерен Al (Рисунок 74б).

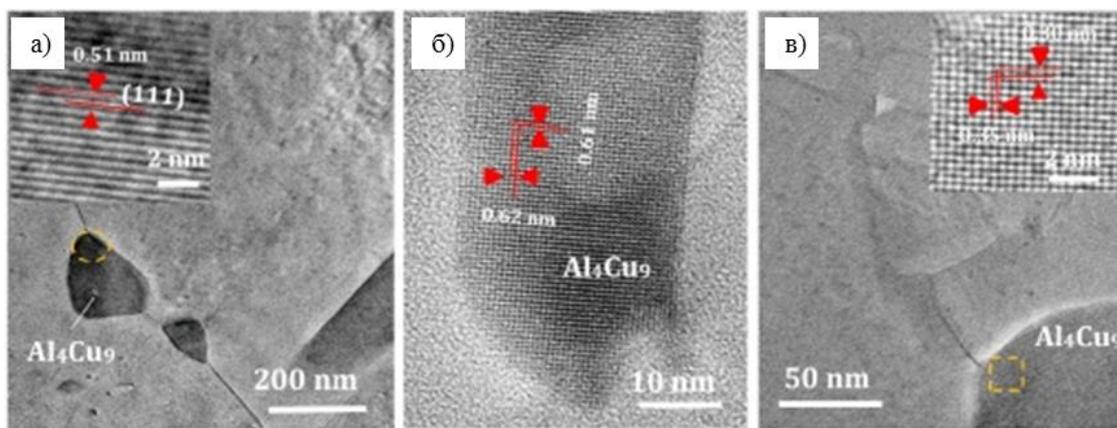


Рисунок 74 - ПЭМ (а, в) и ПЭМ-изображения высокого разрешения (б, вставки в (а) и (в)), показывающие зерна  $Al_4Cu_9$  в композите  $Al_7$ .

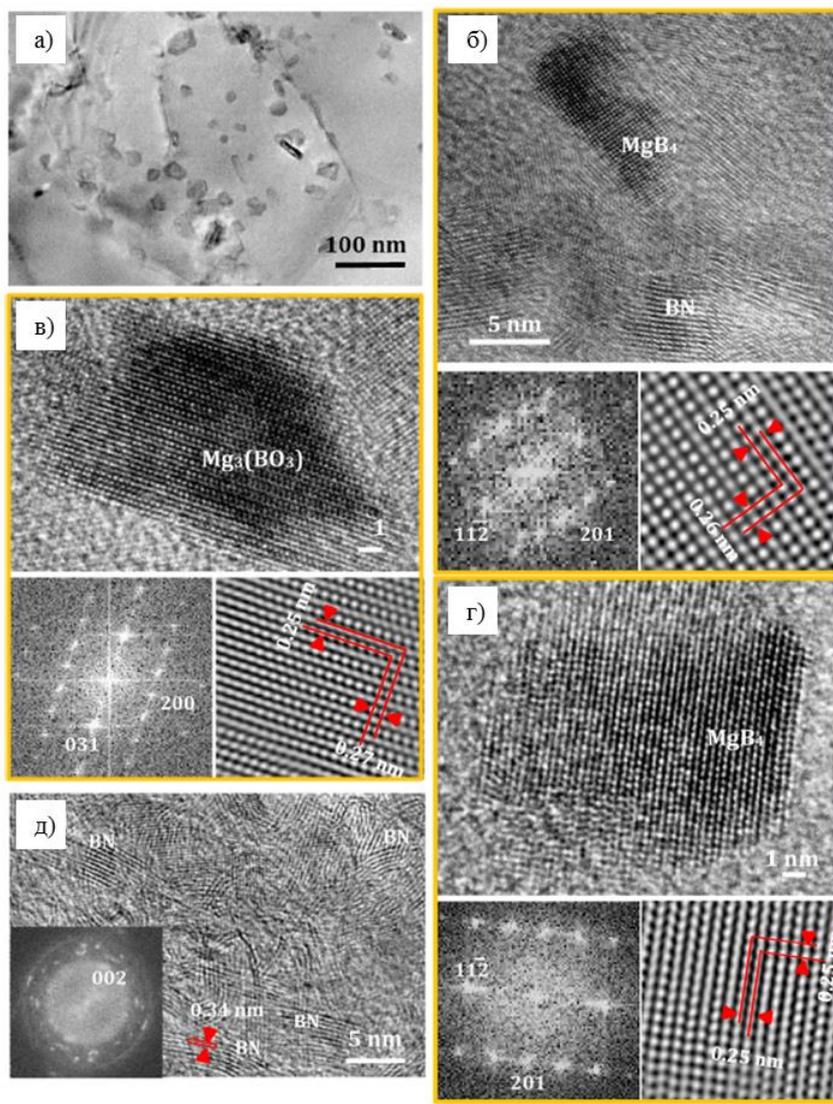


Рисунок 75 - Микрофотографии ПЭМ (а) и ПЭМ высокого разрешения с соответствующими изображениями FFT и IFFT (б-е), показывающие наличие фаз  $MgB_2$  (б, г),  $Mg_3(BO_3)_2$  (в) и BN в композите  $Al_7$ -BN.

На Рисунок 75а показана характерная ПЭМ-микрофотография композита Al7-3%BN. Многочисленные наночастицы размером 5–50 нм со сферической, вытянутой и пластинообразной морфологией были сформированы как внутри зерен Al, так и по их границам. Они были идентифицированы как MgB<sub>4</sub> (Рисунок 75б, г) и Mg<sub>3</sub>(BO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (Рисунок 75в). Эти включения имеют четкие края, на которых также наблюдаются выступы роста. Внутри матрицы на основе Al видны небольшие включения h-BN размером несколько нм (Рисунок 75д).

#### 6.2.5 Обсуждение микроструктуры и фазового состава

По данным РФА, РЭМ/ЭДРС и ПЭМ высокого разрешения можно определить фазовый состав образцов Al2, Al7, Al2-3%BN и Al7-3%BN (Таблица 15). Анализ ЭДРС показал, что твердый раствор Al в образцах Al2 содержит Cu, Fe, Mn, Mg и Si. Матрица Al в композите A7 содержит Cu, Zn и Mg. Растворимость атомов Zn, Mg и Cu в Al при комнатной температуре низкая :  $\leq 0,01$  масс.% для Cu [181],  $\leq 0,1$  масс.% для Zn [182] и  $\leq 1,8$  масс.% для Mg [183] Максимальная растворимость Cu в Al составляет 2,5 масс.% при эвтектической температуре 550 °C [184], но может увеличиваться при высоком давлении, как было предсказано на основе микроскопической электронной теории [185], Низкая растворимость Cu в Al объясняется разной валентностью атомов в растворителе и в растворенном веществе [186]. Максимальная растворимость Si в Al составляет 1,65 масс.% при эвтектической температуре 577 °C [187], но может увеличиваться до 15 масс.% при высоком давлении (54 кбар) [188]. Напротив, растворимость других легирующих элементов выше при повышенных температурах: 20 атм. % (Mg) и 5,5 атм.% (Fe) [186]. В процессе ИПС при ~625 °C (значение, близкое к температуре плавления Al) образование пересыщенного твердого раствора с несмешивающимися компонентами вполне возможно. Например, сообщалось о пересыщенном твердом растворе Cu в Al для композита Al-4,5 Cu после шарового размола [189] Данные РФА показывают, что интерметаллические зерна AlCu<sub>3</sub> и Al<sub>2</sub>Cu являются основными вторичными фазами в композитах Al2 и Al7. В температурном диапазоне 375–450 °C происходит очень интенсивная диффузия между атомами Al и Cu на границе раздела Al/Cu; коэффициенты диффузии могут достигать  $7,8 \times 10^{-12}$  м<sup>2</sup>/с [190]. Об образовании фазы Al<sub>2</sub>Cu ранее уже сообщалось в композите Al-20Cu-15Mn, полученном путем перемешивания и спекания [99] и в сплаве Al-7Zn-2,5Mg-2,5Cu, полученном методом механического легирования и ИПС [90]. Детальные анализы РЭМ/ЭДРС и ПЭМ высокого разрешения также выявили небольшие включения оксида Mg (Al2, Al7) и единичные Fe (Al, Cu) (Al7). Фазы MgO<sub>x</sub> часто образуются при высоких температурах из-за высокого сродства Mg к кислороду. В композите Al2 с 0,5 масс.% Si не наблюдалось интерметаллических фаз на основе Fe. Это хорошо согласуется с предыдущими результатами [191]; действительно,

добавление Si в сплавы Al-Cu-Mn-Fe подавляет образование богатых Fe интерметаллических фаз. Присутствие трехкомпонентных интерметаллических фаз  $Al_5Cu_6Mg_2$  и  $Al_6CuMg_4$  было подтверждено с помощью ПЭМ высокого разрешения. В процессе ИПС часть добавок BN реагирует с Al, Si и Mg с образованием фаз  $AlB_2$ ,  $SiN_x$  и  $MgB_2/Mg_3(BO_3)_2$ , а другая часть не реагирует и способствует повышению прочности материала.

Таблица 15 – Фазовый состав композиционных материалов Al2, Al2-3%BN и Al7, Al7-3%BN определенный различными методами.

Образец	Фазовый состав		
	РФА	ЭДРС (ПЭМ)	ПЭМ ВР
Al2	На основе Al матрицы, $AlCu_3$ , $Al_2Cu$	$Al(Mg, Si, Mn, Fe, Cu)$ , $AlCu_x$ , $MgO_x$	$Al_5Cu_6Mg_2$
Al2-3%BN	На основе Al матрицы, $AlCu_3$	$Al(Mg, Si, Mn, Fe, Cu)$ , $AlCu_x$ , $AlB_2$ , $SiN_x$	$Al_5Cu_6Mg_2$ , $Al_6CuMg_4$ , $MgO_2$
Al7	На основе Al матрицы, $AlCu_3$ , $Al_2Cu$ , $Al_5Cu_6Mg_2$	$Al(Cu, Zn, Mg)$ , $AlCu_x$ , $Fe(Al, Cu)$ , $MgO_x$	$AlCu_3$ , $Al_2Cu/Fe_3Al$ , $Al_5Cu_6Mg_2$ , $Al_4Cu_9$ , $MgO_2$
Al7-3%BN	На основе Al матрицы	$Al(Cu, Zn, Mg)$ , $AlCu_x$ , $BN$ , $BNO$ , $MgB_x$ , $MgO_x$ , $MgN_xO_y$	$MgB_2$ , $Mg_3(BO_3)_2$ , $BN$

Результаты, представленные в Таблица 15, показывают, что фазовые составы материалов Al2 и Al7, изготовленных в данном исследовании (из порошковых смесей отдельных элементов с использованием комбинации ВЭШР и ИПС), отличаются от тех, которые обычно наблюдаются для сплавов Al2014 и Al7075, изготовленных методом литья и последующей термообработки. Кроме  $\theta$ -фазы ( $Al_2Cu$ ), мы не наблюдаем фаз  $(Mn, Fe)_3SiAl_{12}$ ,  $Cu_2Mg_8Si_6Al_5$ ,  $Cu_2Mn_3Al_{20}$  и  $Mn_3SiAl_{12}$ , о которых часто сообщалось для сплавов A2014 [192] Следует отметить, что столбчатые зерна и дендриты, которые часто наблюдаются в затвердевшем Al [193] [194] [195], не образуются. Структуры сплава Al7075 после литья ( $(Fe, Cr)_3SiAl_{12}$ ,  $Mg_2Si$  и псевдобинарная эвтектика:  $Al + MgZn_2$  (также называемая  $Mg(Zn, Cu, Al)_2$ ) и последующего нагрева ( $Al_7Cu_2Fe$ ,  $Mg_2Si$ ,  $Al_2CuMg$  и  $Cr_2Mg_3Al_{18}$ ) - отличаются. После обработки ВЭШР + ИПС ни одна из этих фаз не наблюдалась. Это связано с тем, что условия образования фаз существенно отличаются при различных видах термообработки. Процесс ВЭШР обеспечивает равномерное перемешивание элементов, а последующие фазовые превращения происходят в твердом состоянии (ИПС проводится при температуре ниже температуры плавления Al). Отметим, что мы не наблюдали выделений  $MgZn_2$ , о которых часто сообщалось для композитов Al-Zn-Mg [196] [197]. Согласно нашим результатам, весь Zn был растворен в металлической матрице, образуя твердый раствор Al (Cu, Zn, Mg).

## 6.3 Физико-механические свойства в зависимости от фазового состава

### 6.3.1 Пористость композитов

На Рисунок 76 показано изменение пористости композитов Al7 и Al2 с увеличением содержания BN. Образцы с 1 масс.%BN показали самую низкую пористость. При 3 масс.%BN пористость композита Al7 была ниже по сравнению с композитом без BN, в то время как пористость образца Al2, легированного BN, немного увеличилась.

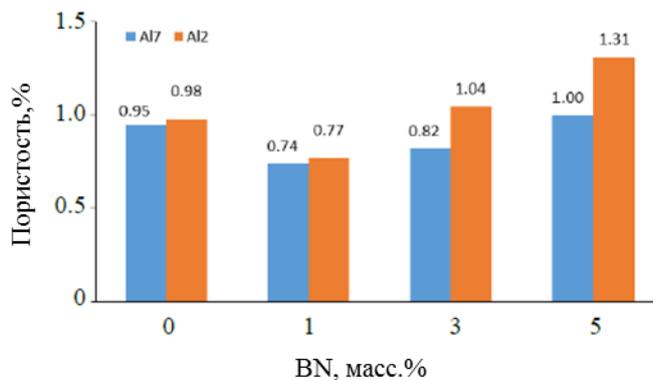


Рисунок 76 - Пористость композитов Al2-BN и Al7-BN в зависимости от содержания BN.

### 6.3.2 Твердость

Начальная твердость (Рисунок 77) образца Al7 без BN (97 HV) примерно на 22 % выше, чем у его аналога Al2 (76 HV). Все образцы, легированные BN, демонстрируют повышенную твердость. При 3 масс.%BN твердость составляет 130 HV (Al7-BN) и 123 HV (Al2-BN). Интересно, что разница в твердости между образцами Al2-BN и Al7-BN при 3 и 5 масс.%BN составляет менее 5%.

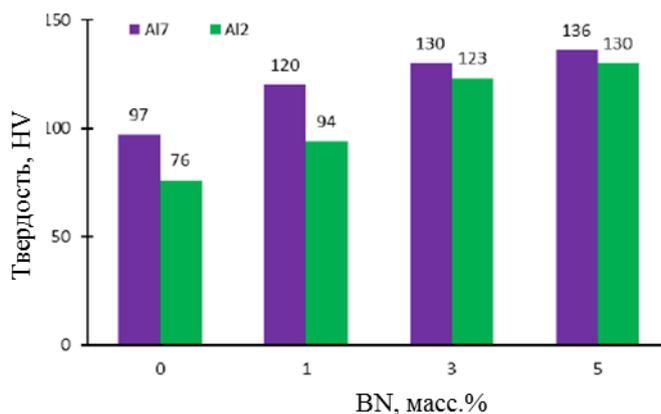


Рисунок 77 - Твердость композитов Al2-BN и Al7-BN в зависимости от содержания BN.

### 6.3.3 Прочность на разрыв

Результаты испытаний на растяжение при комнатной температуре ( $T_K$ ) показаны на Рисунке 78а и б. Все BN-содержащие композиты демонстрируют увеличение прочности по сравнению с образцами из чистого Al2 и Al7. Максимальная прочность при растяжении 310 МПа (Al7-BN) и 235 МПа (Al2-BN) зафиксирована для образцов, содержащих 3 масс.%BN, что соответствует увеличению прочности примерно на 74% и 16%, соответственно. При дальнейшем увеличении добавки BN до 5 % прочность снижалась, однако значения прочности композитов все еще на 53 % и 8 % выше, чем у образцов без BN. На Рисунок 78в и г показаны результаты испытаний на растяжение, проведенных при повышенных температурах. При температуре 350 °C значения прочности при растяжении составляют 227 МПа (серия Al2) и 276 МПа (серия Al7). По сравнению с комнатной температурой  $T_K$ , значения прочности при 350 °C снижаются всего на 3% (Al2-3%BN) и 11% (Al7-3%BN). Значительное увеличение прочности при растяжении (~40%) при 500 °C наблюдается для обеих серий образцов: со 130 МПа (Al7 без BN) до 187 МПа (Al7-3%BN) и со 150 МПа (Al2 без BN) до 221 МПа (Al2-3%BN). Стоит обратить внимание, что композиты Al2-3%BN и Al2-5%BN демонстрируют практически одинаковую прочность при 500 °C, кроме того, наблюдается улучшенная высокотемпературная пластичность, о чем свидетельствует форма кривых напряжение-деформация (Рисунок 78г). Важно также подчеркнуть разницу между прочностью Al2 и Al7 при 25 и 500 °C. Хотя максимальная прочность лучшей серии образцов Al7 с 3 масс.%BN при  $T_K$  на 32% выше, чем у аналога Al2-3%BN, прочность при растяжении Al7-3%BN при 500 °C на 22% ниже. По сравнению с  $T_K$ , прочность при растяжении при 500 °C снижается на 40% для Al7 и только на 6% для Al2. Таким образом, добавление 3 масс.% частиц BN увеличивает прочность при растяжении на 16 % (25 °C) и 40 % (500 °C) для композитов Al2 и на 74 % (25 °C) и 40 % (500 °C) для образцов Al7. На Рисунок 79 сравниваются значения прочности лучших образцов при различных температурах с имеющимися литературными данными. Значения  $\sigma_p$  многих композитов на основе Al быстро снижаются с ростом температуры (как схематично показано черной пунктирной линией на Рисунок 79). Хотя прочность при  $T_K$  композитов Al2-3%BN и Al7-3% BN является не самой высокой, их прочность значительно выше при температуре выше 300 °C (область, обозначенная фиолетовой пунктирной линией). Следует отметить, что образец серии Al2 имеет практически постоянную прочность в диапазоне температур 25–500 °C (синяя пунктирная линия). Таким образом, наши результаты открывают новые возможности для производства композитов на основе Al для применения при повышенных температурах.

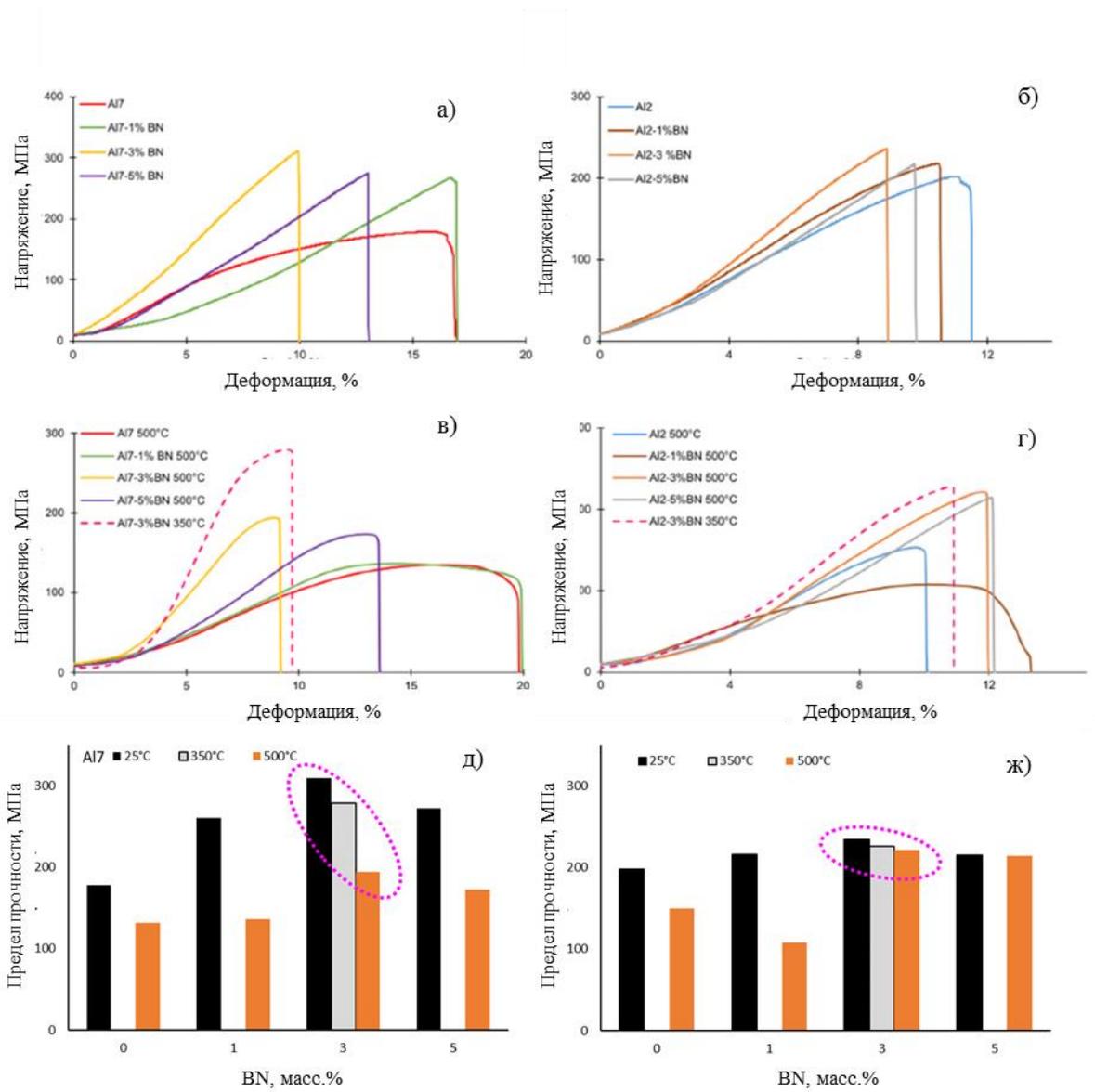


Рисунок 78 - Кривые напряжение-деформация при растяжении материалов при комнатной температуре (а,б) и повышенных температурах (в,г) образцов Al7 (а,в) и Al2 (б,г) с добавками BN и без них

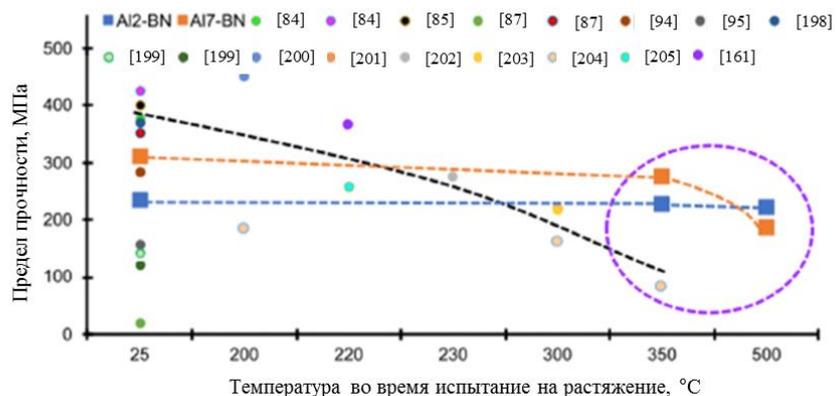
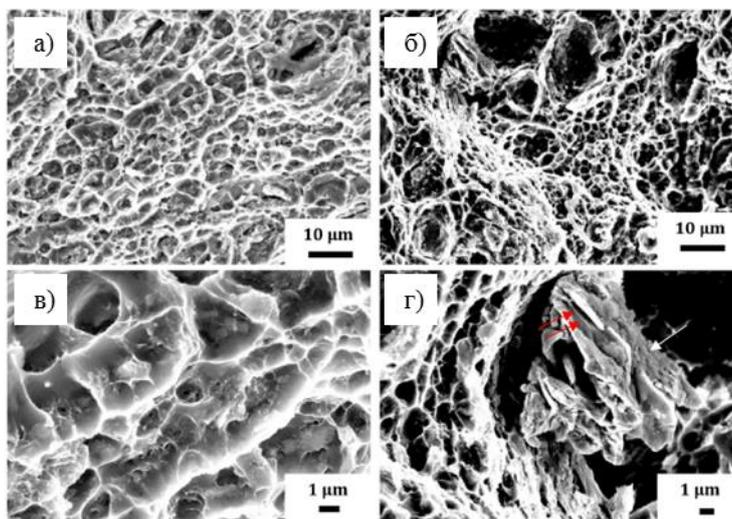


Рисунок 79 - Исследование прочности при растяжении композитов на основе Al при различных температурах [84][85] [87] [94] [95] [198] [199] [200] [201] [202] [203] [204] [205][161]

### 6.3.4 Микроструктура излома

На Рисунок 80 показаны РЭМ-изображения излома образцов без BN и с добавлением 3 масс.%BN после испытаний на растяжение при  $T_k$ . Несмотря на то, что излом исходных образцов Al2 (Рисунок 80а, в) и образцов Al2-3%BN (Рисунок 80б) демонстрируют ячеистую морфологию с многочисленными углублениями, что обычно считается признаком локальной пластической деформации, материалы без BN и с добавлением BN не показывают каких-либо областей деформационного упрочнения на кривых напряжение-деформация. Предполагается, что крупные ячейки, наблюдаемые в BN-содержащих композитах, обусловлены более высокой концентрацией напряжений, чем в чистом материале Al2. Формирование микропустот (ячеек) связано с объединением дислокаций. В зоне излома также видны отслоения материала (показаны двойной стрелкой на Рисунок 80г), что свидетельствует о формировании трещин по границам зерен во время деформации. Поверхность излома плотно покрыта упрочняющими наночастицами (показаны одинарной стрелкой на Рисунок 80г). Это указывает на прочную связь частиц с матрицей. На поверхности излома образца Al7 наблюдается чередование гладких участков и участков с многочисленными выемками, что указывает на сочетание хрупкого и вязкого разрушения (Рисунок 80д). Композит Al7-3%BN демонстрирует грубую, бесформенную морфологию поверхности, более характерную для хрупкого разрушения (Рисунок 80е). Внутри крупной поры отчетливо видна сеть более мелких ячеек (Рисунок 80ж). То, что структуры разрушения образцов Al7 и Al7-3%BN отличаются более сильно, чем образцов Al2 и Al2-3%BN, хорошо согласуется с кривыми напряжение-деформация, показанными на Рисунок 78а и б, соответственно.



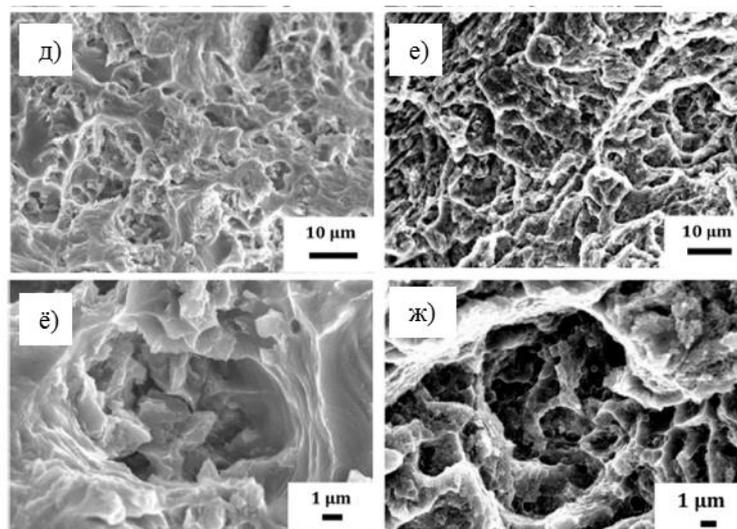
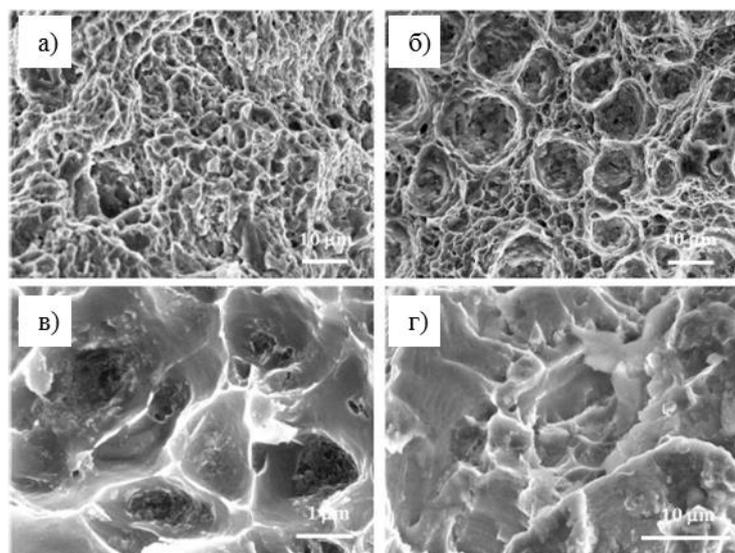


Рисунок 80 - РЭМ-изображения разрушения образцов Al2 (а, в), Al2-3%BN (б, г), Al7 (д, ё) и Al7-3%BN (е, ж) после испытаний на растяжение при комнатной температуре.

Излом образца Al2 после испытаний на растяжение при 500 °С была аналогична излом после испытания при комнатной температуре. Она относительно однородна и демонстрирует плотные ячеистые и сетчатые структуры (Рисунок 81а). Напротив, на поверхности излома материала Al2-3%BN наблюдается бимодальное распределение ячеек по размерам. Крупные ячейки размером около 10–15 мкм окружены сетью более мелких ячеек размером 1–3 мкм (Рисунок 81б). Эта ямочная структура хорошо согласуется с характерным расстоянием между упрочняющими включениями, что подтверждает вывод Broek [206] о том, что вязкое разрушение начинается с небольших включений, а среднее расстояние между углублениями соответствует среднему расстоянию между включениями.



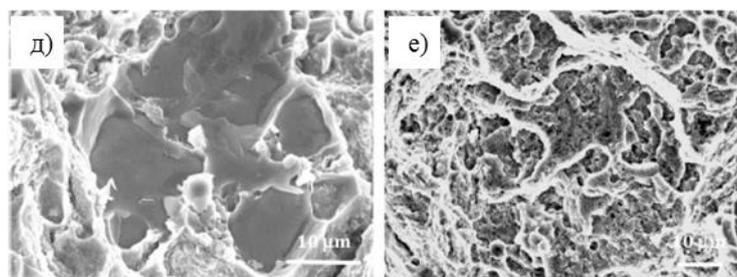


Рисунок 81 - РЭМ изображения разрушения образцов Al2 (а), Al2-3% BN (б, в), Al7 (г, д) и Al7-3%BN (е) после испытаний на растяжение при 500 °С.

Многочисленные упрочняющие наночастицы наблюдаются внутри глубоких и четко очерченных ямок. На поверхности излома не наблюдается отслоения наночастиц от матрицы Al, что указывает на прочную связь между наночастицами и матрицей. Наночастицы служат в качестве эффективного барьера против движения дислокаций и повышают высокотемпературную прочность. Композит Al7 демонстрирует преимущественно межкристаллитное разрушение (Рисунок 81г). Плоские изломы, чередующиеся с ячеистыми структурами, свидетельствуют о сочетании вязкого и хрупкого разрушения (Рисунок 81д). Кривая напряжение-деформация, представленная на Рисунок 78в, показывает все характерные стадии деформации вязкого материала (линейная часть, деформационное упрочнение и образование шейки). Композит Al7-1%BN показал почти такое же механическое поведение под напряжением. Композит Al7-3%BN разрушается преимущественно во время упругой деформации. Сеть мелких ячеек наблюдается в материале Al7-3%BN после деформации растяжения при высокой температуре (Рисунок 81е).

### 6.3.5 Обсуждение свойств композитов

Твердость композита Al7-BN (130 HV) была выше, чем у литых сплавов Al7075-12%V<sub>4</sub>C-3%MoS<sub>2</sub> (94 HV [207]) и Al7075-9% V<sub>4</sub>C-3%BN (100 HV) [208] Al7075-2-3%SiC (90-98 HV) [209] [210], и Al7075-6%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (110 HV) [211] Наибольшая твердость была отмечена для литого материала Al7075-1,2%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [85].

Благодаря сочетанию ВЭШР и ИПС из порошковых смесей отдельных элементов были успешно получены композиты Al-BN с высокой твердостью и прочностью на разрыв при комнатных и высоких температурах. Прочность при растяжении композитов Al2-3%BN и Al7-3%BN при 500 °С значительно превышала прочность всех коммерческих сплавов Al и композитов на основе Al, полученных до настоящего времени. Более того, образец Al2-3%BN продемонстрировал достаточно высокую прочность (>220 МПа) в широком диапазоне температур (25–500 °С). Несмотря на то, что прочность при растяжении Al7-3%BN при

комнатной температуре (310 МПа) была несколько ниже, чем у лучших композитов Al-BN, она была значительно выше при 500 °С. Сплавы и композиты Al размягчаются при нагревании. В литературе имеется небольшое количество сведений о механических свойствах композитов на основе Al<sub>2</sub>- и Al<sub>7</sub> при повышенных температурах. Значения  $\sigma_p$  сплавов Al2014-T6 и Al7075-T6 быстро снижаются с повышением температуры от 480 (25 °С) до 30 МПа (370 °С) и от 570 (25 °С) до 40 МПа (370 °С), соответственно. Прочность на разрыв других коммерчески доступных материалов Al2024, Al2219 и Al2618 в литом состоянии уже ниже 200 МПа при 200 °С [212]. Механические свойства упрочненных алюминием композитов на основе Al также быстро ухудшаются с повышением температуры. Например, прочность при растяжении композитов из сплава Zn-Al, упрочненных волокнами Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, снизилась с 350 МПа ( $T_K$ ) до 100 МПа (200 °С) [169], а композитов Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Al-Zn-Mg-Cu - с 210 МПа (220 °С) до 50 МПа (400 °С) [170]. Снижение прочности при повышенных температурах ограничивает их промышленное применение. Более высокая прочность (но при гораздо более низких температурах) была зарегистрирована для Al2009-1.5 об. % УНТ композитов (220 МПа при 300 °С) [201] наноструктурированных сплавов Al-Mg-Si, полученных методом интенсивной пластической деформацией (275 МПа при 230 °С) [202], литых сплавов Al-27%Cu-5%Si (217 МПа при 300 °С) [169], композитов Al-Ni-Zr (175-191 МПа (200 °С)), 155-166 (300 °С) и 82 МПа (350 °С) [170] наноразмерных композитов TiC<sub>p</sub>/Al-Cu (258 МПа при 220 °С [205], (TiB<sub>2</sub>-TiC)/Al-Cu-Mg-Si композитов (366 МПа при 220 °С) [172] и сплавов Al2219, легированных Sc- и Mg (450 МПа при 200 °С) [166]. Следует отметить, что различные виды последующей обработки, такие как экструзия [85] [213] или фрикционное перемешивание [209], могут улучшить прочность. Было предложено, что упрочняющие частицы, которые стабильны при повышенных температурах, предотвращают зернограничное скольжение и образование микропор.

#### 6.4 Механизмы упрочнения

Присутствие различных оксидных, боридных и интерметаллических включений повышает твердость и прочность за счет выделения включений, способствующих высокой твердости материала. Кроме того, Cu, Fe, Mg, Mn, Si и Zn растворяются в матрице на основе Al и увеличивают деформацию решетки, что приводит к увеличению прочности и твердости композитов на основе Al<sub>2</sub>- и Al<sub>7</sub> за счет упрочнения твердого раствора. Во время ИПС и последующего охлаждения эти элементы также участвуют в образовании вторичных фаз, которые способствуют упрочнению по механизму Орована. Выделения в форме пластинок с резкими границами и сферические/сфероидальные выделения располагались как внутри зерен Al, так и на границах зерен. Эти наночастицы являются барьерами для движения дислокаций в

матрице на основе Al. Крупные частицы могут привести к локальной концентрации напряжений и инициировать образование трещин [174]. Упрочняющие частицы в композитах Al2-3%BN и Al7-3%BN имеют три характерных размера: 5–30 нм, 60–220 нм и 1–2 мкм. Такое тримодальное распределение частиц по размерам дает преимущество с точки зрения более однородного распределения напряжения. Улучшение механических свойств также может быть связано с наличием различных упрочненных нанофаз. Улучшение механических свойств композитов Al2-3%BN и Al7-3%BN при 500 °С может быть связано с их превосходной термической стабильностью. Интерметаллические фазы Al-Cu характеризуются высокой термической стабильностью; фазы Al<sub>2</sub>Cu ( $\theta$ ), AlCu ( $\eta'$ ), Al<sub>3</sub>Cu<sub>4</sub> ( $\xi'$ ) и Al<sub>4</sub>Cu<sub>9</sub> ( $\delta$ - и  $\gamma'$ ) стабильны при 580 °С [184]. Сплавы Al с кубической  $\sigma$ -фазой Al<sub>5</sub>Cu<sub>6</sub>Mg<sub>2</sub> представляют особый интерес для применения при высоких температурах из-за низкой скорости огрубления микроструктуры [214]. Микроструктуры композитов Al2, Al2-3%BN, Al7 и Al7-3%BN после высокотемпературных испытаний на растяжение показаны на Рисунок 82.

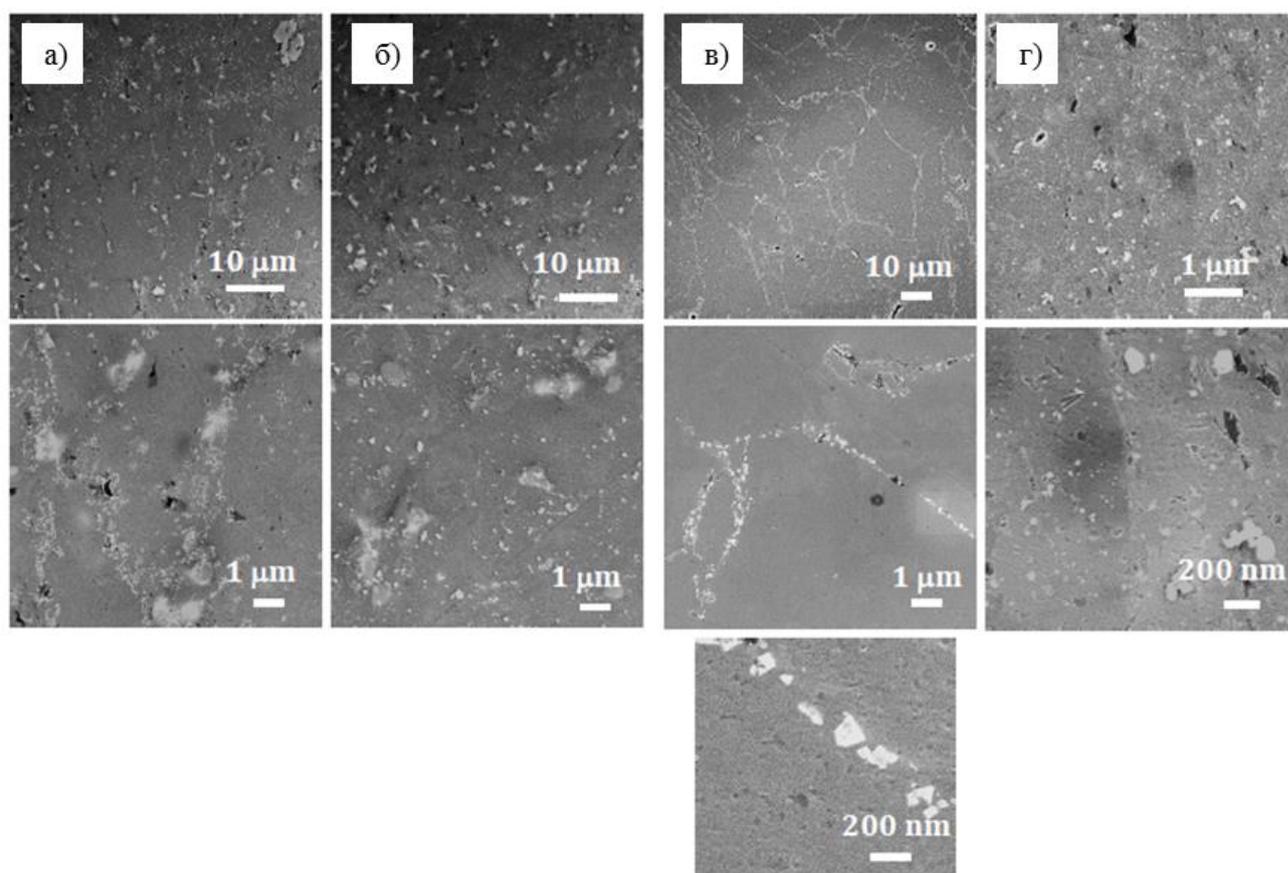


Рисунок 82 - РЭМ-изображения композитов Al2 (а), Al2-3%BN (б), Al7 (в) и Al7-3%BN (г) после высокотемпературных испытаний на растяжение.

После нагрева не наблюдалось роста зерен Al или коалесценции упрочняющих наночастиц. Однородное распределение наночастиц в металлической матрице оставалось полностью неизменным и после нагрева до 500 °С. Границы зерен Al полностью заполнены термически стабильными интерметаллическими соединениями, которые служат барьером для диффузии атомов Al и препятствуют их быстрому огрублению (Рисунок 82в). Поскольку скольжение по границам зерен является основным механизмом деформации при повышенных температурах, сегрегация наночастиц по границам зерен может повысить их прочность. Сравнение РЭМ-изображений на Рисунок 82 также подтверждает микроструктурные различия между образцами без BN и с добавлением BN. Без добавок BN большинство упрочняющих частиц сегрегировано по границам зерен Al, в то время как в композитах Al-BN они более однородно распределены по объему материала (Рисунок 82б и г).

## 6.5 Выводы по главе

Композиты серий Al2014 (Al2) и Al7075 (Al7), содержащие 1, 3 и 5 масс.% пластин h-BN, были успешно получены комбинацией высокоэнергетического шарового размола и искрового плазменного спекания (ИПС) из порошковых смесей каждого элемента.

Наилучшие механические свойства были получены для композитов, упрочненных 3 масс.% BN. По сравнению с материалами без h-BN, твердость увеличилась на 34% (Al7-3%BN) и 62% (Al2-3%BN). Максимальная прочность на разрыв при комнатной температуре 310 МПа была зафиксирована для образца Al7-3%BN. Легирование 3 масс.% фазы h-BN увеличило прочность при растяжении на 16% (25 °С) и 40% (500 °С) для композитов серии Al2 и на 74% (25 °С) и 40% (500 °С) для образцов серии Al7. В случае композита Al2-3%BN значения прочности при растяжении при 300 °С (227 МПа) и 500 °С (221 МПа) были всего на 4% и 6% ниже, соответственно, чем при 25 °С (236 МПа).

Высокие механические свойства были обусловлены сочетанием высокой термической стабильности упрочняющих добавок, упрочнением твердого раствора и упрочнением по механизму Орована (за счет образования включения, тормозящих движение дислокаций). С помощью атомистического моделирования выявлена важная роль добавок BN в формировании микроструктуры на стадии шарового размола. Результаты показали, что наночешуйки h-BN предотвращают агломерацию наночастиц Al, способствуют их измельчению и приводят к более однородному распределению фаз в порошковой смеси и получаемых композитах. В процессе ИПС добавки BN реагировали с Al, Si и Mg с образованием включений  $AlB_2$ ,  $SiN_x$  и  $MgB_2/Mg_3(BO_3)_2$ , которые вместе с непрореагировавшими наночастицами h-BN способствовали повышению прочности композитов.

## ОБЩИЕ ВЫВОДЫ ПО РАБОТЕ

1. Изучено влияние добавок микрочастиц гексагонального нитрида бора (h-BN) размером 5-10 мкм в количестве 1, 3, 5 и 7 масс.% BN на механические свойства композитов на основе алюминия, изготовленных методами реактивного шарового размола (ШР) и импульсного плазменного спекания (ИПС). Показано, что реакция h-BN с алюминиевой матрицей приводит к образованию упрочняющих фаз AlN и AlB<sub>2</sub>. Наилучшие механические свойства были получены для композита Al/BN, который одновременно был армирован тремя типами фаз h-BN, AlN и AlB<sub>2</sub>. Прочность на растяжение соответственно составляла 380 МПа и 170 МПа при 25 °С и 500 °С, что соответствует увеличению прочности на 135% (25 °С) и 185% (500 °С) по сравнению с неупрочненным Al. Использование порошка h-BN, обладающего хорошими самосмазывающими свойствами, позволило добиться превосходной структурной гомогенизации на стадии шарового размола, что является ключевым фактором обеспечения высоких механических свойств.

2. Детально изучен процесс фазовых превращений, контролируемый диффузией, в композитах Al/BN в процессе импульсного плазменного спекания. Установлено, что упрочняющие частицы AlB<sub>2</sub>, в основном, расположенные внутри зерна Al, а тонкие слои фазы AlN формируются вдоль границ зерен Al. Это связано с тем, что атомы бора с меньшим радиусом имеют более низкий миграционный барьер и легче проникают в решетку Al по сравнению с атомами азота. Кроме того, атомы бора легче мигрируют в решетке фазы AlB<sub>2</sub>, что способствует образованию этой фазы внутри зерен Al посредством реакции, контролируемой диффузией. Атомам азота энергетически более выгодно диффундировать и сегрегировать по границам зерен Al, образуя фазу AlN, с высокой энергией связи на границе раздела h-BN/AlN.

3. Разработан способ получения наночешуек h-BN путем расслоения коммерчески доступные частицы h-BN размером 7–15 мкм путем их ШР. Изучено влияние среды обработки (аргон, изопропанол, этиленгликоль), времени обработки (20–240 мин), соотношения массы носителя и порошка BN (1:1 и 2:1), а также размера и соотношения шаров (смесь шаров диаметром 5, 7 и 9 мм в равных пропорциях или шарики определенного диаметра (5, 7 или 9 мм)) на количество и качество получаемых наночешуек. Установлено, что обработка в этиленгликоле обеспечивает высокий выход однородных и недеформированных наночешуек h-BN со средним размером 300×600 нм и толщиной примерно 20–50 нм за минимальное время обработки 20 мин.

4. Методом ИПС получены композиционные материалы, упрочненные наночастицами (наночешуйками) h-BN. Полученные композиты состояли из зерен Al, разделенных слоями h-BN толщиной от 20 нм до 1–2 мкм. Внутри этих слоев отдельные наночастицы h-BN толщиной 5–10 нм и длиной до 200 нм были ориентированы преимущественно параллельно границам зерен Al.

Максимальная прочность на растяжение составляла 152 МПа при 1 масс.% наночастиц BN, что демонстрирует увеличение прочности на 69% по сравнению с Al без добавок. Методом просвечивающей электронной микроскопии показано, что в процессе растяжения частицы BN сильно деформировались и, следовательно, принимали на себя часть нагрузки, а границы раздела Al/BN были достаточно прочным и выдерживали приложенную нагрузку.

5. Получены композиты Al/h-BN с высокой прочностью на растяжение и сжатие при комнатной и повышенных температурах, а также повышенной пластичностью комбинацией методов ШР и ИПС с использованием нанопорошков Al и гексагонального BN (0, 1, 2, 3, 4, 5 и 10 масс.% h-BN). Показано, что использование смеси бидисперсного нанопорошка Al с включениями микронных частиц Al позволяет обеспечить равномерное распределение армирующей фазы и улучшить химическое взаимодействие Al-BN за счет увеличения отношения поверхности к объему. Прочность на растяжение композита Al-2%BN, упрочненного тремя типами наночастиц Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, AlN(O) и h-BN преимущественно расположенными по границам зерен Al, увеличилась на 82% (25°C), 64% (300°C) и 65% (500°C), а прочность на сжатие на 107-119% (25-500°C) при сохранении высокого удлинения до разрушения при растяжении (13,6%, 11,6% и 10,8%) и сжатии (12,6%, 13,1% и 8,1%), соответственно при 25°C, 300°C, и 500°C. Высокие механические свойства объясняются формированием двух-уровневой микроструктуры, состоящей из микронных зерен Al, окруженных металломатричным композиционным материалом Al/AlN/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/h-BN с зёрнами металла размером 120-450 нм и армирующими керамическими нановключениями размером 50-100 нм.

6. Получены новые композиционные материалы с составом, соответствующим сплавам серий Al2014 (Al2) и Al7075 (Al7), с добавками 1, 3, и 5 масс.% микрочастиц h-BN (размером 5-10 мкм и толщиной 0.2-0.5 мкм) методами высокоэнергетического ШР порошковых смесей отдельных элементов и ИПС. Наилучший комплекс механических характеристик был достигнут у композита с 3 масс.% BN. По сравнению с материалами, не содержащими h-BN, твердость увеличилась на 34% (Al7-3%BN) и 62% (Al2-3%BN). Максимальная прочность на растяжение при комнатной температуре составляла 310 МПа (образец Al7-3%BN). При добавлении 3 масс.% фазы h-BN прочность на растяжение увеличилась на 16% (25 °C) и 40% (500 °C) для образцов серии Al2 и на 74 % (25 °C) и 40 % (500 °C) для образцов серии Al7. В случае композита Al2-3%BN значения предела прочности при 300 °C (227 МПа) и 500 °C (221 МПа) были лишь на 4-6 % ниже, чем при 25 °C (236 МПа). Выявлена важная роль добавки h-BN на стадии ШР, состоящая в том, что частицы h-BN препятствовали агломерации частиц Al и способствовали более однородному фазовому составу порошковых смесей и композиционных материалов. Превосходные механические свойства объясняются дисперсионным упрочнением различными

включениями (*h*-BN, AlB<sub>2</sub>, SiN<sub>x</sub> и MgB<sub>2</sub>/Mg<sub>3</sub>(BO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>) с высокой термической стабильностью и упрочнением твердого раствора.

## СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

- [1] Li, J., Zhang, Y., Cao, X. et al. Accelerated discovery of high-strength aluminum alloys by machine learning. *Commun Mater* 1, 73 (2020). doi.org/10.1038/s43246-020-00074-2.
- [2] Leszczynska-Madej, B., D. Garbiec, and M. Madej, Effect of sintering temperature on microstructure and selected properties of spark plasma sintered Al-SiC composites. *Vacuum*, 2019. 164: p. 250-255.
- [3] Shimoda, K., Low-Temperature Spark Plasma Sintering of a SiC Nanopowder with a Very Thin Al Based Layer. *Journal of Ceramic Science and Technology*, 2018. 9(4): p. 411-418.
- [4] Ghasali, E., et al., Mechanical properties and microstructure characterization of spark plasma and conventional sintering of Al-SiC-TiC composites. *Journal of Alloys and Compounds*, 2016. 666: p. 366-371.
- [5] Daoush, W., et al., An exploratory investigation on the in-situ synthesis of SiC/AlN/Al composites by spark plasma sintering. *Journal of Alloys and Compounds*, 2015. 622: p. 458-462.
- [6] Saheb, N., et al., Matrix Structure Evolution and Nanoreinforcement Distribution in Mechanically Milled and Spark Plasma Sintered Al-SiC Nanocomposites. *Materials*, 2014. 7(9): p. 6748-6767.
- [7] Kamrani, S., et al., Effect of Reinforcement Volume Fraction on the Mechanical Properties of Al-SiC Nanocomposites Produced by Mechanical Alloying and Consolidation. *Journal of Composite Materials*, 2010. 44(3): p. 313-326.
- [8] Chu, K., et al., Experimental and modeling study of the thermal conductivity of SiCp/Al composites with bimodal size distribution. *Journal of Materials Science*, 2009. 44(16): p. 4370-4378.
- [9] Zhang, Z.H., et al., Microstructures and mechanical properties of spark plasma sintered Al-SiC composites containing high volume fraction of SiC. *Materials Science and Engineering a-Structural Materials Properties Microstructure and Processing*, 2010, 527(27-28): p. 7235-7240.
- [10] Yaghoobzadeh, O., et al., Development of the Properties of Al/SiC Nano-Composite Fabricated by Stir Cast Method by Means of Coating SiC Particles with Al. *Silicon*, 2019. 11(2): p. 643-649.
- [11] Melaibari, A., et al., Experimental and numerical investigation on strengthening mechanisms of nanostructured Al-SiC composites. *Journal of Alloys and Compounds*, 2019. 774: p. 1123-1132.
- [12] Alizadeh, M. and M.H. Paydar, Fabrication of nanostructure Al/SiCp composite by accumulative roll-bonding (ARB) process. *Journal of Alloys and Compounds*, 2010. 492(1-2): p. 231-235.
- [13] Kang, Y.C. and S.L.I. Chan, Tensile properties of nanometric Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> particulate-reinforced aluminum matrix composites. *Materials Chemistry and Physics*, 2004. 85(2-3): p. 438-443.
- [14] Casati, R., et al., Mechanical and functional properties of ultrafine grained Al wires reinforced by nano-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> particles. *Materials & Design*, 2014. 64: p. 102-109.
- [15] Zabihi, M., M.R. Toroghinejad, and A. Shafyei, Application of powder metallurgy and hot rolling processes for manufacturing aluminum/alumina composite strips. *Materials Science and Engineering a-Structural Materials Properties Microstructure and , Processing*, 2013. 560: p. 567-574.
- [16] Rahimian, M., N. Parvin, and N. Ehsani, Investigation of particle size and amount of alumina on microstructure and mechanical properties of Al matrix composite made by powder metallurgy. *Materials Science and Engineering a-Structural Materials, Properties Microstructure and Processing*, 2010. 527(4-5): p. 1031-1038.
- [17] Zabihi, M., E. Emadoddin, and F. Qods, Processing of Al/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Composite Using Simple Shear Extrusion (SSE) Manufactured by Powder Metallurgy (PM). *Metals and Materials International*, 2020. 26(1): p. 1-13.

- [18] Sun, M.Q., P. Shen, and Q.C. Jiang, Microstructures and mechanical characterizations of high-performance nacre-inspired Al/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> composites. *Composites Part a-Applied Science and Manufacturing*, 2019. 121: p. 465-473.
- [19] Reddy, M.P., et al., Effect of reinforcement concentration on the properties of hot extruded Al-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> composites synthesized through microwave sintering process. , *Materials Science and Engineering a-Structural Materials Properties Microstructure and Processing*.
- [20] Garbiec, D., et al., Properties of Al-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> composites synthesized by spark plasma sintering method. *Archives of Civil and Mechanical Engineering*, 2015. 15(4): p. 933-939.
- [21] Rahimian, M., et al., The effect of sintering temperature and the amount of reinforcement on the properties of Al-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> composite. *Materials & Design*, 2009. 30(8): p. 3333-3337.
- [22] Caballero, E.S., et al., Synthesis and characterization of in situ-reinforced Al-AlN composites produced by mechanical alloying. *Journal of Alloys and Compounds*, 2017. 728: p. 640-644.
- [23] Abdoli, H., et al., Evolutions during synthesis of Al-AlN-nanostructured composite powder by mechanical alloying. *Journal of Alloys and Compounds*, 2008. 461(1-2): p. 166-172.
- [24] Lii, D.F., J.L. Huang, and S.T. Chang, The mechanical properties of AlN/Al composites manufactured by squeeze casting. *Journal of the European Ceramic Society*, 2002. 22(2): p. 253-261.
- [25] Liu, Y.Q., et al., AlN nanoparticle-reinforced nanocrystalline Al matrix composites: Fabrication and mechanical properties. *Materials Science and Engineering a-Structural Materials Properties Microstructure and Processing*, 2009. 505(1-2): p. 151-156.
- [26] Koksai, S., et al., Experimental optimization of dry sliding wear behavior of in situ AlB<sub>2</sub>/Al composite based on Taguchi's method. *Materials & Design*, 2012. 42: p. 124-130.
- [27] Velgosova, O., M. Besterci, and B. Balloková, Influence of Al<sub>4</sub>C<sub>3</sub> nanophase on structural stability and mechanical properties of Al-Al<sub>4</sub>C<sub>3</sub> composites after thermal exposure. *Metallurgical Research & Technology*, 2018. 115(6).
- [28] Zhang, C.X., et al., The improved mechanical properties of Al matrix composites reinforced with oriented beta-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> whisker. *Journal of Materials Science & Technology*, 2019. 35(7): p. 1345-1353.
- [29] Zhang, L., et al., Microtopography and mechanical properties of vacuum hot pressing Al/B<sub>4</sub>C composites. *Ceramics International*, 2018. 44(3): p. 3048-3055.
- [30] Liu, Z.Y., et al., Fabrication of CNT/Al composites with low damage to CNTs by a novel solution-assisted wet mixing combined with powder metallurgy processing. *Materials & Design*, 2016. 97: p. 424-430.
- [31] Zeng, X., et al., Fabrication of homogeneously dispersed graphene/Al composites by solution mixing and powder metallurgy. *International Journal of Minerals Metallurgy and Materials*, 2018. 25(1): p. 102-109.
- [32] Asgharzadeh, H. and M. Sedigh, Synthesis and mechanical properties of Al matrix composites reinforced with few-layer graphene and graphene oxide. *Journal of Alloys and Compounds*, 2017. 728: p. 47-62.
- [33] Yamaguchi M., Bernhardt J., Faerstein K., Shtansky D., Bandoa Y., Golovin I.S., Sinning H.-R., Golberg D. Fabrication and characteristics of melt-spun Al ribbons reinforced with nano/micro-BN phases. *Acta Mater.* 2013. Vol. 61. p. 7604–7615.
- [34] Firestein K.L., Corthay S., Steinman A.E., Matveev A.T., Kovalskii A.M., Sukhorukova I.V., Golberg D., Shtansky D.V. High-strength aluminum-based composites reinforced with BN, AlB<sub>2</sub> and AlN particles fabricated via reactive spark plasma sintering of Al–BN, powder mixtures. *Mater. Sci. Eng. A.* 2017. Vol. 681. p. 1–9.

- [35] Lee K.B., Sim H.S., Heo S.W., Yoo H.R., Cho S.Y., Kwon H. Tensile properties and microstructures of Al composite reinforced with BN particles. *Compos. A*. 2002. Vol. 33. p. 709–715.
- [36] Firestein K.L., Steinman A.E., Golovin I.S., Cifre J., Obraztsova E.A., Matveev A.T., Kovalskii A.M., Lebedev O.I., Shtansky D.V., Golberg D. Fabrication, characterization, and mechanical properties of spark plasma sintered Al–BN nanoparticle composites., . *Mater. Sci. Eng. A*. 2015. Vol. 642. p. 104–112.
- [37] Chen C., Guo L., Luo J., Hao J., Guo Z., Volinsky A. A. Aluminum powder size and microstructure effects on properties of boron nitride reinforced aluminum matrix composites fabricated by semi-solid powder metallurgy. *Mater. Sci. Eng. A*. 2015. , Vol. 646. p. 306–314.
- [38] Xue Y., Jiang B., Bourgeois L., Dai P., Mitome M., Zhang C., Yamaguchi M., Matveev A., Tang C., Bando Y., Tsuchiya K., Golberg D. Aluminum matrix composites reinforced with multi-walled boron nitride nanotubes fabricated by a high-pressure, torsion technique. *Mater. Des*. 2015. Vol. 88. p. 451–460. .
- [39] J.Wang, Z. Li, G. Fan, H. Pan, Z. Chen, D. Zhang, Reinforcement with graphene nanosheets in aluminum matrix composites, *Scr. Mater.* 66 (2012) 594–597.
- [40] Peng, Q., W. Ji, and S. De, Mechanical properties of the hexagonal boron nitride monolayer: Ab initio study. *Computational Materials Science*, 2012. 56: p. 11-17.
- [41] Peng, Q., W. Ji, and S. De, Mechanical properties of the hexagonal boron nitride monolayer: Ab initio study. *Computational Materials Science*, 2012. 56: p. 11-17.
- [42] D.G. Kvashnin, M. Ghorbani-Asl, D.V. Shtansky, D. Golberg, A.V. Krasheninnikov, P.B. Sorokin, Mechanical properties and current-carrying capacity of Al reinforced with graphene/BN, nanoribbons: a computational study, *Nanoscale* 8 (2016) 20080–20089, <https://doi.org/10.1039/C6NR07206B>.
- [43] Cai, Q.R., et al., High thermal conductivity of high-quality monolayer boron nitride and its thermal expansion. *Science Advances*, 2019. 5(6).
- [44] M. Yamaguchi, A. Pakdel, C. Zhi, Y. Bando, D.-M. Tang, K. Faerstein, D. Shtansky D. Golberg. Utilization of multiwalled boron nitride nanotubes for the reinforcement of lightweight aluminum ribbons, *Nanoscale Research Letters* 8(3) (2013), 1-6 (IF=2.78).
- [45] Wang, Zhi & Qu, Rui Tao & Scudino, Sergio & Sun, Baoan & K G, Prashanth & Louzguine-Luzgin, Dmitri & Chen, Ming & Zhang, Zhefeng & Eckert, Jürgen. (2015). Hybrid Nanostructured Aluminum Alloy with Super-High Strength. *NPG Asia Material.* , DOI:10.1038/am.2015.129.
- [46] Wu, Ge & Liu, Chang & Sun, Ligang & Wang, Qing & Sun, Baoan & Han, Bin & Kai, Ji-Jung & Luan, Junhua & Chain, Tsuan & Liu, & Cao, Ke & Cheng, Lizi & Lu, Jian. (2019). Hierarchical nanostructured aluminum alloy with ultrahigh strength and large plasticity.
- [47] Callister, William Jr, *Materials Science and Engineering, An Introduction*. John Wiley & Sons, NY, NY (1985).
- [48] N. Chawla, K.K. Chawla, *Metal Matrix Composites*, Springer, New York, 2004.
- [49] R. Casati, M. Vedani, *Metal Matrix Composites Reinforced by Nano-Particles—A Review*, *Metals (Basel)*. 4 (2014).
- [50] Clausen B, Strunk R, Hans-Werner Z (2017) A Short Review Concerning the Basic Mechanisms of Surface Modifications due to Machining Operations. *Int J Metall Met Phys* 2:004.
- [51] Walter, Carsten & Menezes, Prashanth & Driess, Matthias. (2021). Perspective on Intermetallics Towards Efficient Electrocatalytic Water-Splitting. *Chemical Science*. 12. 10.1039/D1SC01901E. , perspective.
- [52] Askeland, D.R., Fulay, P.P., & Wright, W.J. (1984). *The science and engineering of materials*. DOI:10.1007/978-94-009-1842-9.

- [53] Emadnia, O.; Vieira, M.T.; Vieira, M.F. Characterization of sintered aluminium reinforced with ultrafine tungsten carbide particles. *Metals* 2020, 10, 1416. <https://doi.org/10.3390/met10111416>.
- [54] D. Lahiri, V. Singh, L.H. Li, T. Xing, S. Seal, Y. Chen, A. Agarwal, Insight into reactions and interface between boron nitride nanotube and aluminum, *J. Mater. Res.* 27 (2012) 2760–2770. <https://doi.org/10.1557/jmr.2012.294>.
- [55] Kongshaug, D.R., Ferguson, J.B., Schultz, B.F. et al. Reactive stir mixing of Al–Mg/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>np metal matrix nanocomposites: effects of Mg and reinforcement concentration and method of reinforcement incorporation. *J Mater Sci* 49, 2106–2116 (2014), [doi.org/10.1007/s10853-013-7903-7](https://doi.org/10.1007/s10853-013-7903-7).
- [56] Ferguson, J.B., Lopez, H.F., Rohatgi, P.K. et al. Impact of Volume Fraction and Size of Reinforcement Particles on the Grain Size in Metal–Matrix Micro and Nanocomposites. *Metall Mater Trans A* 45, 4055–4061 (2014). [doi.org/10.1007/s11661-014-2358-2](https://doi.org/10.1007/s11661-014-2358-2).
- [57] A.V. Krasheninnikov, N. Berseneva, D.G. Kvashnin, J. Enkovaara, T. Björkman, P. Sorokin, D. Shtansky, R.M. Nieminen, D. Golberg, Toward stronger Al–BN nanotube composite materials: insights into , bonding at the Al/BN interface from first-principles calculations, *J. Phys. Chem. C* 118 (2014) 26894–26901, <https://doi.org/10.1021/jp509505j>.
- [58] Kaka Ma, Haiming Wen, Tao Hu, Troy D. Topping, Dieter Isheim, David N. Seidman, Enrique J. Lavernia, Julie M. Schoenung, Mechanical behavior and strengthening mechanisms in ultrafine grain precipitation-strengthened aluminum alloy, *Acta Materialia*, Volume , 62, 2014, Pages 141–155, ISSN 1359-6454, [doi.org/10.1016/j.actamat.2013.09.042](https://doi.org/10.1016/j.actamat.2013.09.042).
- [59] Zhang, P.-X.; Yan, H.; Liu, W.; Zou, X.-L.; Tang, B.-B. Effect of T6 heat treatment on microstructure and hardness of nanosized, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> reinforced 7075 aluminum matrix composites. *Metals* 2019, 9, 44. <https://doi.org/10.3390/met9010044>.
- [60] K.L. Firestein, A.E. Steinman, I.S. Golovin, J. Cifre, E.A. Obraztsova, A.T. Matveev, A.M. Kovalskii, O.I. Lebedev, D.V. Shtansky, D. Golberg, Fabrication, characterization, and mechanical properties of spark , plasma sintered Al–BN nanoparticle composites, *Mater. Sci. Eng. A* 642 (2015) 104–112, <https://doi.org/10.1016/j.msea.2015.06.059>.
- [61] S.R. Bakshi, D. Lahiri, A. Agarwal, Carbon nanotube reinforced metal matrix composites - a review, *Int. Mater. Rev.* 55 (2010) 41–64, [doi.org/10.1179/095066009X12572530170543](https://doi.org/10.1179/095066009X12572530170543).
- [62] M. Rahimian, N. Parvin, N. Ehsani, Investigation of particle size and amount of alumina on microstructure and mechanical properties of Al matrix composite made by powder metallurgy, *Mater. Sci. Eng. A* 527 (2010) 1031–1038, <https://doi.org/10.1016/j.msea.2009.09.034>.
- [63] X. Yang, T. Zou, C. Shi, E. Liu, C. He, N. Zhao, Effect of carbon nanotube (CNT) content on the properties of in-situ synthesis CNT reinforced Al composites, *Mater. Sci. Eng. A* 660 (2016) 11–18, <https://doi.org/10.1016/j.msea.2016.02.062>.
- [64] M. Vidal-Sétif, M. Lancin, C. Marhic, R. Valle, J.-L. Raviart, J.-C. Daux, M. Rabinovitch, On the role of brittle interfacial phases on the mechanical properties of carbon fibre reinforced Al-based matrix composites, *Mater. Sci. Eng. A* 272 (1999) 321–333, [doi.org/10.1016/S0921-5093\(99\)00487-6](https://doi.org/10.1016/S0921-5093(99)00487-6).
- [65] T.S. Ward, W. Chen, M. Schoenitz, R.N. Dave, E.L. Dreizin, A study of mechanical alloying processes using reactive milling and discrete element modeling, *Acta Mater.* 53 (2005) 2909–2918, [doi.org/10.1016/j.actamat.2005.03.006](https://doi.org/10.1016/j.actamat.2005.03.006).
- [66] M. Tavoosi, F. Karimzadeh, M.H. Enayati, A. Heidarpour, Bulk Al–Zn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanocomposite prepared by reactive milling and hot pressing methods, *J. Alloys Compd.* 475 (2009) 198–201, [doi.org/10.1016/j.jallcom.2008.07.049](https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2008.07.049).
- [67] S.M. Umbrajkar, S. Seshadri, M. Schoenitz, V.K. Hoffmann, E.L. Dreizin, Aluminum-rich Al–MoO<sub>3</sub> nanocomposite powders prepared by arrested reactive milling, *J. Propuls. Power* 24 (2008) 192–189, [doi.org/10.2514/1.31762](https://doi.org/10.2514/1.31762).

- [68] Fogagnolo, E.M.J.A. Pallone, D.R.Martin, C.S. Kiminami, C. Bolfarini, W.J. Botta, Processing of Al matrix composites reinforced with Al-Ni compounds and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> by reactive milling and reactive sintering, *J. Alloys Compd.* 471 (2009) 448–452, doi.org/10.1016/j.jallcom.2008.03.125.
- [69] K.I. Moon, K.S. Lee, Development of nanocrystalline Al-Ti alloy powders by reactive ball milling, *J. Alloys Compd.* 264 (1998) 258–266, doi.org/10.1016/S0925-8388(97)00262-4.
- [70] Z.-H. Zhang, Z.-F. Liu, J.-F. Lu, X.-B. Shen, F.-C. Wang, Y.-D. Wang, The sintering mechanism in spark plasma sintering – Proof of the occurrence of spark discharge, *Scripta Mater.* 81 (2014) 56–59. <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2014.03.011>.
- [71] D. Tiwari, B. Basu, K. Biswas, Simulation of thermal and electric field evolution during spark plasma sintering, *Ceram. Int.* 35 (2009) 699–708, doi.org/10.1016/j.ceramint.2008.02.013.
- [72] Z.A. Munir, U. Anselmi-Tamburini, M. Ohyanagi, The effect of electric field and pressure on the synthesis and consolidation of materials: a review of the spark plasma sintering method, *J. Mater. Sci.* 41 (2006) 763–777, doi.org/10.1007/s10853-006-6555-2.
- [73] V. Udhayabanu, K.R. Ravi, B.S. Murty, Development of in situ NiAl-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanocomposite by reactive milling and spark plasma sintering, *J. Alloys Compd.* (2011) S223–S228, doi.org/10.1016/j.jallcom.2010.12.091.
- [74] N.S. Karthiselva, S.R. Bakshi, Carbon nanotube and in-situ titanium carbide reinforced titanium diboride matrix composites synthesized by reactive spark plasma sintering, *Mater. Sci. Eng. A* 663 (2016) 38–48, doi.org/10.1016/j.msea.2016.03.098.
- [75] Y. Xue, B. Jiang, L. Bourgeois, P. Dai, M. Mitome, C. Zhang, M. Yamaguchi, A. Matveev, C. Tang, Y. Bando, K. Tsuchiya, D. Golberg, Aluminum matrix composites reinforced with multi-walled boron nitride, nanotubes fabricated by a high-pressure torsion technique, *Mater. Des.* 88 (2015) 451–460, <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2015.08.162>.
- [76] Z.Y. Liu, K. Zhao, B.L. Xiao, W.G. Wang, Z.Y. Ma, Fabrication of CNT/Al composites with low damage to CNTs by a novel solution-assisted wet mixing combined with powder metallurgy processing, *Mater. Des.* 97 (2016) 424–430, <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2016.02.121>.
- [77] H. Choi, J. Shin, B. Min, J. Park, Reinforcing effects of carbon nanotubes in structural aluminum matrix nanocomposites, *J. Mater. Res.* 24 (8) (2017) 2610–2616, <https://doi.org/10.1557/JMR.2009.0318>.
- [78] H. Kwon, M. Estili, K. Takagi, T. Miyazaki, A. Kawasaki, Combination of hot extrusion and spark plasma sintering for producing carbon nanotube reinforced aluminum matrix composites, *Carbon N. Y.* 47 (2008) 570–577, <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2008.10.041>.
- [79] R. Casati, X. Wei, K. Xia, D. Dellasega, A. Tuissi, E. Villa, M. Vedani, Mechanical and functional properties of ultrafine grained Al wires reinforced by nano-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> particles, *Mater. Des.* 64 (2014) 102–109, <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2014.07.052>.
- [80] M. Zabihi, M. Reza, A. Shafyei, Application of powder metallurgy and hot rolling processes for manufacturing aluminum/alumina composite strips, *Mater. Sci. Eng. A* 560 (2013) 567–574, <https://doi.org/10.1016/j.msea.2012.09.103>.
- [81] Y. Kang, S.L. Chan, Tensile properties of nanometric Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> particulate-reinforced aluminum matrix composites, *Mater. Chem. Phys.* 85 (2004) 438–443, <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2004.02.002>.
- [82] M. Alizadeh, M.H. Paydar, Fabrication of nanostructure Al/SiCP composite by accumulative roll-bonding (ARB) process, *J. Alloys Compd.* 492 (2010) 231–235, <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2009.12.026>.
- [83] K.L. Firestein, S. Corthay, A.E. Steinman, A.T. Matveev, A.M. Kovalskii, I.V. Sukhorukova, D. Golberg, D.V. Shtansky, High-strength aluminum-based composites reinforced with BN, AlB<sub>2</sub> and AlN particles fabricated via reactive spark plasma sintering, of Al-BN powder mixtures, *Mater. Sci. Eng. A* 681 (2017) 1–9, <https://doi.org/10.1016/j.msea.2016.11.011>.

- [84] L.A. Dobrzanski, A. Włodarczyk, M. Adamiak, The structure and properties of PM composite materials based on EN AW-2124 aluminum alloy reinforced with the BN or Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ceramic particles, *J. Mater. Process. Technol.* 175 (2006) 186–191, doi.org/10.1016/j.jmatprotec.2005.04.031.
- [85] H.R. Ezatpour, M. Torabi Parizi, S.A. Sajjadi, G.R. Ebrahimi, A. Chaichi, Microstructure, mechanical analysis and optimal selection of 7075 aluminum alloy based composite reinforced with alumina nanoparticles, *Mater. Chem. Phys.* , 178 (2016) 119–127, https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2016.04.078.
- [86] R. Dasgupta, H. Meenai, SiC particulate dispersed composites of an Al-Zn-Mg-Cu alloy: property comparison with parent alloy, *Mater. Char.* 54 (2005) 438–445, doi.org/10.1016/j.matchar.2005.01.012.
- [87] N. Kaushik, P. Kumar, J. Ghose, S.K. Jha, Study of mechanical properties of Al<sub>2014</sub>-B<sub>4</sub>C-Gr hybrid nano composite, *Mater. Today Proc.* 33 (8) (2020) 5573–5576, doi.org/10.1016/j.matpr.2020.03.560.
- [88] A. Muthuchamy, A.R. Annamalai, S.G. Acharyya, N. Nagaraju, D.K. Agrawal, Microstructural and electrochemical behaviour of aluminium alloy composites produced using different sintering techniques, *Mater. Res.* 21 (2018), e20170321, doi.org/10.1590/1980-5373-MR-2017-0321.
- [89] A. Eldesouky, M. Johnsson, H. Svengren, M.M. Attallah, H.G. Salem, Effect of grain size reduction of AA2124 aluminum alloy powder compacted by spark plasma sintering, *J. Alloys Compd.* 609 (2014) 215–221, doi.org/10.1016/j.jallcom.2014.04.136.
- [90] J. Cheng, Q. Cai, B. Zhao, S. Yang, F. Chen, B. Li, Microstructure and mechanical properties of nanocrystalline Al-Zn-Mg-Cu alloy prepared by mechanical alloying and spark plasma sintering, *Materials* 12 (2019) 1255, https://doi.org/10.3390/ma12081255.
- [91] H. Queudet, S. Lemonnier, E. Barraud, J. Guyon, J. Ghanbaja, N. Allain, E. Gaffet, One-step consolidation and precipitation hardening of an ultrafine-grained Al-Zn- Mg alloy powder by Spark Plasma Sintering, *Mater. Sci. Eng. A.* 685 , (2017) 227–234, https://doi.org/10.1016/j.msea.2017.01.009.
- [92] O. Molnarova, P. Malek, J. Veselý, P. Minarik, F. Lukac, T. Chraska, P. Novak, F. Prusa, The influence of milling and spark plasma sintering on the microstructure and properties of the Al7075 alloy, *Materials* 11 (2018) 547, doi.org/ 10.3390/ma11040547.
- [93] H.-b. Chen, K. Tao, B. Yang, J.-S. Zhang, Nanostructured Al-Zn-Mg-Cu alloy synthesized by cryomilling and spark plasma sintering, *Trans. Nonferrous Metals Soc. China* 19 (2009) 1110–1115, https://doi.org/10.1016/S1003-6326(08)60415-X.
- [94] V.V. Kumar, K. Raja, V.S. Chandra Sekar, T. Ramkumar, Thrust force evaluation and microstructure characterization of hybrid composites (Al7075/B<sub>4</sub>C/BN) processed by conventional casting technique, *J. Brazilian Soc. Mech. Sci. Eng.* 41 (2019) 228, doi.org/10.1007/s40430-019-1728-5.
- [95] P.B. Prakash, K.B. Raju, K. Venkatasubbaiah, N. Manikandan, Microstructure analysis and evaluation of mechanical properties of Al 7075 GNP's composites, *Mater. Today Proc.* 5 (2018) 14281–14291, doi.org/10.1016/j.matpr.2018.03.010.
- [96] M. Imran, A.R.A. Khan, S. Megeri, S. Sadik, Study of hardness and tensile strength of Aluminium-7075 percentage varying reinforced with graphite and bagasse-ash composites, *Resour. Technol.* 2 (2016) 81–88, doi.org/10.1016/j.refit.2016.06.007.
- [97] S. Devaganesh, P.K. Dinesh Kumar, N. Venkatesh, R. Balaji, Study on the mechanical and tribological performances of hybrid SiC-Al7075 metal matrix composites, *J. Mater. Res. Technol.* 9 (2020) 3759–3766, doi.org/10.1016/j.jmrt.2020.02.002.
- [98] G.N. Ma, D. Wang, Z.Y. Liu, B.L. Xiao, Z.Y. Ma, An investigation on particle weakening in T6-treated SiC/Al-Zn-Mg-Cu composites, *Mater. Char.* 158 (2019) 109966, doi.org/10.1016/j.matchar.2019.109966.

- [99] A. Muthuchamy, A.R. Annamalai, S.G. Acharyya, N. Nagaraju, D.K. Agrawal, Microstructural and electrochemical behaviour of aluminium alloy composites produced using different sintering techniques, *Mater. Res.* 21 (2018), e20170321, <https://doi.org/10.1590/1980-5373-MR-2017-0321>.
- [100] Golberg D., Bando Y., C.Tang C., Zhi C. Y. Boron Nitride Nanotubes // *Advanced Materials*. 2007. Vol. 19, № 18. p. 2413–2432.
- [101] B. Podgornik, T. Kosec, A. Kocijan, Donik, Tribological behaviour and lubrication performance of hexagonal boron nitride (h-BN) as a replacement for graphite in aluminium forming, *Tribol. Int.* 81 (2015) 267-275, 275, <https://doi.org/10.1016/j.triboint.2014.09.011>.
- [102] Kovalskii, A.M., Matveev, A.T., Lebedev, O.I., Sukhorukova, I.V., Firestein, K.L., Steinman, A.E., Shtansky, D.V., & Golberg, D.V. (2016). Growth of spherical boron oxynitride nanoparticles with smooth and petalled surfaces during a chemical vapour , deposition process. *CrystEngComm*, 18, 6689-6699, DOI:10.1039/C6CE01126H.
- [103] M. Yamaguchi, F. Meng, K. Firestein, K. Tsuchiya, D. Golberg, Powder metallurgy routes toward aluminum boron nitride nanotube composites, their morphologies, structures and, mechanical properties, *Mater. Sci. Eng. A.* 604 (2014) 9–17. doi:10.1016/J.MSEA.2014.02.086.
- [104] W.-L Wang, J-Q Bi, S. Wang, K.N. Sun, M. Du, L. Ming, N-N Long & Y.J. Bai, Yu-Jun. (2011). Microstructure and mechanical properties of alumina ceramics reinforced by boron nitride nanotubes. *J.Eur.Ceram. Soc.* 31. , 2277-2284. 10.1016/j.jeurceramsoc.2011.05.042.
- [105] X. Wei, M.S. Wang, Y. Bando, D. Golberg, Tensile tests on individual multi-walled boron nitride nanotubes, *Adv. Mater.* 22 (2010) 4895–4899. dx.doi.org/10.1002/adma.201001829.
- [106] C. Lee, X. Wei, J.W. Kysar, J. Hone, Measurement of the elastic properties and intrinsic strength of monolayer graphene, *Science* 321 (2008) 385–388. dx.doi.org/10.1126/science.1157996.
- [107] D. Lahiri, A. Hadjikhani, C. Zhang, T. Xing, L.H. Li, Y. Chen, A. Agarwal, Boron nitride nanotubes reinforced aluminum composites prepared by spark plasma sintering: Microstructure, mechanical properties and deformation behavior, *Mater. Sci. Eng. A* 574 (2013) 149-156. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2013.03.022>.
- [108] M. Yamaguchi, J. Bernhardt, K. Faerstein, D. Shtansky, Y. Bando, I.S. Golovin, H.-R. Sinning, D. Golberg, Fabrication and characteristics of melt-spun Al ribbons reinforced with nano/micro-BN phases, *Acta Mater.* 61 (2013) 7604–7615., doi:10.1016/J.ACTAMAT.2013.08.062.
- [109] P. Nautiyal, C. Zhang, B. Boesl, A. Agarwal, Non-equilibrium wetting and capture of boron nitride nanotubes in molten aluminum during plasma spray, *Scr. Mater.* 151 (2018) 71-75. <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2018.03.037>.
- [110] M. Antillon, P. Nautiyal, A. Loganathan, B. Boesl, A. Agarwal, Strengthening in boron nitride nanotube reinforced aluminum composites prepared by roll bonding, *Adv. Eng. Mater.* 20 (2018) 1800122, doi.org/10.1002/adem.201800122.
- [111] M. Penchal Reddy, V. Manakari, G. Parande, F. Ubaid, R.A. Shakoor, A.M.A. Mohamed, M. Gupta, Enhancing compressive, tensile, thermal and damping response of pure Al using BN nanoparticles, *J. Alloys Compd.* 762 (2018) 398e408. , doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.05.205.
- [112] S. Nam, K. Chang, W. Lee, M.J. Kim, J.Y. Hwang, H. Choi, Structural effect of two-dimensional BNNS on grain growth suppressing behaviors in Al-matrix nanocomposites, *Sci. Rep.* 8 (2018) 1614, doi.org/10.1038/s41598-018-20150-5.
- [113] C. Chen, L. Guo, J. Luo, J. Hao, Z. Guo, A.A. Volinsky, Aluminum powder size and microstructure effects on properties of boron nitride reinforced aluminum matrix composites fabricated by semi-solid powder metallurgy, *Mater. Sci. Eng. A* 646(2015) 306–314. , dx.doi.org/10.1016/j.msea.2015.08.081.
- [114] Y. Du, S. Li, K. Zhang, K. Lu, BN/Al composite formation by high-energy ball milling, *Scr. Mater.* 36 (1997) 7–14. [http://dx.doi.org/10.1016/S1359-6462\(96\)00335-1](http://dx.doi.org/10.1016/S1359-6462(96)00335-1).

- [115] P. Nautiyal, A. Gupta, S. Seal, B. Boesl, A. Agarwal, Reactive wetting and filling of boron nitride nanotubes by molten aluminum during equilibrium solidification, *Acta Mater.* 126 (2017) 124–131. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2016.12.034>.
- [116] Корте Ш., Кутжанов М., Ковальский, А.М, Конопацкий, А.С, Квашнин, Д.Г, Приходько, Е.М, Сорокин, П.Б, Штанский, Д.В, Матвеев, А.Т. (2020). Получение гетерогенных наночастиц Al/BN в микроволновой плазме. *Ж.Т.ф.*, doi.org/46. 25. 10.21883/PJTF.2020.10.49427.18154.
- [117] R. Gostariani, R. Ebrahimi, M.A. Asadabad, M.H. Paydar, Mechanical properties of Al/BN nanocomposites fabricated by planetary ball milling and conventional hot extrusion, *Acta Metall.*, *Sin.* (Engl. Lett.) 31 (2018) 245–253. <https://doi.org/10.1007/s40195-017-0640-1>.
- [118] M.V. Gorshenkov, S.D. Kaloshkin, V.V. Tcherdyntsev, V.D. Danilov, V.N. Gulbin, Dry sliding friction of Al-based composites reinforced with various boron-containing particles, *J. Alloy. Compd.* (2012) S126–S129. [dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2011.12.065](https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2011.12.065).
- [119] G.A. Sweet, M. Brochu, R.L. Hexemer, I.W. Donaldson, D.P. Bishop, Consolidation of aluminum-based metal matrix composites via spark plasma sintering, *Mater. Sci.Eng. A* 648 (2015) 123–133. [dx.doi.org/10.1016/j.msea.2015.09.027](https://doi.org/10.1016/j.msea.2015.09.027).
- [120] C. Suryanarayana, E. Ivanov, V. Boldyrev, The science and technology of mechanical alloying, *Mater. Sci. Eng. A*. 304–306 (2001) 151–158.
- [121] R.H.R.C. and K. Van Benthem, *Sintering: Mechanisms of Conventional Nanodensification and Field Assisted Processes*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2013.
- [122] Deepika, L.H. Li, A.M. Glushenkov, S.K. Hait, P. Hodgson, Y. Chen, High-efficient production of boron nitride nanosheets via an optimized ball milling process for , lubrication in oil, *Sci. Rep.* 4 (2015) 7288. doi:10.1038/srep07288.
- [123] M. Tokita: *J. Soc. Powder Technol. Jpn.*, 1993, vol. 30, pp. 790–804.
- [124] ISO 6507 or GOST R ISO 6507-1, *Metals and Alloys. Vickers Hardness Test*, International Organization for Standardization, 2007.
- [125] Zhang, P., Li, S., & Zhang, Z. (2011). General relationship between strength and hardness. *Materials Science and Engineering A-structural Materials Properties Microstructure and Processing*, 529, 62–73.
- [126] G. Kresse, J. Furthmüller, Efficiency of ab-initio total energy calculations for metals and semiconductors using a plane-wave basis set, *Comput. Mater.Sci.* 6 (1996) 15–50, [doi.org/10.1016/0927-0256\(96\)00008-0](https://doi.org/10.1016/0927-0256(96)00008-0).
- [127] G. Kresse, J. Furthmüller, Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set, *Phys. Rev. B* 54 (1996)11169–11186, [doi.org/10.1103/PhysRevB.54.11169](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.54.11169).
- [128] P.E. Blöchl, Projector augmented-wave method, *Phys. Rev. B* 50 (1994) 17953–17979, [doi.org/10.1103/PhysRevB.50.17953](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.50.17953).
- [129] J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, Generalized gradient approximation made simple, *Phys. Rev. Lett.* 77 (1996) 3865–3868, [doi.org/10.1103/PhysRevLett.77.3865](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.77.3865).
- [130] H.J. Monkhorst, J.D. Pack, Special points for Brillouin-zone integrations, *Phys. Rev. B* 13 (1976) 5188e5192., [doi.org/10.1103/PhysRevB.13.5188](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.13.5188).
- [131] G. Henkelman, B.P. Uberuaga, H. Jönsson, A climbing image nudged elastic band method for finding saddle points and minimum energy paths, *J. Chem. Phys.* 113 (2000) 9901e9904, [doi.org/10.1063/1.1329672](https://doi.org/10.1063/1.1329672).
- [132] M.S. Daw, M.I. Baskes, Embedded-atom method: derivation and application to impurities, surfaces, and other defects in metals, *Phys. Rev. B* 29 (1984) 6443–6453, [doi.org/10.1103/PhysRevB.29.6443](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.29.6443).

- [133] X.W. Zhou, H.N.G. Wadley, R.A. Johnson, D.J. Larson, N. Tabat, A. Cerezo, A. K. Petford-Long, G.D.W. Smith, P.H. Clifton, R.L. Martens, T.F. Kelly, Atomic scale structure of sputtered metal multilayers, *Acta Mater.* 49 (2001) 4005–4015, doi.org/10.1016/S13.
- [134] A. Kinaci, J.B. Haskins, C. Sevik, T. Çağın, Thermal conductivity of BN-C nanostructures, *Phys. Rev. B* 86 (2012) 115410, doi.org/10.1103/PhysRevB.86.115410.
- [135] T. Bjorkman, Van der Waals density functional for solids, *Phys. Rev. B* 86 (2012) 165109, <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.86.165109>.
- [136] Plimpton, Fast parallel algorithms for short-range molecular dynamics, *J. Comput. Phys.* 117 (1995) 1–19, doi.org/10.1006/jcph.1995.1039.
- [137] H. Fujii, H. Nakae, K. Okada, Interfacial reaction wetting in the boron nitride/ molten aluminum system, *Acta Metall. Mater.* 41 (1993) 2963-2971. [https://doi.org/10.1016/0956-7151\(93\)90111-5](https://doi.org/10.1016/0956-7151(93)90111-5).
- [138] P. Shen, H. Fujii, K. Nogi, Effect of temperature and surface roughness on the wettability of boron nitride by molten Al, *J. Mater. Sci.* 42 (2007) 3564-3568, <https://doi.org/10.1007/s10853-007-1561-6>.
- [139] Z.P. Xia, Z.Q. Li, C.J. Lu, B. Zhang, Y. Zhou, Structural evolution of Al/BN mixture during mechanical alloying, *J. of Alloys and Compds.* 399 (2005) 139-143, 10.1016/j.jallcom.2005.03.087.
- [140] B. Chen, J. Shen, X. Ye, H. Imai, J. Umeda, M. Takahashi, K. Kondoh, Solid-state interfacial reaction and load transfer efficiency in carbon nanotubes (CNTs)-reinforced aluminum matrix composites, *Carbon* 114 (2017) 198–208, <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2016.12.013>.
- [141] P. Cavaliere, B. Sadeghi, A. Shabani, Carbon nanotube reinforced aluminum matrix composites produced by spark plasma sintering, *J. Mater. Sci.* 52 (2017) 8618–8629, <https://doi.org/10.1007/s10853-017-1086-6>.
- [142] B. Sadeghi, M. Shamanian, F. Ashrafizadeh, P. Cavaliere, A. Rizzo, Influence of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticles on microstructure and strengthening mechanism of Al-based nanocomposites produced via spark , plasma sintering, *J. Mater. Eng. Perform.* 26 (2017) 2928–2936, <https://doi.org/10.1007/s11665-017-2699-2>.
- [143] H. Zhu, Z. Yu, B. Hua, J. Li, J. Huang, Z. Xie, Chemical reaction mechanism, microstructural characteristics and mechanical properties of in situ ( $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+ ZrB<sub>2</sub>)/Al composites, *Mater. Chem. Phys.* 196 , (2017) 45–51, <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2017.04.039>.
- [144] D. Markó, K.G. Prashanth, S. Scudino, Z. Wang, N. Ellendt, V. Uhlenwinkel, J. Eckert, Al based metal matrix composites reinforced with Fe<sub>49.9</sub>Co<sub>35.1</sub>Nb<sub>7.7</sub>B<sub>4.5</sub>Si<sub>2.8</sub> glassy powder: mechanical behavior , plasma sintered Al-BN nanoparticle composites, *Mater. Sci. Eng. A* 642 (2015) 104–112, <https://doi.org/10.1016/j.msea.2015.06.059>.
- [145] S. Khoramkhorshid, M. Alizadeh, A.H. Taghvaei, S. Scudino, Microstructure and mechanical properties of Al-based metal matrix composites reinforced with Al<sub>84</sub>Gd<sub>6</sub>Ni<sub>7</sub>Co<sub>3</sub> glassy particles produced by , accumulative roll bonding, *Mater. Des.* 90 (2016) 137–144, <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2015.10.063>.
- [146] B. Guo, M. Song, J. Yi, S. Ni, T. Shen, Y. Du, Improving the mechanical properties of carbon nanotubes reinforced pure aluminum matrix composites by achieving non-equilibrium interface, *Mater. Des.* 120 , (2017) 56–65, <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2017.01.096>.
- [147] W. Zhou, T. Yamaguchi, K. Kikuchi, N. Nomura, A. Kawasaki, Effectively enhanced load transfer by interfacial reactions in multi-walled carbon nanotube reinforced Al matrix composites, *Acta Mater.* 125 (2017) , 369–376, <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2016.12.022>.
- [148] Y. Xue, R. Shen, S. Ni, M. Song, D. Xiao, Fabrication, microstructure and mechanical properties of Al–Fe intermetallic particle reinforced Al-based composites, *J. Alloys Compd.* 618 (2015) 537–544, <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2014.09.009>.

- [149] B. Guo, S. Ni, J. Yi, R. Shen, Z. Tang, Y. Du, M. Song, Microstructures and mechanical properties of carbon nanotubes reinforced pure aluminum composites synthesized by spark plasma sintering and hot rolling, *Mater. Sci. Eng. A* 698 (2017) 282–288, <https://doi.org/10.1016/j.msea.2017.05.068>.
- [150] D.G. Kvashnin, M. Ghorbani-Asl, D. V. Shtansky, D. Golberg, A. V. Krasheninnikov, P.B. Sorokin, Mechanical properties and current-carrying capacity of Al reinforced with graphene/BN, nanoribbons: a computational study, *Nanoscale* 8 (2016) 20080–20089. doi:10.1039/C6NR07206B.
- [151] Y. Chen, H. Liang, Q. Abbas, J. Liu, J. Shi, X. Xia, H. Zhang, G. Du, Growth and characterization of porous sp<sup>2</sup>-BN films with hollow spheres under hydrogen etching, effect via borazane thermal CVD, *Appl. Surf. Sci.* 452 (2018) 314–321. doi:10.1016/J.APSUSC.2018.04.217.
- [152] J. Xiong, J. Luo, L. Yang, J. Pang, W. Zhu, H. Li, Boron defect engineering in boron nitride nanosheets with improved adsorptive desulfurization performance, *J. Ind. Eng., Chem.* 64 (2018) 383–389. doi:10.1016/J.JIEC.2018.04.001.
- [153] Y. Zhan, J. Yan, M. Wu, L. Guo, Z. Lin, B. Qiu, G. Chen, K. Wong, Boron nitride nanosheets as a platform for fluorescence sensing, *Talanta* 174 (2017) 365–371., doi:10.1016/J.TALANTA.2017.06.032.
- [154] M. Nasr, L. Soussan, R. Viter, C. Eid, R. Habchi, P. Miele, M. Bechelany, High photodegradation and antibacterial activity of BN–Ag/TiO<sub>2</sub> composite nanofibers under, visible light, *New J. Chem.* 42 (2018) 1250–1259. doi:10.1039/C7NJ03183A.
- [155] J. Kim, S. Lee, Y.R. Uhm, J. Jun, C.K. Rhee, G.M. Kim, Synthesis and growth of boron nitride nanotubes by a ball milling–annealing process, *Acta Mater.* 59 (2011) 2807–2813. doi:10.1016/J.ACTAMAT.2011.01.019.
- [156] A.E. Steinman, S. Corthay, K.L. Firestein, D.G. Kvashnin, A.M. Kovalskii, A.T. Matveev, P.B. Sorokin, D. V. Golberg, D. V. Shtansky, Al-based composites reinforced with AlB<sub>2</sub>, AlN and BN phases:, Experimental and theoretical studies, *Mater. Des.* 141 (2018) 88–98. doi:10.1016/J.MATDES.2017.12.022.
- [157] A. Bisht, V. Kumar, L.H. Li, Y. Chen, A. Agarwal, D. Lahiri, Effect of warm rolling and annealing on the mechanical properties of aluminum composite reinforced with boron nitride nanotubes, *Mater. Sci. Eng. A* 710 (2018) 366-373. , . <https://doi.org/10.1016/j.msea.2017.10.101>.
- [158] M.C. Şenel, M. Gürbüz, Synergistic effect of graphene/boron nitride binary nanoparticles on aluminum hybrid composite properties, *Adv. Compos. Hybrid Mater.* (2021) , <https://doi.org/10.1007/s42114-021-00209-0>.
- [159] M.P. Reddy, V. Manakari, G. Parande, F. Ubaid, R.A. Shakoor, A.M.A. Mohamed, M. Gupta, Enhancing compressive, tensile, thermal and damping response of pure Al using BN nanoparticles, *J. Alloys Compd.* 762 (2018) 398-408, <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.05.205>.
- [160] K.U. Yusupov, S. Corthay, A.V. Bondarev, A.M. Kovalskii, A.T. Matveev, D. Arkhipov, D. Golberg, D.V. Shtansky, Spark plasma sintered Al-based composites reinforced with BN , nanosheets exfoliated under ball milling in ethylene glycol, *Mater. Sci. Eng. A* 745 (2019) 74-81. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2018.12.040>.
- [161] T. Gao, Y. Bian, Z. Li, Q. Xu, H. Yang, K. Zhao, X. Liu, Synthesis of a (ZrAl<sub>3</sub>-AlN)/Al composite and the influence of particles content and element Cu on the microstructure and, mechanical properties, *J. Alloys Compd.* 791 (2019) 730-738. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.03.416>.
- [162] M. Balog, P. Yu, M. Qian, M. Behulova, P. Svec Sr., R. Cicka, Nanoscaled Al–AlN composites consolidated by equal channel angular pressing (ECAP) of partially in situ nitrided Al powder, *Mater. Sci. Eng. A* 562 (2013) 190-195. <http://dx.doi.org/10.1016/j.msea.2012.11.040>.

- [163] K.V. Ivanov, S.V. Razorenov, G.V. Garkushin, Investigation of structure and mechanical properties under quasi-static and planar impact loading of aluminum composite reinforced with  $\text{Al}_2\text{O}_3$  nanoparticles of different shape, *Mater. Today Comm.* (2021) 102942. <https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2021.102942>.
- [164] Z. Zhang, G. Fan, Z. Tan, H. Zhao, Y. Xu, D. Xiong, Z. Li, Towards the strength-ductility synergy of  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}$  composite through the design of roughened interface, *Comp. Part B* 224 (2021) , 109251. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2021.109251>.
- [165] M. Balog, P. Krizik, P. Svec Jr., L. Orovcik, Industrially fabricated in-situ Al-AlN metal matrix composites (part A): Processing, thermal stability, and microstructure, *J. Alloys Compd.* 883 (2021) 160858. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.160858>.
- [166] Y. Bian, T. Gao, G. Liu, X. Ma, Y. Ren, X. Liu, Design of an in-situ multi-scale particles reinforced ( $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrB}_2\text{-AlN}$ )/Al composite with high strength, elasticity modulus and thermal stability, *Mater. Sci. Eng. A* 775 (2020) 138983, <https://doi.org/10.1016/j.msea.2020.138983>.
- [167] Q. Xu, X. Ma, K. Hu, T. Gao, X. Liu, A novel ( $\text{AlN}+\text{Si}_3\text{N}_4$ )/Al composite with well-balanced strength and ductility, *Mater. Sci. Eng. A* 726 (2018) 113-119. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2018.04.053>.
- [168] J. Sethi, S. Jena, S. Das, K. Das, Synthesis and properties of Al-AlN-CuCNT and Al-Y<sub>2</sub>W<sub>3</sub>O<sub>12</sub> CuCNT hybrid composites, *Mater. Sci. Eng. A* 810 (2021) 140919. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2021.140919>.
- [169] S. Yu, W. Li, Z. He, Study on tensile strengths of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  short fiber reinforced Zn-Al alloy composites at elevated temperatures, *J. Alloys Compd.* 431 (2007) L8-L11. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2006.05.094>.
- [170] Y.-L. Wu, C.-G. Chao, Deformation and fracture of  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al-Zn-Mg-Cu}$  metal matrix composites at room and elevated temperatures, *Mater. Sci. Eng. A* 282 (2000) 193-202. [https://doi.org/10.1016/S0921-5093\(99\)00762-5](https://doi.org/10.1016/S0921-5093(99)00762-5).
- [171] L. Ren, T. Gao, J. Nie, G. Liu, X. Liu, A novel core-shell  $\text{TiC}_x$  particle by modifying  $\text{TiC}_x$  with B element and the preparation of the ( $\text{TiC}_x + \text{AlN}$ )/Al composite, *J. Alloys Compd.* 894 (2021) 162448. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.162448>.
- [172] D.G. Kvashnin, K.L. Firestein, Z.I. Popov, S. Corthay, P.B. Sorokin, D.V. Golberg, D.V. Shtansky, Al - BN interaction in a high-strength lightweight Al/BN metal-matrix composite: Theoretical , modelling and experimental verification, *J. Alloys Compd.* 782 (2019) 875-880. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.12.261>.
- [173] S. Kurita, Z.-Q. Zeng, H. Takebe, K. Morinaga, Reaction and phase relations in the AlN-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> system, *Mater. Trans.* 35(4) (1994) 258-261. <https://doi.org/10.2320/matertrans1989.35.258>.
- [174] A.S. Konopatsky, D.G. Kvashnin, S. Corthay, I. Boyarintsev, K.L. Firestein, A. Orekhov, N. Arkharova, D.V. Golberg, D.V. Shtansky, Microstructure evolution during Al<sub>10</sub>SiMg molten , alloy/BN microflakes interactions in metal matrix composites obtained through 3D printing, *J. Alloys Compd.* 859 (2021) 157765. [doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.157765](https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.157765).
- [175] J.M. McNaney, R.M. Cannon, R.O. Ritchie, Fracture and fatigue-crack growth along aluminum-alumina interfaces, *Acta Mater.* 44(12) (1996) 4713-4728. [https://doi.org/10.1016/S1359-6454\(96\)00126-7](https://doi.org/10.1016/S1359-6454(96)00126-7).
- [176] W. Zhang, J.R. Smith, Nonstoichiometric interfaces and  $\text{Al}_2\text{O}_3$  adhesion with Al and Ag, *Phys. Rev. Lett.* 85(15) (2000) 3225-3228. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.85.3225>.
- [177] R.G. Munro, Evaluated material properties for a sintered  $\alpha$ -alumina, *J. Am. Ceram. Soc.* 80(8) (1997) 1919-1928. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1997.tb03074.x>.
- [178] F. Tang, I.E. Anderson, T. Gnaupel-Herold, H. Prask, Pure Al matrix composites produced by vacuum hot pressing:tensile properties and strengthening mechanisms, *Mater. Sci. Eng. A* 383 (2004) 362-373. . <https://doi.org/10.1016/j.msea.2004.05.081>.

- [179] F. Campbell, Elements of metallurgy and engineering alloys, ASM Int. (2008) 656, <https://doi.org/10.1361/emea2008p243>.
- [180] F. Czerwinski, Thermal stability of aluminum alloys, *Materials* 13 (2020) 3441, <https://doi.org/10.3390/ma13153441>.
- [181] P. Villars, Al-Cu binary phase diagram 0-2.7 at.% Cu. [https://materials.springer.com/isp/phase-diagram/docs/c\\_0102006](https://materials.springer.com/isp/phase-diagram/docs/c_0102006).
- [182] Villars, P. Al-Zn binary phase diagram 0-45 at.% Zn. [https://materials.springer.com/isp/phase-diagram/docs/c\\_0906809](https://materials.springer.com/isp/phase-diagram/docs/c_0906809).
- [183] The Mg-Al binary phase diagram: datasheet from MSI Eureka in Springer Materials. [https://materials.springer.com/msi/phase-diagram/docs/sm\\_msi\\_r\\_10\\_012175\\_01\\_full\\_LnkDia0](https://materials.springer.com/msi/phase-diagram/docs/sm_msi_r_10_012175_01_full_LnkDia0).
- [184] . Zobac, A. Kroupa, A. Zemanova, K.W. Richter, Experimental description of the Al-Cu binary phase diagram, *Metall. Mater. Trans.* 50 (2019) 3805–3815, <https://doi.org/10.1007/s11661-019-05286-x>.
- [185] T. Soma, M. Ishizuka, H.M. Kagaya, Formation of AlCu solid solution and bulk properties, *Solid State Commun.* 95 (1995) 479–482, [https://doi.org/10.1016/0038-1098\(95\)00233-2](https://doi.org/10.1016/0038-1098(95)00233-2).
- [186] M. Draissia, M.Y. Debili, Study of solid-solution hardening in binary aluminiumbasedalloys, *Cent. Eur. J. Phys.* 3 (2005) 395–408, <https://doi.org/10.2478/bf02475646>.
- [187] G.F.V. Voort, J. Asensio-Lozano, The Al-Si phase diagram, *Microsc. Microanal* 15 (2009) 60–61, <https://doi.org/10.1017/S1431927609092642>.
- [188] H. Mii, M. Senoo, I. Fujishiro, Solid solubility of Si in Al under high pressure, *Jpn. J. Appl. Phys.* 15 (1976) 777, <https://doi.org/10.1143/JJAP.15.777>.
- [189] J.B. Fogagnolo, D. Amador, E.M. Ruiz-Navas, J.M. Torralba, Solid solution in Al- 4.5 wt% Cu produced by mechanical alloying, *Mater. Sci. Eng. A.* 433 (2006) 45–49, <https://doi.org/10.1016/j.msea.2006.07.005>.
- [190] Y. Wei, J. Li, J. Xiong, F. Zhang, Investigation of interdiffusion and intermetallic compounds in Al–Cu joint produced by continuous drive friction welding, *Eng. Sci. Technol.* 19 (2016) 90–95, <https://doi.org/10.1016/j.jestch.2015.05.009>.
- [191] W.-W. Zhang, Y.-L. Zhao, D.-T. Zhang, Z.-Q. Luo, C. Yang, Y.-Y. Li, Effect of Si addition and applied pressure on microstructure and tensile properties of as-cast Al-5.0Cu-0.6Mn-1.2Fe alloys, *Trans. Nonferrous Metals Soc. , China* 28 (2018) 1061–1072, [https://doi.org/10.1016/S1003-6326\(18\)64765-X](https://doi.org/10.1016/S1003-6326(18)64765-X).
- [192] J.E. Hatch, *Aluminum: Properties and Physical Metallurgy*, ASM International, American Society for Metals, 1984, p. 424.
- [193] A.E. Ares, S.F. Gueijman, C.E. Schvezov, An experimental investigation of the columnar-to-equiaxed grain transition in aluminum-copper hypoeutectic and eutectic alloys, *J. Cryst. Growth* 312 (2010) 2154–2170, <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2010.04.040>.
- [194] W. Du, C. Song, F. Zhang, M. Jiang, Q. Zhai, K. Han, The effect of convection on microstructures and interface stability of Al-4.5wtpctCu alloy made by directional solidification, *Met. Mater. Trans. B* 46 (2015) 2423–2429, <https://doi.org/10.1007/s11663-015-0433-8>.
- [195] X. Liao, Q. Zhai, C. Song, W. Chen, Y. Gong, Effects of electric current pulse on stability of solid/liquid interface of Al–4.5 wt.% Cu alloy during directional solidification, *Mater. Sci. Eng. A* 466 (2007) 56–60, <https://doi.org/10.1016/j.msea.2007.02.022>.
- [196] X.B. Yang, J.H. Chen, J.Z. Liu, F. Qin, J. Xie, C.L. Wu, A high-strength AlZnMg alloy hardened by the T-phase precipitates, *J. Alloys Compd.* 610 (2014) 69–73, <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2014.04.185>.

- [197] J.Z. Liu, J.H. Chen, X.B. Yang, S. Ren, C.L. Wu, H.Y. Xu, J. Zou, Revisiting the precipitation sequence in Al-Zn-Mg-based alloys by high-resolution transmission electron microscopy, *Scripta Mater.* 63 (2010) 1061–1064, <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2010.08.001>.
- [198] G.N. Ma, D. Wang, Z.Y. Liu, B.L. Xiao, Z.Y. Ma, An investigation on particle weakening in T6-treated SiC/Al-Zn-Mg-Cu composites, *Mater. Char.* 158 (2019) 109966, <https://doi.org/10.1016/j.matchar.2019.109966>.
- [199] P. Madhukar, N. Selvaraj, R. Gujjala, C.S.P. Rao, Production of high performance AA7150-1% SiC nanocomposite by novel fabrication process of ultrasonication assisted stir casting, *Ultrason. Sonochem.* 58 (2019) 104665, <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2019.104665>.
- [200] S. Mondol, T. Alam, R. Banerjee, S. Kumar, K. Chattopadhyay, Development of a high temperature high strength Al alloy by addition of small amounts of Sc and Mg to 2219 alloy, *Mater. Sci. Eng. A.* 687 (2017) 221–231, <https://doi.org/10.1016/j.msea.2017.01.037>.
- [201] Z.Y. Liu, B.L. Xiao, W.G. Wang, Z.Y. Ma, Elevated temperature tensile properties and thermal expansion of CNT/2009Al composites, *Compos. Sci. Technol.* 72(2012) 1826–1833, <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2012.07.021>.
- [202] R. Valiev, M.Yu Murashkin, I. Sabirov, A nanostructural design to produce highstrength Al alloys with enhanced electrical conductivity, *Scripta Mater.* 76 (2014) 13–16, <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2013.12.002>.
- [203] S.A. Awe, Elevated temperature tensile properties of a ternary eutectic Al-27%Cu- 5%Si cast alloy, *Int. J. Lightweight Mater. Manufact.* 4 (2021) 18–26, <https://doi.org/10.1016/j.ijlmm.2020.07.004>.
- [204] L. Pan, S. Zhang, Y. Yang, N. Gupta, C. Yang, Y. Zhao, Z. Hu, High-temperature mechanical properties of aluminum alloy matrix composites reinforced with Zr and Ni trialuminides synthesized by in situ reaction, *Metall. Mater. Trans.* 51 (2019) 214–225, <https://doi.org/10.1007/s11661-019-05511-7>.
- [205] W.-S. Tian, Q.-L. Zhao, Q.-Q. Zhang, F. Qiu, Q.-C. Jiang, Simultaneously increasing the high-temperature tensile strength and ductility of nano-sized TiCp reinforced Al-Cu matrix composites, *Mater. Sci. Eng. A* 717 (2018) 105–112, <https://doi.org/10.1016/j.msea.2018.01.069>.
- [206] D. Broek, The role of inclusions in ductile fracture and fracture toughness, *Eng. Fract. Mech.* 5 (1973) 55–56, [https://doi.org/10.1016/0013-7944\(73\)90007-6](https://doi.org/10.1016/0013-7944(73)90007-6).
- [207] S. Liu, Y. Wang, T. Muthuramalingam, G. Anbuezhayan, Effect of B4C and MoS2 reinforcement on micro-structure and wear properties of aluminum hybrid composite for automotive applications, *Composites Part B* 176 (2019) , 107329, <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2019.107329>.
- [208] N. Ramadoss, K. Pazhanivel, G. Anbuezhayan, Synthesis of B4C and BN reinforced Al7075 hybrid composites using stir-casting method, *J. Mater. Res. Technol.* 9 (2020) 6297–6304, <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2020.03.043>.
- [209] ] A. Kumar, K. Pal, S. Mula, Effects of cryo-FSP on metallurgical and mechanical properties of stir cast Al7075-SiC nanocomposites, *J. Alloys Compd.* 852 (2021)156295, <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.156295>.
- [210] A. Kumar, K. Pal, S. Mula, Simultaneous improvement of mechanical strength, ductility and corrosion resistance of stir cast Al7075-2%SiC micro- and nanocomposites by friction stir processing, *J. Manuf. Process.* 30 (2017) 1–13, <https://doi.org/10.1016/j.jmapro.2017.09.005>.
- [211] G.B.V. Kumar, C.S.P. Rao, N. Selvaraj, M.S. Bhagyashekar, Studies on Al 6061-SiC and Al 7075-Al2O3 metal matrix composites, *J. Miner. Mater. Char. Eng.* 9 (2010) 43–55, <https://doi.org/10.4236/jmmce.2010.91004>.
- [212] S. Mondol, T. Alam, R. Banerjee, S. Kumar, K. Chattopadhyay, Development of a high temperature high strength Al alloy by addition of small amounts of Sc and Mg to 2219 alloy, *Mater. Sci. Eng. A.* 687 (2017) 221–231, <https://doi.org/10.1016/j.msea.2017.01.037>.

- [213] B. Chen, X.Y. Zhou, B. Zhang, K. Kondoh, J.S. Li, M. Qian, Microstructure, tensile properties and deformation behaviors of aluminium metal matrix composites coreinforced by ex-situ carbon nanotubes and in-situ alumina nanoparticles, *Mater. Sci. Eng. A* 795 (2020) 139930, <https://doi.org/10.1016/j.msea.2020.139930>.
- [214] Q. Li, F.E. Wawner, Characterization of a cubic phase in an Al-Cu-Mg-Ag alloy, *J. Mater. Sci.* 32 (1997) 5363–5370, <https://doi.org/10.1023/A:1018675029786>.
- [215] G. Lutjering, J.C. Williams, *Titanium*, second ed., Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2007, p. 435, <https://doi.org/10.1007/978-3-540-73036-1>.
- [216] R. Haubner, M. Wilhelm, R. Weissenbacher, B. Lux, Boron nitrides - properties, synthesis and applications, in: *High Performance Non-oxide Ceramics II*, Springer- Verlag Berlin Heidelberg, 2002, p. 1–45, [https://doi.org/10.1007/3-540-45623-6\\_1](https://doi.org/10.1007/3-540-45623-6_1).
- [217] N. Kaushik, P. Kumar, J. Ghose, S.K. Jha, Study of mechanical properties of Al<sub>2014</sub>-B<sub>4</sub>C-Gr hybrid nano composite, *Mater. Today Proc.* 33 (8) (2020) 5573–5576, [doi.org/10.1016/j.matpr.2020.03.560](https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.03.560).
- [218] T. Borkara, S. Nag, Y. Ren, J. Tiley, R. Banerjee, *J. Alloy. Compd.* 617 (2014)933–945.
- [219] R. Sule, P.A. Olubambi, I. Sigalas, J.K.O. Asante, J.C. Garrett, *Powder Technol.*258 (2014) 198–202.
- [220] M. Kubota, B.P. Wynne, Electron backscattering diffraction analysis of mechanically milled and spark plasma sintered pure aluminium.

## Приложение А: Акты

### АКТ

изготовления экспериментальных образцов композиционных материалов для проведения механических испытаний

«14» сентября 2021 года

Настоящий акт составлен в том, что в соответствии с планом диссертационной работы аспирантки Шапки Кортэ для проведения механических испытаний были изготовлены экспериментальные образцы из порошковых смесей отдельных элементов, соответствующих составу сплавов Al 7075 и Al2014 с добавлением микрочастиц гексагонального нитрида бора (h-BN). Такие материалы могут быть использованы для изготовления жарового пояса поршня двигателя внутреннего сгорания.

Образцы получены комбинацией методов высокоэнергетического шарового размола (ВШР) и искрового плазменного спекания (ИПС). Концентрация упрочняющей фазы h-BN в образцах составляла 0, 3 и 5 масс. %. Составы полученных материалов приведены в таблице 1.

Таблица 1. Составы синтезированных композиционных материалов.

№ образца	S1	S2	S3	S4	S5	S6
Состав образца	Almicro7075M + 0 % h-BN	Almicro7075M + 3% h-BNmicro	Almicro7075M + 5% h-BNmicro	Almicro2014M + 0 % h-BN	Almicro2014M + 3% h-BNmicro	Almicro2014M + 5% h-BNmicro

После ИПС были получены цилиндрические образцы диаметром 34 мм и высотой 6 мм. Полученные образцы разрезали на параллелепипеды размером 3.8x6.0x(29-34) мм<sup>3</sup>, из которых методом электроэрозионной резки были изготовлены по три образца каждого состава гантелевидной формы с размерами, указанными на рисунке 1. Всего изготовлено 18 образцов для передачи на механические испытания в ООО «КИАМ».

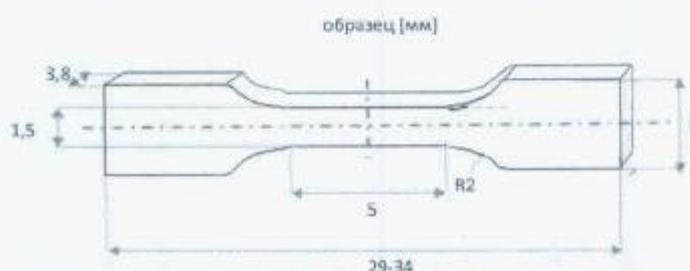


Рис.1 Схема образца композиционного материала для проведения испытаний на растяжение

Исполнитель:  Шапки Кортэ

Заведующий НИЛ «Неорганические наноматериалы»  
д.ф.-м.н.

 Д.В. Штанский

**АКТ**  
испытаний механических свойств композиционных материалов

г. Москва

28 октября 2021 г.

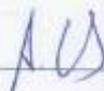
Настоящий Акт составлен в том, что согласно «Акту передачи экспериментальных образцов композиционных материалов для проведения механических испытаний» от 27 сентября 2021 года в ООО «КИАМ» были проведены испытания механических свойств 18 (восемнадцати) образцов с номерами: S1, S2, S3, S4, S5, S6 по три образца каждого материала.

Для каждого композиционного материала определялся предел прочности при  $T=25\text{ }^{\circ}\text{C}$  по трем измерениям. Полученные результаты трех измерений усреднялись. Результаты испытаний приведены в таблице 1.

Таблица 1. Предел прочности образцов на растяжение

№ образца	Предел прочности на растяжение, МПа			
	Измерение 1	Измерение 2	Измерение 3	Среднее значение
S1	172	180	178	177
S2	301	302	315	306
S3	284	276	270	276
S4	206	200	195	200
S5	228	225	240	231
S6	200	210	223	211

Генеральный директор ООО «КИАМ»:

 А.В. Товмаш



## АКТ

изготовления экспериментальных образцов композиционных материалов для проведения механических испытаний

«14» сентября 2021 года

Настоящий акт составлен в том, что в соответствии с планом диссертационной работы аспирантки Шапти Корте для проведения механических испытаний были изготовлены экспериментальные образцы из наночастиц алюминия (диам. 90-110 нм) и наночастиц гексагонального нитрида бора размером 20-50 нм (толщина. 3-5 нм) в качестве дополнительной упрочняющей добавки.

Образцы получены комбинацией методов высокоэнергетического шарового размола (ВШР) и искрового плазменного спекания (ИПС). Концентрация упрочняющей фазы *h*-BN в образцах составляла 1, 2, 3, 4 и 5 масс.%. Составы полученных композиционных материалов приведены в таблице 1.

Таблица 1. Составы синтезированных композиционных материалов.

№ образца	С1	С2	С3	С4	С5	С6
Состав образца	nano Al + 0 вес.% h-BN	nano Al + 1 вес.% h-BN <sub>nan</sub>	nano Al + 2 вес.% h-BN <sub>nan</sub>	nano Al + 3 вес.% h-BN <sub>nan</sub>	nano Al + 4 вес.% h-BN <sub>nan</sub>	nano Al + 5 вес.% h-BN <sub>nan</sub>

После ИПС были получены цилиндрические образцы диаметром 30 мм и высотой 6 мм. Полученные образцы разрезали на параллелепипеды размером 3.8x6.0x(25-30) мм<sup>3</sup>, из которых методом электроэрозионной резки были изготовлены по три образца каждого состава гантелевидной формы с размерами, указанными на рисунке 1. Всего изготовлено 18 образцов для передачи на механические испытания в ООО «КИАМ».

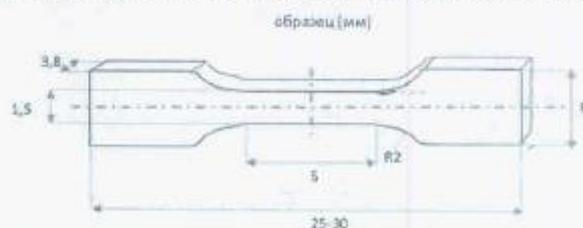


Рис.1 Схема образца композиционного материала для проведения испытаний на растяжение

Исполнитель:  Шапти Корте

Заведующий НИИ «Неорганические наноматериалы»  
д.ф.-м.н.

 Д.В. Штанский

**АКТ**  
испытаний механических свойств композиционных материалов

г. Москва

28 октября 2021 г.

Настоящий Акт составлен в том, что согласно «Акту передачи экспериментальных образцов композиционных материалов для проведения механических испытаний» от 27 сентября 2021 года в ООО «КИАМ» были проведены испытания механических свойств 18 (восемнадцати) образцов с номерами: С1, С2, С3, С4, С5, С6 по три образца каждого материала.

Для каждого композиционного материала определялся предел прочности при  $T=25\text{ }^{\circ}\text{C}$  по трем измерениям. Полученные результаты трех измерений усреднялись. Результаты испытаний приведены в таблице 1.

Таблица 1. Предел прочности образцов на растяжение

№ образца	Предел прочности на растяжение, МПа			
	Измерение 1	Измерение 2	Измерение 3	Среднее значение
С1	187	198	190	192
С2	311	315	321	316
С3	407	400	399	402
С4	364	384	379	376
С5	339	335	331	335
С6	285	304	307	299

Генеральный директор ООО «КИАМ»

  
\_\_\_\_\_ А.В. Товмаш





## **СВИДЕТЕЛЬСТВО О РЕГИСТРАЦИИ НОУ-ХАУ**

На основании «Положения о правовой охране секретов производства (ноу-хау) НИТУ «МИСиС», утвержденного ректором «15» декабря 2015 г., проведена регистрация секрета производства (ноу-хау), созданного в ходе выполнения диссертационной работы аспирантки Корте Шапки Тая:

### ***Способ получения металломатричного композиционного материала на основе алюминия***

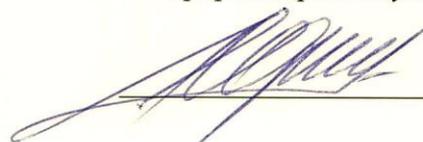
Правообладатель: *федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»*

Авторы: **Корте Шапки Тая,  
Матвеев Андрей Трофимович,  
Штанский Дмитрий Владимирович**

Зарегистрировано в Депозитарии ноу-хау НИТУ «МИСиС»  
№ 05-457-2022 ОИС от «21» февраля 2022г



Проректор по науке и инновациям

 /М.Р.Филонов/