

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

Корте Шакти Таня

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

2.6.5 – Порошковая металлургия и композиционные материалы

Автореферат диссертации
на соискание ученой степени кандидата технических наук

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

Москва 2022

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы

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/см³) 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 CO₂, 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 за счет введения в матрицу термически и химически стабильных керамических частиц. 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, зернограницное упрочнение и другие. 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 её 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 свойства композита, 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-KM). В качестве дисперсной керамической микро- или нано-фазы были исследованы следующие материалы: SiC (2) (3) (4) (5) (6) (7) (8) (9) (10) (11) (12), Al₂O₃ (13) (14) (15) (16) (17) (18) (19) (20) (21), AlN (22) (23) (24) (25), AlB₂ (26), Al₄C₃ (27), Si₃N₄ (28), B₄C (29), УНТ (30), графен (31) (32), BN (33) (34) (35) (36) (37), нанотрубки BN (38) и изучено их влияние на микроструктуру и механические свойства KM.

В последние годы появился новый класс упрочняющих добавок на основе C 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), сверхвысокая прочность на излом (125 ГПа) (40), и высокая теплопроводность (5000

Втм⁻¹К⁻¹) (40). Благодаря этим отличным свойствам графен является хорошим вариантом для использования в качестве упрочняющего материала в металлической матрице, такой как алюминий. Однако углеродные материалы реагируют с алюминием при высоких температурах с образованием карбида алюминия, который может ухудшить механические и термические свойства композитного материала. Графеноподобный нитрид бора также обладает сверхвысокой механической прочностью: предел прочности при растяжении 30 ГПа (41), теплопроводность более 750 Втм⁻¹К⁻¹ (42), и химической инертностью. Нитрид бора (BN) химически инертен, не реагирует с большинством кислот (кроме HF) и растворителей, обладает высокой теплопроводностью и стабильностью (до 900 °С на воздухе и до 2800 °С в инертной атмосфере). Гексагональный (графитовый) нитрид бора (h-BN) имеет слоистую структуру, подобную графиту. h-BN имеет низкую плотность (2,3 г/см³), высокую температуру плавления (2973 °С) и хорошие смазочные свойства как при низких, так и при высоких температурах. Эти материалы имеют низкий коэффициент трения и позволяют улучшить реологические свойства КМ. Методом теоретического моделирования было показано, что прочность алюминия, упрочненного двумерными графеноподобными наноструктурами BN выше, чем при использовании BN нанотрубок (43). 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, концентрацию и энергию 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 измельчены 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, а также механизмы упрочнения.

Изучено взаимодействие h-BN с алюминием в процессе шарового размола и искрового плазменного спекания (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 °С до 500 °С и установлены механизмы

повышения прочности. Такие композиты могут найти применение в автомобильной промышленности, например для изготовления колпачков поршней двигателей внутреннего сгорания.

Актуальность работы подтверждается тем, работа 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 размола (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 размола 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. 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 соответствующего 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, Al₂O₃ и h-BN размером 50-100 нм, что обеспечивает повышенный предел прочности на растяжение и сжатие при температурах 25, 300 и 500 °C, 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 °C и 280 МПа при 500 °C, 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 °C – предел прочности на растяжение (σ_p) 405 МПа, предел прочности на сжатие ($\sigma_{сж}$) 502 МПа, относительное удлинение (ε) 13.6 %; при 300 °C – σ_p =300 МПа, $\sigma_{сж}$ =346 МПа, ε =11.6 %; при 500 °C – σ_p =240 МПа, $\sigma_{сж}$ =200 МПа, ε =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 °C, 300 °C и 500 °C;

- 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 AlB₂, 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 расслоения

микрочастиц h-BN при шаровом размоле. 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 размола порошковых смесей отдельных элементов и искрового плазменного спекания.

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

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении описана актуальность проблемы, сформулированы основные задачи, обоснована научная новизна работы и практическая значимость.

В первой главе проведен анализ научно-технической литературы, в котором представлен обзор механических свойств композитов на основе Al и сплавов Al, полученных различными методами порошковой металлургии. Также показано, что BN в качестве упрочняющей добавки приводит к высоким механическим свойствам композита. Обзор литературы показал, что сочетание высокоэнергетического шарового размол и искрового плазменного спекания микро Al с микро и нано BN, позволяет получить композиционные материалы с высокими механическими свойствами.

Высокоэнергетический шаровой размол — это метод порошковой металлургии, заключающийся в измельчении порошковых смесей путем соударения шаров с высокой энергией. При этом происходит не только перемешивание и размол материалов, но также создается высокая концентрация структурных дефектов в материалах, а также наблюдается их химическое взаимодействие с образованием новых фаз.

Искровое плазменное спекание (ИПС) представляет собой процесс спекания порошков при одновременном применении давления и импульсного тока большой величины. Во время спекания, при прохождении тока через порошок, возникает повышение температуры в местах контакта между частицами порошка. В результате этого оксидная пленка на поверхности частиц алюминия разрушается, что приводит к улучшению контакта между частицами.

Для улучшения механических свойств материала (т. е. повышения предела текучести и прочности на растяжение) необходимо ограничить движение дислокаций. Твердость и прочность (как при растяжении, так и при сжатии) существенно зависят от степени подвижности дислокаций. В обзоре рассматриваются несколько механизмов упрочнения, которые могут реализоваться в композитах. Сделан краткий обзор механизмов упрочнения в Al и его сплавах. Улучшение механических свойств чистого алюминия основано на двух основных процессах: уменьшении межкристаллитного проскальзывания и торможении движения дислокаций. Механизмы упрочнения в сплавах более сложны и могут происходить одновременно за счет нескольких эффектов. При высокой концентрации легирующих добавок образуются интерметаллидные фазы из алюминия и легирующих добавок и сплав становится гетерогенным. Повышение прочности металла за счет образования таких фаз называется дисперсионным упрочнением. Основным механизмом при таком упрочнении является механизм Орована, который состоит в том, что движение дислокаций тормозится частицами другой фазы. В этом случае упрочняющий эффект зависит от размера и концентрации интерметаллидов, от их

твердости, а также от их связи с металлической матрицей. Интерметаллид имеет высокую энергию связи с металлической матрицей, так как их граница раздела чаще всего является чистой (без примесных атомов) и когерентной, что связано с тем, что интерметаллид образуется в результате кристаллизации из пересыщенного раствора-расплава легирующего компонента в металле. Дисперсное упрочнение, основанное на введении в металлическую матрицу керамических микронных, субмикронных или наноразмерных частиц повышает прочность и ряд других свойств материала. Механизм Орована также является основным механизмом повышения прочности, однако, в отличие от дисперсионного упрочнения дисперсное упрочнение работает и при высоких температурах благодаря термической и химической стабильности керамических частиц. С другой стороны, химическая инертность керамической фазы может стать причиной ее слабого взаимодействия с металлической матрицей, что приводит к низкой энергии связи между ними. Отсутствие взаимодействия керамической фазы с металлической матрицей отражается в ее низкой смачиваемости металлом. Это повышает вероятность агломерации керамических частиц и образования включений с низкой механической прочностью. Однако 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 металломатричных композитов (ММК) возможно только при определенном оптимальном уровне химического взаимодействия между керамической фазой и металлом.

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

Во второй главе дано описание используемых в работе материалов, методик исследования и оборудования.

Для изготовления композиционных материалов использовали три вида алюминиевой матрицы: «микро-Al» - микронные порошки, состоящие из сферических частиц со средним размером 10 мкм, (АСД-1, Россия), «нано-Al» - нано порошки, состоящие из сферических частиц со размером 60–280 нм с включениями микронных частиц Al (ООО «RSS nano», Россия), и многокомпонентная Al матрица с дисперсной системой из микронных и субмикронных частиц с составом, соответствующим сплавам марки Al2014 и Al7075.

В качестве упрочняющей дисперсной фазы в Al матрицу добавляли три вида частиц нитрида бора: «микро h-BN» - порошок из пластинчатых частиц со размером 5-15 мкм и толщиной ~250 нм ("Реахим", Россия), «нано h-BN» - нано порошок из листов со размером 20-50

нм и толщиной 3-5 нм (ООО «Плазмотерм», Россия), «наночешуйки h-BN» - порошок, полученный расслоением микро h-BN при шаровом размоле, характерный размер листов около 1 мкм, толщина 20-50 нм.

Также в качестве добавок в алюминий использовался аморфный бор с размером от 50 до 300 нм («Авиабор», Россия) и порошок Li_3N с размером 5-30 мкм («Alfa Aesar», США).

Изготовление композитов осуществлялось в два этапа: высокоэнергетический шаровой размол (ВЭШР) с использованием мельницы E_{max} ("Retsch GmbH", Германия) с размольной гарнитурой из диоксида циркония (или ультразвуковой диспергатор ("Bandelin Sonopuls HD2200 US", Germany)) и искровое плазменное спекание, на установке LABOX 650 (SINTER LAND Inc., Япония) с использованием графитовых матриц.

Микротвердость определяли по методу Виккерса на автоматическом микротвердомере DuraScan 70 (EMCO-TEST Prüfmaschinen GmbH, Австрия). Испытания свойств на растяжение и сжатие проводились при 25-500 °C, используя универсальную испытательную машину Shimadzu AG-X Series (Shimadzu Corp., Япония), оснащенную высокотемпературной печью. Для проведения механических испытаний образцы были вырезаны соответствующей формы на электроэрозионной режущей машине Chmer GX320 L («Chmer», Тайвань).

Морфологию и элементный состав образцов изучали методом РЭМ и при помощи энергодисперсионного рентгеновского спектрометра (ЭДРС) с проведением картирования с помощью прибора JSM F7600 (JEOL Ltd., Япония), оснащенного детектором обратно рассеянных электронов (BSE) и ЭДРС X-max 80 mm² ("Oxford Instruments" Англия). Для проведения детального структурного и пространственно-разрешенного химического анализа использовали просвечивающий электронный микроскоп (ПЭМ) JEM-2100 (JEOL Ltd., Япония), оснащенный ЭДРС ("Oxford Instruments plc", Великобритания). Образцы для ПЭМ-анализа были приготовлены методом ионного травления, используя системы FIB/РЭМ Helios NanoLab 660 Dual Beam (FEI) или S8000X Xe Plasma FIB- РЭМ (TESCAN, Чехия). Фазовый анализ проводили на дифрактометре ДРОН-3 (Россия) с использованием источника излучения Cu K α 1, а также методом спектроскопии комбинационного рассеяния света (КРС) на приборе NTEGRA Spectra (НТ-МДТ, Россия) с синим лазером (длина волны 445 нм).

Атомная структура границ раздела Al/AlN, Al/AlB₂ и диффузия атомов В и N в решетке Al были изучены с помощью методов ТФП (теории функционала плотности) с использованием Vienna ab initio simulation package (VASP) в рамках приближения обобщенного градиента (GGA-PBE). Многомасштабное моделирование и оценка критических сдвиговых деформаций между поликристаллическими наночастицами Al с промежуточными слоями h-BN и без них было проведено с помощью метода классической молекулярной динамики в рамках программного пакета LAMMPS. Для описания взаимодействия в данной системе были применены потенциалы

ЕАМ, Терсоффа и Леннард-Джонса. Эмпирические параметры были подобраны на основе предварительных расчетов с помощью ТФП.

В третьей главе представлены результаты исследования взаимодействия микро-частиц алюминия и порошков бора, нитрида лития и микро h-BN, сопровождающегося образованием нанофаз AlN и AlB₂. В случае h-BN, их образование происходит по реакции $3\text{Al} + 2\text{BN} = \text{AlB}_2 + 2\text{AlN}$. Также изучено влияние этих фаз на механические свойства композита. В Al матрицу отдельно вводились различные добавки: аморфный бор (B) - для образования фазы AlB₂, нитрид лития Li₃N - для образования AlN и микронный h-BN - для образования AlB₂ и AlN. Представлены данные по механическим свойствам КМ при различных температурах, полученных методами шарового размола и искрового плазменного спекания.

Механические испытания показали, что образец Al/BN обладает самыми высокими механическими свойствами. Максимальная твёрдость была получена для образца Al/BN - 135 HV при 7 масс.% BN (Рисунок 1).

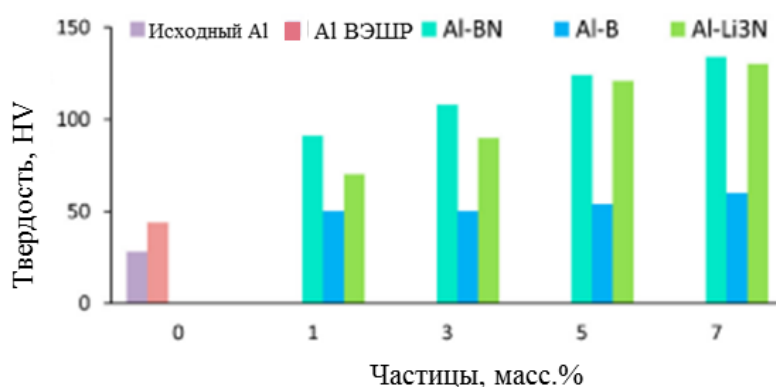


Рисунок 1 – Твёрдость по Виккерсу для всех образцов в зависимости от содержания упрочняющих добавок

Прочность на разрыв соответственно составляла 380 МПа и 170 МПа при 25 °С и 500 °С, что соответствует увеличению на 135% (25 °С) и 185% (500 °С) по сравнению с чистым Al. Образец Al/BN обладает более пластичным характером деформации, чем композиты Al/Li₃N и Al/B (Рисунок 2). Образование фаз AlN или AlB₂ по отдельности в матрице Al (за счет введения Li₃N или B) приводит к повышению механической прочности композита, однако наилучшие механические свойства наблюдаются у образцов Al/BN, в которых одновременно присутствуют три фазы: h-BN, AlB₂ и AlN. Хорошие самосмазывающие свойства гексагонального нитрида бора позволяют получить более однородную структуру при шаровом размоле.

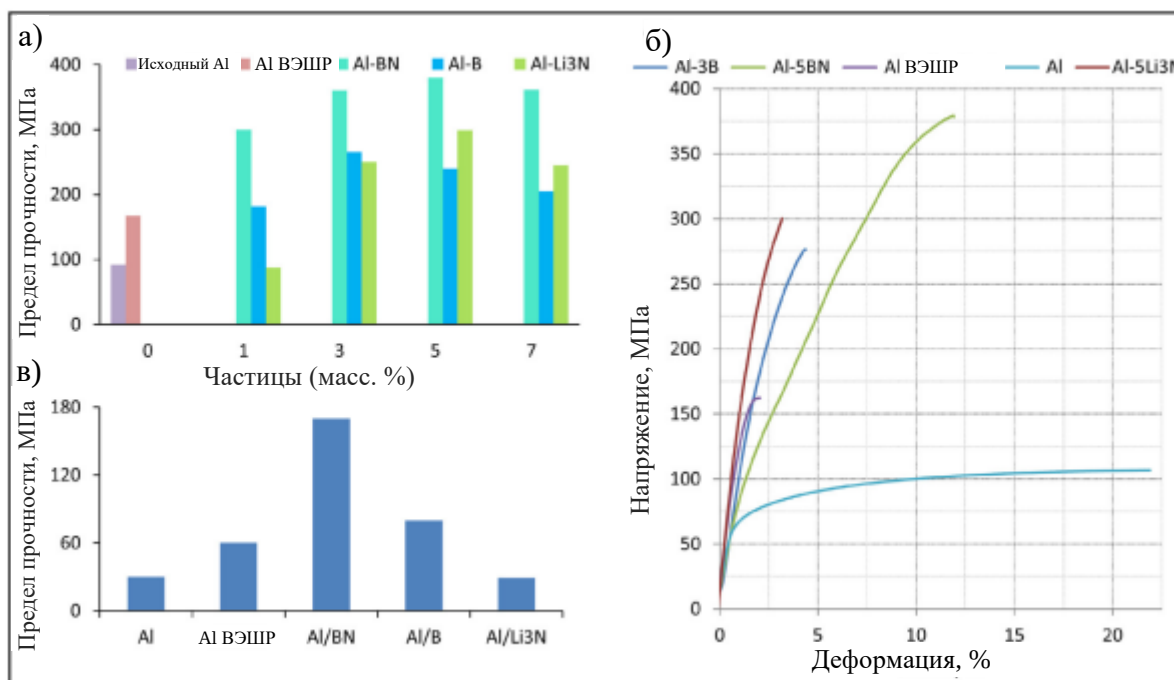


Рисунок 2– (а) предел прочности на растяжение при 25 °С в зависимости от типа и содержания упрочняющей фазы, (б) кривые напряжение-деформация для образцов, показавших лучшие механические свойства; для сравнения приведены результаты для чистого Al, (в) предел прочности на растяжение при 500 °С.

Согласно данным ПЭМ HAADF анализа (Рисунок 3), бор легко растворяется в Al, так как атомы бора с меньшим радиусом имеют более низкий миграционный барьер и легче проникают в решетку Al по сравнению с атомами азота. Поэтому зерна AlB_2 образуются внутри зерен Al. 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.

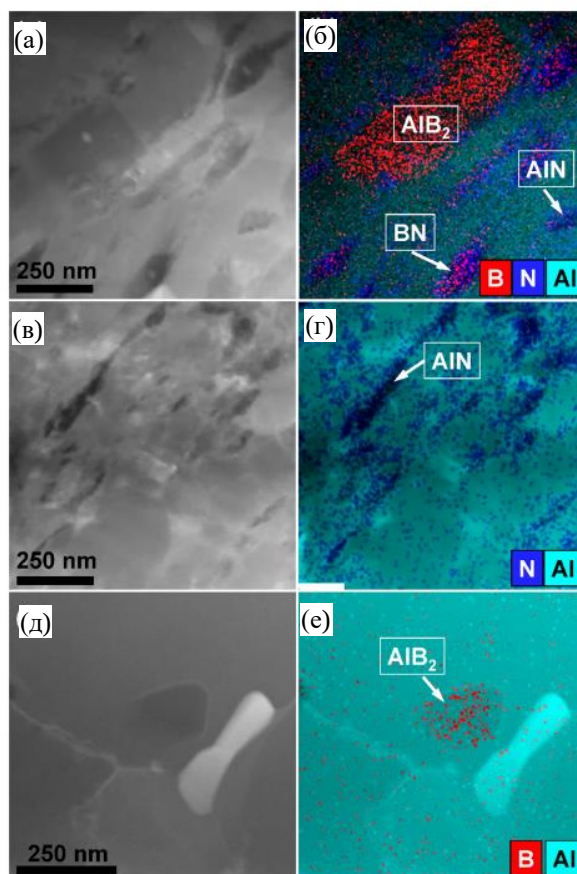


Рисунок 3 – HAADF- ПЭМ изображения и соответствующие ЭДС карты спеченных образцов: (а,б) Al/BN; (в,г) Al/Li₃N, (д,е) Al/B.

Полученные результаты теоретического анализа прочности границы раздела между Al и упрочняющими фазами AlB₂ и AlN показывают, что формирование прочных границ раздела между Al и фазами AlN или AlB₂ ((111)Al/(0001)AlN с высокой энергией связи и (111)Al/(0001)AlB₂ с высокими значениями критического напряжения сдвига) приводит к увеличению прочности материала. Методом теории функционала плотности показано, что барьер для миграции атомов B в Al ниже, чем для атомов N. Это приводит к тому, что в процессе консолидации КМ методом искрового плазменного спекания наночастицы AlB₂ образуются внутри зерен Al в результате диффузии атомов бора. При этом атомы N сегрегируют на границах зерен Al с образованием двумерных частиц AlN. Рассчитано критическое напряжение сдвига между межфазными границами BN и Al, AlN и AlB₂. Расчеты показали, что межфазные границы AlB₂/h-BN и AlN/h-BN имеют больший критический сдвиг напряжения, чем Al/h-BN. На основании этого сделан вывод, что прочность композиционного материала на основе Al и BN можно повысить, если AlN или AlB₂ образуются на границе раздела Al/BN. Образование этих фаз зависит от температуры, времени реакции и дефектности материалов.

В четвертой главе представлены микроструктура и прочность на растяжение композита из микро-Al и наночастиц-BN, полученных методом ультразвукового перемешивания и ИПС. Наночастицы (наночешуйки) BN были получены методом расслоения микрочастиц h-BN при шаровом размоле в этиленгликоле.

Проведены эксперименты по оптимизации 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 шары определенного диаметра (5, 7 или 9 мм)). 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.

Микроструктуры композитов представлены на Рисунок 4. Для образцов с 1 и 5 масс. % фазы BN толщина слоев BN между зёрнами алюминия была менее 1 мкм, однако возрастала до 2 мкм в композитах с содержанием наночешуек BN - 10 масс.%. Поскольку толщина отдельных наночешуек BN после шарового размола составляла около 20–50 нм, был сделан вывод о том, что слои BN образованы несколькими агломерированными наночастицами. По данным ПЭМ, внутри слоев h-BN отдельные наночастицы толщиной 5–10 нм и длиной до 200 нм ориентированы преимущественно параллельно границам зёрен Al.

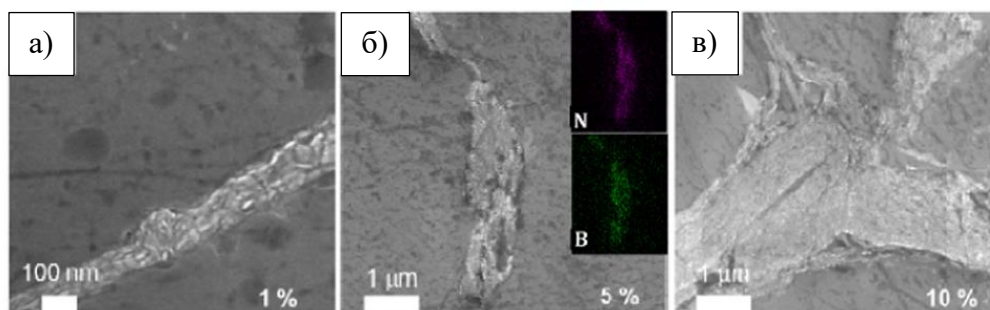


Рисунок 4 – СЭМ изображения и ЭДС карты распределения азота и бора (вставки в (б)) композитов Al/ наночешуйки -BN с 1 (а), 5 (б) и 10 масс.% фазы BN (в).

Максимальная прочность при растяжении 152 МПа была получена для образца с 1 масс.% наночастиц BN (Рисунок 5); увеличение прочности составило 69% по сравнению чистым Al. Этот образец также продемонстрировал наибольшую пластичность среди исследованных образцов, о чем свидетельствует форма кривой напряжение-деформация.

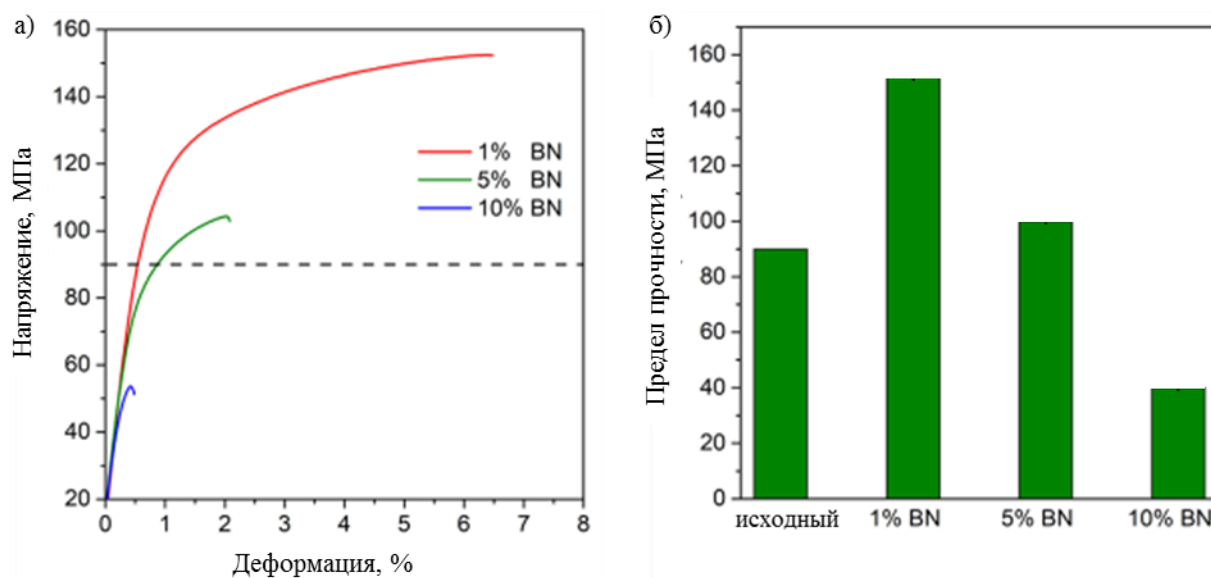


Рисунок 5 – Кривые напряжение-деформация (а) и предел прочности при растяжении чистого Al и композитов микро-Al/ наночешуйки BN с различным количеством фазы наночешуйки BN (б)

Был сделан вывод, что высокие механические свойства этого композита связаны, главным образом, с зернограницным механизмом упрочнения за счет наноструктурированных межзеренных границ раздела алюминия, состоящих из наночастиц h-BN, тогда как высокая пластичность этого материала вызвана пластичностью зерен алюминия.

В пятой главе представлены микроструктура, фазовый состав и механическая прочность композитов, полученных методом шаровом размол и искровом плазменном спеканием, из нано-BN и нано-Al с включениями микронных частиц Al. Комбинация двух типов нанопорошков направлена на обеспечение равномерного распределения упрочняющих фаз и увеличение площади межфазной границы.

На Рисунок 6.а показано РЭМ изображение исходного порошка Al, который, в основном, состоит из наночастиц размером 40-220 нм. Внутри порошка встречаются отдельные частицы микронного размера (Рисунок 6.б). На Рисунок 6.в, показана порошковая смесь Al-2%BN после ВЭШР. Сравнение с исходным размером частиц Al показывает, что агломерации частиц почти не происходит. Характерные микроструктуры композитов Al-2%BN показаны на Рисунок 6.г **Ошибка! Источник ссылки не найден..** Различают две характерные зоны: сферические области, свободные от выделений, и области с двухфазной структурой. Упрочняющие частицы на РЭМ изображении являются более светлыми и имеют размер от 50 до 100 нм. Предполагается, что области без упрочняющих частиц образовались из крупных частиц порошка Al, которые не смешивались с наночастицами h-BN.

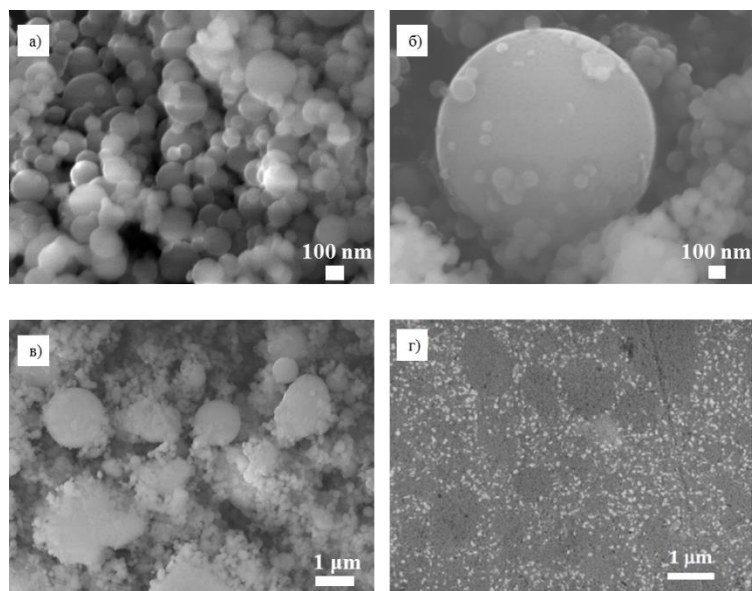


Рисунок 6 – РЭМ-изображения исходного Al (а) и микрочастиц в nano Al (б), смеси Al-2%BN после BM (в) и композит Al-2%BN (г)

Карты распределения элементов указывают образование включения AlN и Al_2O_3 (Рисунок 7). AlN находится в форме тонких слоев, а Al_2O_3 - в виде сферических наночастиц. По границам зерен Al наблюдаются наночастицы h-BN, что свидетельствует об их неполном растворении.

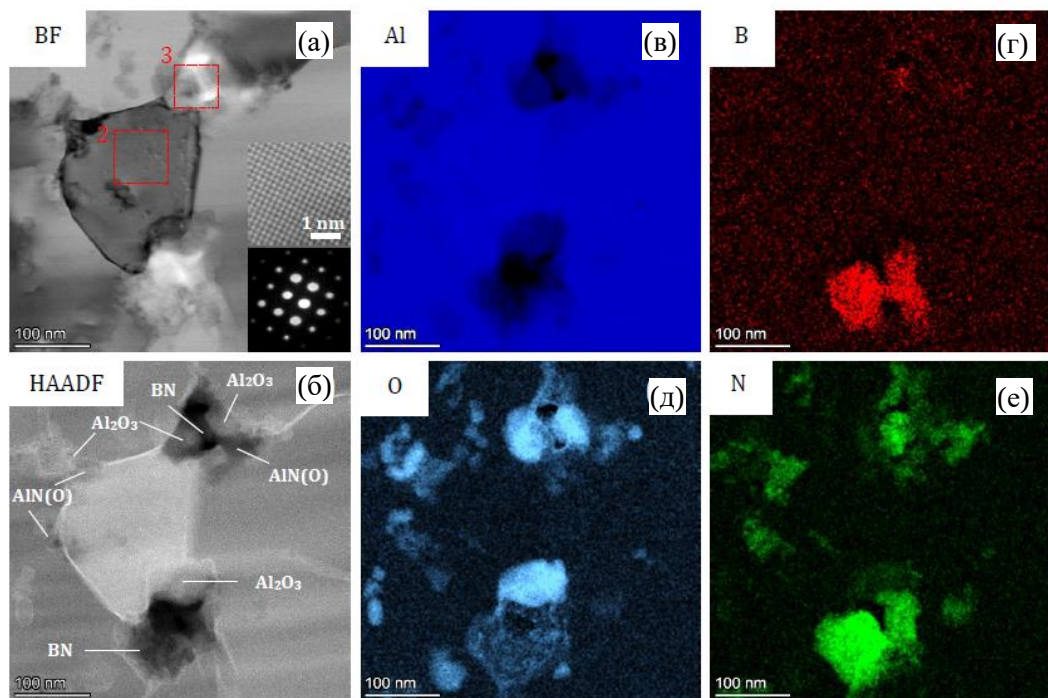


Рисунок 7 – Изображения BF ПРЭМ (а) и HAADF (б) с соответствующими картами элементов.

Вставки на рисунке (а) показывают изображение ПРЭМ высокого разрешения и нанодифракцию, полученные с зерна Al (область 2). ПЭМ-изображение высокого разрешения области 3 показано на рисунке б.

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 на разрыв (Рисунок 8) 405 МПа наблюдается для композита с 2 масс.% BN. При дальнейшем увеличении содержания нитрида бора прочность уменьшается до 376 МПа (3 масс.%), 338 МПа (4 масс.%), 296 МПа (5 масс.%) и при 10 масс.% BN резко падает до 70 МПа масс.%. При 300 °С для материала Al-2%BN наблюдалось значительное увеличение прочности до 300 МПа по сравнению с исходным алюминием, продемонстрировавшим прочность 178 МПа. Значительное увеличение прочности композитов на основе Al, легированных h-BN, сохранялось и при более высокой температуре 500 °С. В то время как исходный Al после ВМ имел прочность при растяжении 147 МПа, добавление 2 масс.% h-BN привело к увеличению прочности до 240 МПа.

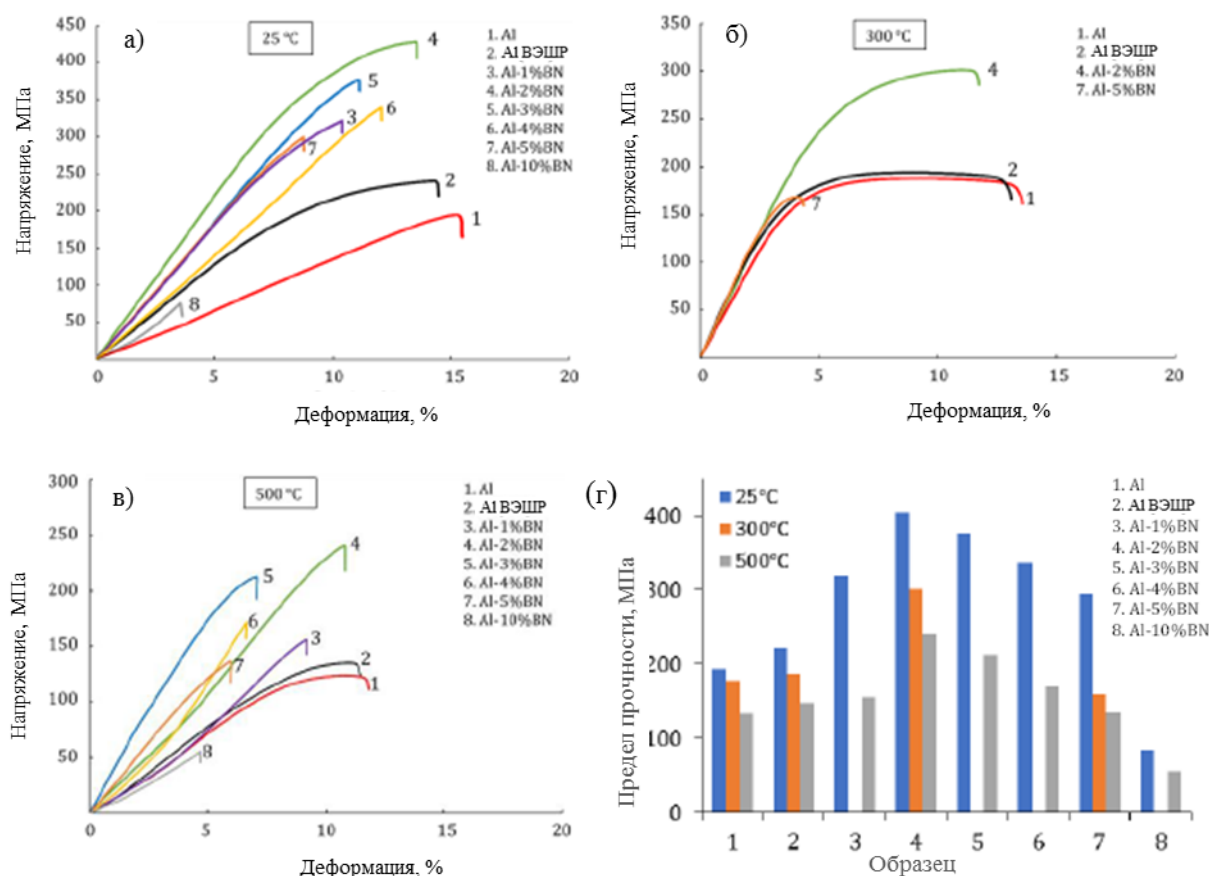


Рисунок 8 – Кривые напряжение-деформация при растяжении материалов Al и Al-BN при 25 (а), 300 (б) и 500 °С (в); зависимость предела прочности на разрыв от концентрации нано h-BN при разных температурах (г).

При комнатной температуре предел прочности на сжатие исходного (без добавок нано-BN) Al составляет 167 МПа (Рисунок 9). Образец Al после ВЭШР показал прочность на сжатие 234 МПа. Прочность на сжатие композита с 2 масс.% нано-BN увеличивается до 502 МПа. При температуре 300 °С прочность на сжатие увеличивается с 167 МПа (Al ВЭШР) до 346 МПа (Al-2%BN). По сравнению с Al-ВЭШР прочность увеличилась в 3,3 (Al-2%BN) и 3,9 (Al-4%BN) раза.

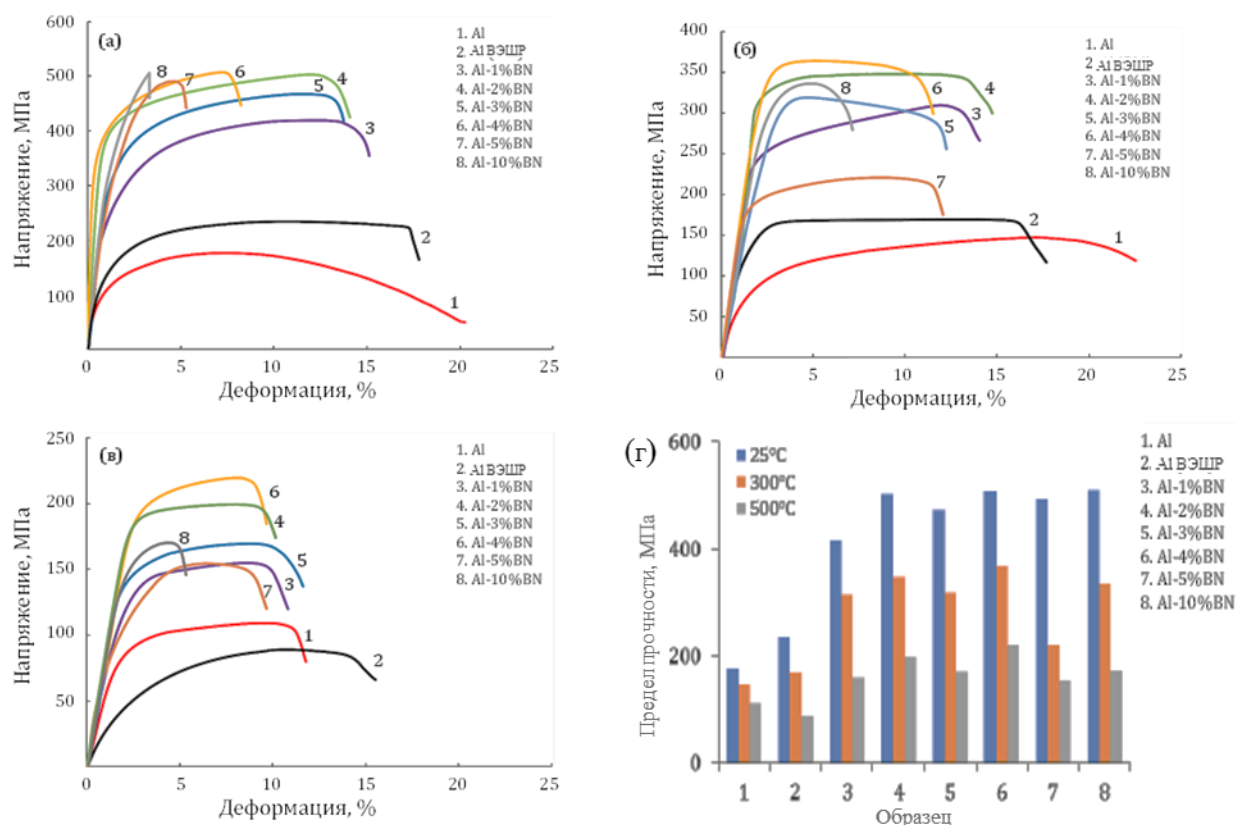


Рисунок 9 – Кривые напряжение-деформация при сжатии материалов Al и Al-BN при 25 (а), 300 (б) и 500 °С (в); зависимость предела прочности на сжатие от концентрации нано h-BN при разных температурах (г).

Высокие значения прочности и относительного удлинения до разрушения композитов объясняется образованием гетерогенной микроструктуры, состоящей из микронных зерен Al, окруженных металломатричным композитным материалом с мелкими металлическими зернами (120-450 нм) и керамическими упрочняющими наночастицами размером 50-100 нм (Рисунок 10). Зерна Al без упрочняющих добавок обеспечивают высокую пластичность, в то время как высокая прочность обусловлена окружающим их каркасом из фаз Al_2O_3 , AlN(O) и h-BN. Присутствие этих фаз инициирует одновременную реализацию различных механизмов упрочнения, таких как увеличение прочности за счет уменьшения размера зерен (закон Холл-Петча), зернограницное упрочнение и закрепление дислокаций на границе зерна.

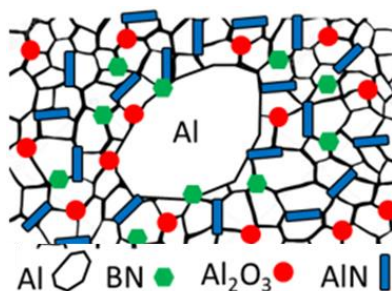


Рисунок 10 – Схема двухуровневой структуры композита

В шестой главе представлены результаты изучения структуры и механических свойств многокомпонентных матриц на основе Al, упрочненных микро-BN и полученных методом ВЭШР и ИПС. Составы многокомпонентных матриц на основе Al были выбраны аналогичными составам сплавов алюминия серий Al2014 и Al7075, которые широко используются в аэрокосмической, автомобильной и спортивной промышленности. Многокомпонентные матрицы были подготовлены методом ВЭШР порошковых смесей отдельных элементов и ИПС.

Наилучший комплекс механических свойств (Рисунок 11) был достигнут для композитов, упрочненных 3 масс.% BN. Так твердость Al7-3%BN увеличилась на 34%, а Al2-3%BN - на 62%, по сравнению с их аналогами без нитрида бора. Максимальная прочность на растяжение при 25 °С была зафиксирована для образца Al7-3%BN и составила 310 МПа; при 350°С, прочность снижалась до 276 МПа и при 500°С, прочность составила 187 МПа. Прочность композита Al2-3%BN при 25 °С оказалась ниже, чем прочность Al7-3%BN и составила 253 МПа, однако термическая стабильность свойств у этого материала оказалась выше, чем у Al7-3%BN. Это проявилось в том, что при нагреве его прочность при растяжении уменьшилась очень незначительно: всего на 4% при 300 °С и 6% 500 °С. В результате, при 350 °С прочность была 227 МПа и при 500 °С прочность Al2-3%BN превысила прочность Al7-3%BN и составила 221 МПа.

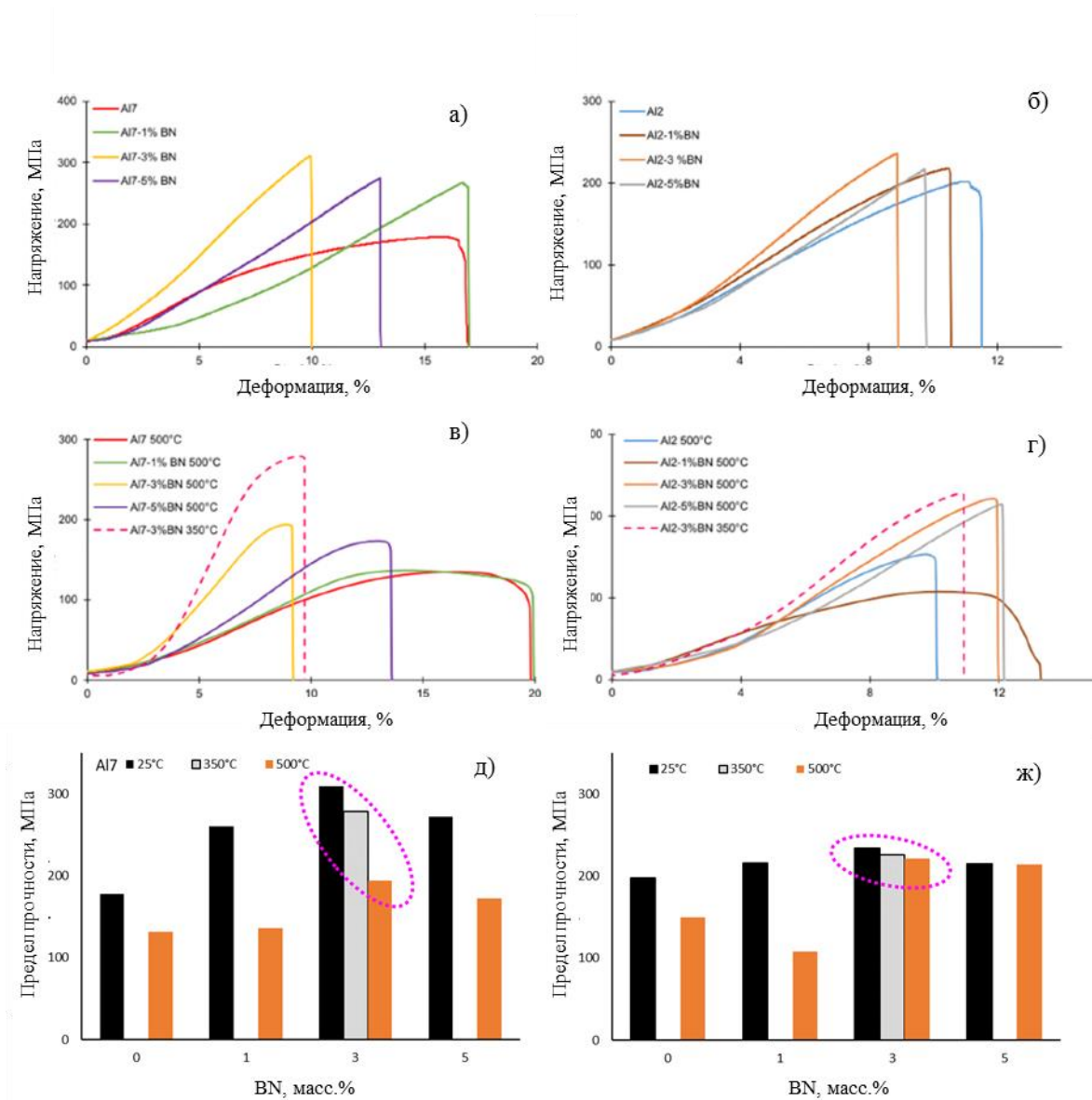


Рисунок 11 – Кривые напряжение-деформация при растяжении материалов при комнатной температуре (а,б) и повышенных температурах (в,г) образцов Al7 (а,в,д) и Al2 (б,г,ж) с добавками BN и без них.

Детальный анализ РФА, РЭМ/ЭДРС и ПЭМ ВР высокого разрешения композитов показал наличие разных фаз, которые показаны в таблице 1.

Таблица 1 – Фазовый состав композиционных материалов Al2, Al2-3%BN и Al7, Al7-3%BN определенный различными методами.

Образец	Фазовый состав		
	РФА	ЭДРС (РЭМ)	ПЭМ ВР
Al2	Матрица на основе Al, AlCu ₃ , Al ₂ Cu	Al(Mg, Si, Mn, Fe, Cu), AlCu _x , MgO _x	Al ₅ Cu ₆ Mg ₂
Al2-3%BN	Матрица на основе Al, AlCu ₃	Al(Mg, Si, Mn, Fe, Cu), AlCu _x , AlB ₂ , SiN _x	Al ₅ Cu ₆ Mg ₂ , Al ₆ CuMg ₄ , MgO ₂
Al7	Матрица на основе Al, AlCu ₃ , Al ₂ Cu, Al ₅ Cu ₆ Mg ₂	Al(Cu, Zn, Mg), AlCu _x , Fe(Al,Cu), MgO _x	AlCu ₃ , Al ₂ Cu/Fe ₃ Al, Al ₅ Cu ₆ Mg ₂ , Al ₄ Cu ₉ , MgO ₂

Al7-3%BN	Матрица на основе Al	Al(Cu, Zn, Mg), AlCu _x , BN, BNO, MgB _x , MgO _x , MgN _x O _y	MgB ₂ , Mg ₃ (BO ₃) ₂ , BN
----------	----------------------	--	---

Фазовые составы материалов Al2 и Al7 (представлены в таблице 1), 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. 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).

Высокие механические свойства этих КМ связаны с наличием многофазной дисперсной системы, образованной интерметаллидными включениями, нитридом бора, а также вторичными фазами, образовавшимися в результате его взаимодействия с легирующими добавками. В процессе ИПС нано-BN реагирует с Al, Si и Mg с образованием наноразмерных включений AlB₂, SiN_x и MgB₂/Mg₃(BO₃)₂, которые вместе с непрореагировавшими наночастицами h-BN являются дисперсными упрочняющими фазами. Эти фазы имеют три характерных размера: 5–30 нм, 60–220 нм и 1–2 мкм и участвуют в различных механизмах упрочнения: Холла-Петча, зернограничного, по Оровану, и других. Сделан вывод, что многокомпонентная дисперсная система с иерархическим распределением частиц по размерам способствует повышению одновременно прочностных характеристик и пластичности.

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 AlB₂. Наилучшие механические свойства были получены для композита Al/BN, который одновременно был армирован тремя типами фаз h-BN, AlN и AlB₂. 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_2 , в основном, расположены 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_2 , 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 шары 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_2O_3 , 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 двухуровневой микроструктуры, состоящей из микронных зерен Al, окруженных металломатричным композиционным материалом Al/AlN/Al₂O₃/h-BN с зернами 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 ШП 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 ШП, 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, AlB₂, SiN_x и MgB₂/Mg₃(BO₃)₂) с высокой термической стабильностью и упрочнением твердого раствора.

Список основных публикаций по теме диссертации

Статьи, опубликованные в журналах, рекомендованных ВАК и входящие в базы данных Web of Science и Scopus:

1. **Shakti Corthay**, Konstantin L. Firestein, Dmitry G. Kvashnin, Magzhan K. Kutzhanov, Andrei T. Matveev, Andrey M. Kovalskii, Denis V. Leybo, Dmitri V. Golberg, Dmitry V. Shtansky, Elevated-temperature high-strength h-BN-doped Al2014 and Al7075 composites: Experimental and theoretical insights, Materials Science and Engineering: A, Volume 809, 2021, 140969, ISSN 0921-5093, doi.org/10.1016/j.msea.2021.140969.
2. Dmitry G. Kvashnin, Konstantin L. Firestein, Zakhar I. Popov, **Shakti Corthay**, Pavel B. Sorokin, Dmitri V. Golberg, Dmitry V. Shtansky, Al – BN interaction in a high-strength lightweight Al/BN metal-matrix composite: Theoretical modelling and experimental verification, Journal of Alloys

and Compounds, Volume 782, 2019, Pages 875-880, ISSN 0925-8388, doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.12.261

3. Khabib U. Yusupov, **Shakti Corthay**, Andrey V. Bondarev, Andrey M. Kovalskii, Andrei T. Matveev, Dmitry Arkhipov, Dmitri V. Golberg, Dmitry V. Shtansky, Spark plasma sintered Al-based composites reinforced with BN nanosheets exfoliated under ball milling in ethylene glycol, Materials Science and Engineering: A, Volume 745, 2019, Pages 74-81, ISSN 0921-5093, doi.org/10.1016/j.msea.2018.12.040.

4. Alexander E. Steinman, **Shakti Corthay**, Konstantin L. Firestein, Dmitry G. Kvashnin, Andrey M. Kovalskii, Andrei T. Matveev, Pavel B. Sorokin, Dmitri V. Golberg, Dmitry V. Shtansky, Al-based composites reinforced with AlB₂, AlN and BN phases: Experimental and theoretical studies, Materials & Design, Volume 141, 2018, Pages 88-98, ISSN 0264-1275 doi.org/10.1016/j.matdes.2017.12.022

Свидетельства «Ноу-Хау»:

Корте Ш.Т., Матвеев А.Т., Штанский Д.В., «Способ получения металломатричного композиционного материала на основе алюминия», Свидетельство о регистрации секрета производства (ноу-хау), № 05-457-2022 ОИС от 21 февраля 2022, Депозитарий ноу-хау НИТУ «МИСиС»

Публикации в материалах научно-технических конференций:

1. **Corthay Shakti**, Elevated temperature high strength h-BN doped Al₂₀₁₄ and Al₇₀₇₅ composite, 19-я Международной on-line школы-конференции «Новые материалы: Перспективные технологии получения и обработки материалов» 2021, Москва, МИФИ, p.149, ISBN 978-5-7262-2742-9

2. **Corthay Shakti**, Kutzhanov Magzhan, Narzulloev Umedjon, Preparation, fabrication and characterization of Al₂₀₁₄ and Al₇₀₇₅ matrix composites reinforced by boron nitride particles Международного молодежного научного форума «ЛОМОНОСОВ-2021» /Отв.ред. И.А. Алешковский, А.В. Андриянов, Е.А. Антипов, Е.И. Зимакова – М.: МАКС Пресс, 2021. ISBN 978-5-317-06593-5

3. **Corthay S.**, Preparation, fabrication and characterization of aluminium matrix composites reinforced with BN, B and Li₃N particles, четвертый междисциплинарный научный форум с международным участием «Новые материалы и перспективные технологии», Сборник материалов., ТОМ I - М: ООО «Буки Веди», 2018 г., Москва, Российская Академия Наук, ISBN 978-5-4465-2057-2, p.472-473.

4. **Копре III.Т.-** Preparation, fabrication and characterization of aluminium matrix composites reinforced by BN, B and Li₃N particles, Материалы Международного молодежного научного форума «ЛОМОНОСОВ-2018» / Отв. ред. И.А. Алешковский, А.В. Андриянов, Е.А. Антипов., М.: МАКС Пресс, 2018, ISBN 978-5-317-05800-5

Список использованных литератур

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, 201027(27-28): p. 7235-7240.
10. Yaghobizadeh, 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 Al₂O₃ 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-Al₂O₃ 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/Al₂O₃ 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/Al₂O₃ 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-Al₂O₃ composites synthesized through microwave sintering process. Materials Science and Engineering a-Structural Materials Properties Microstructure and Process, 696. 10.1016/j.msea.2017.04.064.
20. Garbiec, D., et al., Properties of Al-Al₂O₃ 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-Al₂O₃ 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 AlB₂/Al composite based on Taguchi's method. *Materials & Design*, 2012. 42: p. 124-130.
27. Velgosova, O., M. Besteri, and B. Balloková, Influence of Al₄C₃ nanophase on structural stability and mechanical properties of Al-Al₄C₃ composites after thermal exposure. *Metallurgical Research & Technology*, 2018. 115(6).
28. hang, C.X., et al., The improved mechanical properties of Al matrix composites reinforced with oriented beta-Si₃N₄ 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/B₄C 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., Bando 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, AlB₂ 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., Obratsova 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. D.G. Kvashnin, M. Ghorbani-Asl, D.V. Shtansky, D. Golberg, A.V. Krashenninnikov, 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>.
42. Cai, Q.R., et al., High thermal conductivity of high-quality monolayer boron nitride and its thermal expansion. *Science Advances*, 2019. 5(6).
43. 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.