

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего  
профессионального образования

НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ  
УНИВЕРСИТЕТ

«МОСКОВСКИЙ ИНСТИТУТ СТАЛИ и СПЛАВОВ»

На правах рукописи

Фаерштейн Константин Леонидович

СИНТЕЗ НАНОСТРУКТУР VN И ИХ ПРИМЕНЕНИЕ ДЛЯ УПРОЧНЕНИЯ ЛЕГКИХ  
МЕТАЛЛИЧЕСКИХ МАТРИЦ НА ОСНОВЕ Al

Специальность: 05.16. 09 Материаловедение (в металлургии)

Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук

Научный руководитель:

Доктор физико-математических наук, профессор

Штанский Д. В.

Москва 2016

## Оглавление

ВВЕДЕНИЕ .....	5
ГЛАВА 1. АНАЛИТИЧЕСКИЙ ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ	
1.1 Основные подходы к синтезу наноматериалов .....	12
1.2 Механические свойства наноматериалов .....	15
1.3 Применение наноструктур для создания конструкционных материалов.....	17
1.4 Дисперсионно-упрочненные композиционные материалы. Использование наноструктур, в качестве упрочняющих добавок.....	18
1.5 Применения наноструктур для создания дисперсионно-упрочненных композиционных материалов с Al матрицей.....	21
1.6 Дисперсионно-упрочненные композиционные материалы на основе Al, упрочненные наноструктурами гексагонального BN.....	22
1.7 Наноструктуры BN. Методы синтеза BN наноструктур.....	26
1.8. Методы получения дисперсионно-упрочненных композиционных материалов.....	28
1.9. Применение метода искрового плазменного спекания для синтеза дисперсионно-упрочненных композиционных материалов.....	31
1.10. Применения метода спиннингования из расплава для получения дисперсионно-упрочненных композиционных материалов.....	34
1.11. Области применения и перспективы использования дисперсионно-упрочненных композиционных материалов на основе Al, упрочненных наноструктурами BN.....	36
Глава 2. МЕТОДИКА ПРОВЕДЕНИЯ ЭКСПЕРИМЕНТОВ И ИССЛЕДОВАНИЯ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ НАНОСТРУКТУР BN и КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ Al, УПРОЧНЕННЫХ НАНОСТРУКТУРАМИ BN	
2.1 Исходные материалы.....	38
2.1.1 Исходные материалы, используемые для синтеза наноструктур .....	38
2.1.2 Исходные материалы, используемые для синтеза дисперсионно-упрочненных композиционных материалов на основе Al.....	38

2.2	Методика синтеза наноструктур BN.....	39
2.2.1	Синтез наноструктур BN методом химического осаждения из паровой фазы.....	39
2.2.2	Синтез наноструктур BN методом прямого взаимодействия бората Li с аммиаком.....	43
2.3	Методика приготовления порошковых смесей.....	44
2.3.1	Ультразвуковое смешивание порошков Al и BN.....	44
2.3.2	Механическая активация порошков Al и BN.....	46
2.4	Получение композиционных материалов Al-BN методом спиннингования из расплава.....	47
2.5	Получение композиционных материалов Al-BN методом импульсного плазменного спекания.....	49
2.6	Исследование механических свойств композиционных материалов Al-BN.....	51
2.6.1	Испытания на прочность композиционных материалов Al-BN.....	51
2.6.2	Испытания на прочность композиционных материалов Al-BN при повышенной температуре.....	52
2.6.3	Исследование микротвёрдости композиционных материалов Al-BN .....	53
2.7	Методы структурных исследований наноструктур BN и композиционных материалов Al-BN.....	53
ГЛАВА 3. ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЗМА РОСТА И МОРФОЛОГИИ НАНОСТРУКТУР BN		
3.1	Изучение влияния различных катализаторов на основе щелочных и щелочноземельных металлов на синтез наноструктур нитрида бора .....	55
3.2	Исследование влияния температуры на морфологию, наноструктур BN.....	60
3.3	Механизм роста наноструктур BN в процессе химического осаждения из газовой фазы.....	65
3.4	Прямой синтез наноструктур BN из B в присутствии Li содержащих соединений.....	68
3.5	Исследование морфологии, элементного и фазового состава наноструктур BN.....	73

## ГЛАВА 4. ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПОЗИЦИОННЫХ ЛЕНТ, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ СПИННИНГОВАНИЯ ИЗ РАСПЛАВА

4.1 Механические свойства композиционных лент.....	79
4.2 Структура быстрозакаленных лент на основе алюминия, упрочненных наноструктурами BN.....	80
4.3 Механизм упрочнения композиционных материалов полученных методом спиннингования из расплава.....	88

## Глава 5. ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ Al-BN, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ ИМПУЛЬСНОГО ПЛАЗМЕННОГО СПЕКАНИЯ

5.1 Анализ порошковых смесей.....	92
5.2 Механические свойства дисперсионно-упрочненных композиционных материалов на основе Al, упрочненных наноструктурами BN.....	95
5.3 Структура дисперсионно-упрочненных композиционных материалов на основе Al, упрочненных наноструктурами BN.....	100
5.4 Механические свойства дисперсионно-упрочненных композиционных материалов на основе Al, упрочненных наночастицами BN, полученных с применением метода механической активации.....	106
5.5 Структура дисперсионно-упрочненных композиционных материалов на основе Al, упрочненного наночастицами BN, полученных с применением метода механической активации.....	110
5.6 Механические свойства дисперсионно-упрочненных композиционных материалов на основе сплава D18, упрочненного наночастицами BN.....	116
ОБЩИЕ ВЫВОДЫ ПО РАБОТЕ.....	119
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ.....	121

## ВВЕДЕНИЕ

Создание новых типов алюмоматричных композиционных материалов, обладающих высокими механическими свойствами в диапазоне температур до 500°C, является важной научно-технической задачей. Применение конструкционных материалов с высокой удельной прочностью в машиностроении и аэрокосмической индустрии позволит существенно снизить вес конструкций, что, в конечном итоге, обеспечит существенную экономию энергии.

Одним из подходов к созданию легких высокопрочных алюмоматричных композиционных материалов является использование наноструктур BN в качестве упрочняющей добавки. BN наноструктуры обладают набором уникальных характеристик, таких как высокая химическая инертность, стойкость к высокотемпературному окислению, высокие значения модуля Юнга и механической прочности, что позволяет их использовать для создания высокопрочных композиционных материалов. Существующие литературные данные о высоких механических свойствах нанокompозитов Al/BN (прочность на разрыв – 0,5-1,4 ГПа), состоящих из единичной многостенной нанотрубки BN, покрытой слоем Al толщиной 100 нм, также подтверждают актуальность постановки работ по получению макрокомпозитов на основе Al упрочненного BN наноструктурами. Сдерживающим фактором для получения объемных композиционных материалов армированных наночастицами BN является отсутствие технологии получения наноструктур BN различной морфологии. Данная проблема требует проведения дополнительных исследований, направленных на изучение механизма зарождения и роста наноструктур BN с целью получения достаточного количества однородного материала за один синтез.

Актуальной проблемой является разработка не только новых методов получения наноструктур BN, но и поиск катализаторов для синтеза наноструктур BN определенной морфологии. В данной работе было исследовано каталитическое влияние соединений щелочных и щелочноземельных металлов на синтез наноструктур BN, предложен новый механизм зарождения и роста наноструктур, а также разработан новый метод синтеза, позволяющий получать достаточное

количество продукта для производства макрообразцов композиционных материалов.

Работы по получению объемных композиционных материалов, армированных наноструктурами BN, ранее не проводились. В настоящей работе впервые были получены композиционные материалы на основе Al с добавлением нанотрубок (BNНТ) и наночастиц BN (BNНЧ). Для производства композиционных материалов применялись методы спиннингования из расплава и искрового плазменного спекания. Механические испытания проводились как при комнатной, так и при повышенной температурах. Проведенные структурные исследования полученных композиционных материалов позволили установить структурные особенности, обеспечивающие высокие механические свойства композитов Al/BN наноструктуры.

Работа выполнялась в рамках следующих проектов:

1. Программа повышения конкурентоспособности среди ведущих мировых научно-образовательных центров исследований (проект НИТУ «МИСиС» № К2-2015-001);
2. Грант Правительства Российской Федерации для государственной поддержки научных исследований, проводимых под руководством ведущих ученых в российских образовательных учреждениях высшего профессионального образования (Соглашение № 11G34.31.0061);
3. Грант РФФИ №16-38-00913 мол\_а от 1 января 2014 г по теме «Изучение процесса межфазного взаимодействия, структуры границ раздела фаз и механических свойств композиционных материалах на основе Al, упрочненного наноструктурами BN»

### **Цель диссертационной работы:**

Целью работы являлась разработка научных и технологических подходов к получению однородных наноструктур BN и их последующему применению для

получения алюмоматричных композиционных материалов с высокой механической прочностью.

Для достижения поставленной цели в работе решались следующие задачи:

- Поиск катализаторов синтеза BN наноструктур на основе щелочных и щелочноземельных металлов;
- Разработка модели зарождения и роста нанотрубок BN;
- Разработка нового метода синтеза наноструктур BN методом прямой реакции бората Li с аммиаком. Поиск оптимальных технологических параметров для синтеза морфологически однородных наноструктур BN;
- Получение композиционных материалов на основе Al, упрочненных нанотрубками и наночастицами BN, с применением методов спиннингования из расплава и искрового плазменного спекания;
- Изучение механические свойства полученных композиционных материалов при комнатной и повышенной температурах. Анализ механизма разрушения композитов;
- Изучение структуры полученных композиционных материалов, выявление взаимосвязи структуры и механических свойств;

### **Научная новизна:**

1. Установлена каталитическая активность оксидов щелочных и щелочноземельных металлов при синтезе наноструктур BN и определена оптимальная температура синтеза нанотрубок BN при использовании  $\text{Li}_2\text{O}$  в качестве катализатора.
2. Предложена модель зарождения и роста нанотрубок BN, согласно которой рост нанотрубок BN осуществляется из расплава бората, образованного за счет реакции Li-содержащих соединений с BN подложкой.
3. На основании предложенной модели роста, был разработан новый метод синтеза BN наноструктур за счет прямой реакции бората Li с аммиаком.

Установлены оптимальные температуры для синтеза нанотрубок, графеноподобных листов и наночастиц BN.

4. Впервые получены композиционные материалы на основе Al, упрочненного наноструктурами BN, с применением методов спиннингования из расплава и искрового плазменного спекания. Показано существенное увеличение прочности композитов по сравнению с чистым Al как при комнатной, так и при повышенной температуре. Установлена связь между оптимальными технологическими режимами получения реакционных смесей и композиционных материалов, концентрацией упрочняющей фазы BN, структурой и механическими свойствами конечных продуктов.

#### **Практическая значимость:**

1. Разработан новый метод синтеза наноструктур BN, в основе которого лежит прямая реакция бората Li с аммиаком. Данный метод позволяет получать наноструктуры BN с заданной морфологией и высоким выходом годного. Метод позволяет синтезировать графеноподобные листы, нанотрубки и наночастицы BN.
2. Установлены температурные интервалы синтеза наноструктур различной морфологии: 1100-1200 графеноподобные листы, 1250-1300 нанотрубки, 1300-1350 наночастицы.
3. Получены новые композиционные материалы на основе Al и сплава Д-18 с прочностью на разрыв соответственно 380 и 420 МПа соответственно. Прочность материалов при температуре 500 °С составила 187 (Al) и 45 МПа (Д-18).
4. Подана заявка на патент «Способ получения графеноподобных листов из нитрида бора» Авторы изобретения: Штанский Д. В., Матвеев А. Т., Ковальский А. М., Фаерштейн К. Л., Штейнман А. Э., Сухорукова И. В. -№ 2016107792, Дата приоритета: 03.03.2016

5. Подана заявка на патент «Способ получения нанотрубок нитрида бора»  
Авторы изобретения: Штанский Д. В., Матвеев А. Т., Ковальский А. М.,  
Фаерштейн К. Л., Штейнман А. Э., Сухорукова И. В. -№ 2016107790, Дата  
приоритета: 03.03.2016

#### **На защиту выносятся:**

1. Установленные особенности морфологии синтезированных наноструктур BN в зависимости от состава использованных катализаторов синтеза на основе оксидов щелочных и щелочноземельных металлов.
2. Установленные зависимости морфологии синтезированных наноструктур BN от температуры при их получении методом прямого синтеза наноструктур BN из бората Li.
3. Установленные зависимости прочности и предела текучести при комнатной и повышенной температурах (до 500 °С) для композиционных материалов на основе Al, упрочненных нанотрубками и наночастицами BN, в зависимости от концентрации нанофазы и метода получения композитов.

#### **Апробация работы:**

Основные положения и результаты работы докладывались на следующих конференциях: XVIII Международная научно - практическая конференция студентов, аспирантов и молодых ученых, Томск, Россия, 2012 г.; Международный симпозиум по метастабильным, аморфным и наноструктурным материалам «ISMANAM 2012», Москва, Россия, 2012 г.; XXV Российская конференция по электронной микроскопии, Черноголовка, Россия, 2014 г.; 3-ая Европейская конференция по нанопленкам «ECNF 3 & Al-Nanofunc», Севилья, Испания, 2014 г.; 12-ая международная по наноструктурным материалам «NANO 2014», Москва, Россия, 2014 г.; 14-ая международная конференция по плазменным технологиям и инженерии поверхности, Гармиш-Партенкирхен, Германия, 2014 г.; 6-ая

Международная конференция «Кристаллофизика и деформационное поведение перспективных материалов», Москва, Россия, 2015 г; Международная конференция «Тенденции в области нанотехнологий», Тулуза, Франция, 2015 г; XVI Европейский конгресс по микроскопии, Лион, Франция, 2016г.; Международный конгресс по материаловедению и инженерным наукам, Дармштат, Германия, 2016 г.

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

По материалам диссертации имеется 34 публикации, в том числе 9 статей в международных высокорейтинговых научных журналах, рекомендованных ВАК, 21 тезис докладов в сборниках трудов конференций, 1 ноу-хау и 3 заявки на патент РФ.

#### **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, 5 глав, общих выводов и списка использованных источников. Диссертация имеет объем 137 страниц, включая 2 таблицы, 61 рисунок, список использованных источников из 162 наименований.

# ГЛАВА 1. АНАЛИТИЧЕСКИЙ ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

## 1.1 Основные подходы к синтезу наноматериалов

Наноматериалы, наночастицы, нанотрубки, квантовые точки, нитевидные кристаллы, объемные нанокристаллические материалы и другие материалы с характерным размером менее 100 нм в одном и более измерениях, обладают уникальными свойствами не характерными для массивных материалов. Подобная специфика наноматериалов связана с размерным фактором и может быть объяснена следующими особенностями:

- Увеличение роли поверхности при уменьшении линейных размеров (увеличение доли атомов, находящихся на поверхности или границе зерна, увеличение доли поверхностной энергии);
- Отличное от объемных материалов количество и распределение дефектов кристаллической решетки (вакансии и их комплексы, дислокации);
- Размерными эффектами проявляющимися, когда размеры твердого тела по одному и более направлениям соизмеримы с физическими параметрами, имеющими размерность длины (например, размер магнитных доменов, длина свободного пробега электронов, длина волны де Бройля и др.) [1].

Зависимость физико-химических свойств от размера частицы рассматривается на примере оптических спектров, магнитных свойств, термодинамики, электрохимии, электропроводности и транспорта электронов [2].

Следует отметить, что в зависимости от химического состава, морфологии и кристаллической структуры, наноматериалы могут проявлять широкий спектр уникальных свойств важных для последующих практических применений. Так, например, углеродные нанотрубки (УНТ) обладают уникально высоким модулем упругости и пределом прочности [3], что позволяет их использовать для создания новых типов конструкционных материалов; квантовые точки на основе CdSe и InGaAs обладают особыми оптическими свойствами [4, 5], нанопорошки металлов Fe, Ni, Mo проявляют повышенную каталитическую активность [6, 7], монослой

углерода – графен обладает особыми электронными свойствами и может применяться для создания новых типов полупроводниковой техники [8]. Для наноструктур BN помимо высоких механических свойств, также характерна стойкость к высокотемпературному окислению, высокая теплопроводность и низкая электропроводность [9, 10].

Большое разнообразие свойств наноматериалов и задач, которые они призваны решать, объясняет большое количество методов их синтеза и, как следствие, сложность их классификации. Формирование высокодисперсных структур может происходить в ходе таких процессов, как фазовые превращения, химическое взаимодействие, рекристаллизация, аморфизация, высокие механические нагрузки, биологический синтез. Как правило, формирование наноматериалов возможно при наличии существенных отклонений от равновесных условий.

Совершенствование ранее известных и разработка новых методов получения наноматериалов определило основные требования, которым они должны соответствовать:

- Метод должен обеспечивать получение материала контролируемого состава с воспроизводимыми свойствами;
- Метод должен обеспечивать временную стабильность наноматериалов, то есть в первую очередь защиту поверхности частиц от самопроизвольного окисления и спекания в процесс изготовления;
- Метод должен иметь высокую производительность и экономичность;
- Метод должен обеспечивать получение наноматериалов с определенным размером частиц или зерен, причем их распределение по размерам должно быть, при необходимости, достаточно узким [1].

В литературе описано большое количество классификаций методов синтеза наноматериалов, в основе которых заложены разные физические и химические принципы. Например, существует классификация методов по принципу изменения размера частиц в ходе синтеза:

- Диспергационные методы (основаны на диспергировании исходных материалов).
- Конденсационные методы (основаны на получении наночастиц из систем, в которых вещества диспергированы на молекулярном (атомном) уровне) [11].

Также широко распространена классификация методов синтеза по агрегатному состоянию среды, в которой происходит рост наноструктур:

- Газофазные. Процессы роста наноматериалов происходят с использованием газовой фазы. Необходимый компонент переводится в газовую фазу. Образование наночастиц происходит в результате конденсации или химических реакций между компонентами газовой фазы.
- Жидкофазные. Рост наночастиц в жидкой фазе за счет химических реакций обмена, разложения, полимеризации, кристаллизации.
- Твердофазные процессы, например, распад твердого раствора на отдельные фазы, выделение нанокристаллов при термообработке стекол и керамик. Возможны также фотохимические процессы в твердых веществах, например, в полимерах, в результате которых происходит образование новой фазы.
- Гибридные методы, использующие химические процессы на границе раздела фаз [2].

Разработка методов синтеза наноматериалов является сложной научно-технической задачей, для решения которой необходимо учитывать требования, предъявляемые к свойствам производимых материалов, а также их количеству и чистоте. Так, например, при синтезе графенов, предназначенных для применений в электронике, особое внимание уделяется их чистоте и совершенству атомной структуры. Для синтеза графенов часто применяется метод химического осаждения из газовой фазы на металлические подложки [12]. Синтез УНТ для последующих применений в конструкционных материалах должен быть масштабируемым, с большим выходом годного. Подобным методом является каталитический пиролиз углеводородов [13]. При получении наноструктурных покрытий необходимым результатом является постоянство структуры и химического состава покрытия на

всей площади подложки. Для этих целей часто применяют методы физического осаждения из газовой фазы, например, магнетронное распыление [14]. Наиболее распространенным подходом к синтезу наноструктур *h*-BN является метод химического осаждения из газовой фазы (BO-CVD метод) при котором пары оксида бора взаимодействуют с аммиаком с образованием BN [15, 16].

## 1.2 Механические свойства наноматериалов

Механические свойства материалов напрямую зависят от структуры, дефектности и состоянии межзеренных границ. Принимая во внимание такие особенности наноматериалов, как малое количество или полное отсутствие линейных и точечных дефектов и большую долю поверхностных атомов, можно ожидать существенных изменений в значениях прочности, твердости и пластичности материалов при уменьшении их характерных размеров [17]. Так, например, высокая степень кристаллического совершенства, а также кристаллическая структура УНТ объясняет их экстремально высокие механические свойства. Модуль Юнга для УНТ составляет 1,28-1,8 ТПа, а предел прочности многослойных УНТ, т.е. напряжение, соответствующее максимальному значению нагрузки в момент разрыва образца, составляет 45 ГПа. Для сравнения, прочность высокопрочной стали Н18К9М5Т составляет 2 ГПа. Таким образом, нанотрубки приблизительно в 20 раз прочнее высокопрочных высоколегированных сталей. Также высокие механические свойства характерны для графена, BNНТ и графеноподобных листов BN (BNГЛ). Прочность на разрыв составляет 33 ГПа для BNНТ и 130 ГПа для BNГЛ [18, 19].

Еще одним примером наноматериалов с уникальными механическими свойствами являются нанокристаллические объемные металлы и сплавы с размером зерен в нанометровом диапазоне. Особые механические свойства нанокристаллических материалов часто связывают с размерным эффектом – малый размер зерна (обычно в интервале от 5 до 100 нм) приводит к уменьшению количества дефектов, в первую очередь изменению дислокационной структуры.

Так в работе [20] показано, что минимальный размер кристаллита, при котором краевая дислокация будет стабильна для Cu, Ni и Fe составляет 25, 10 и 2 нанометра соответственно. В работах [21, 22] исследуется связь размеров зерен и дислокационной структуры с механическими свойствами нанокристаллических материалов. Не менее важным следствием уменьшения размера зерна является возрастание роли поверхностей раздела, таких как межзеренные и межфазные границы раздела. В работе [23] предлагается рассматривать границы раздела как самостоятельную фазу. Объемная доля границ раздела для материалов с размером зерен 30 нм достигает 30% [23], а особое состояние атомов на поверхности раздела позволяет полагать, что именно морфология, структура и состав границ раздела определяет свойства нанокристаллических материалов. Так, известно, что скорость диффузии на границах зерен для нанокристаллических материалов может ускоряться на 4-6 порядков [24, 25], что в свою очередь отражается на процессе деформации. Неравновесное состояние на границе раздела может приводить к образованию метастабильных фаз [26]. Повышение удельной теплоемкости [27], коэффициента теплового расширения [28], особые магнитные свойства [29] и повышенная термическая и радиационная стабильность нанокристаллических материалов [30] также связаны с особым состоянием вещества на поверхности раздела. Границы зерен могут рассматриваться как барьер для передачи сдвига от зерна к зерну [17]. Этим объясняется соотношение Холла-Петча, согласно которому предел текучести и твердость материала возрастает с уменьшением размера зерна. Следует отметить, что при размере зерен менее 20 - 15 нм может наблюдаться обратная зависимость - снижение предела текучести и твердости, при уменьшении размера зерна [17, 31]. Основной причиной аномального поведения соотношения Холла-Петча является изменение механизма деформации нанокристаллических материалов. По мере уменьшения размера зерен в материале классическое дислокационное течение плавно сменяется зернограничным микропроскальзыванием [17].

Получение материала с оптимальным размером зерна, а также формирование межфазных границ с заданной структурой и химическим составом может являться

ключом к созданию материалов с повышенными прочностными характеристиками. Так в работах [32, 33] была показана возможность существенного увеличения прочности нанокристаллических Cu и Al, за счет контроля концентрации примесей на границах зерен.

### **1.3 Применение наноструктур для создания конструкционных материалов**

Уникально-высокие механические свойства наноструктур и материалов на их основе позволяют надеяться на создание новых типов конструкционных материалов с повышенными эксплуатационными характеристиками. В первую очередь речь идет об удельной и общей прочности, твердости и жесткости.

В последнее время большое внимание уделяется исследованию конструкционных материалов на основе нанокристаллических металлов и сплавов, полученных методами интенсивно пластической деформации [34]. Так в работе [35] сообщается о производстве наноструктурированной стали в промышленных масштабах. Активно разрабатываются сплавы на основе Ti с размером зерен 100 нм и менее для медицинских применений. Использование наноструктурированных сплавов позволяет добиться необходимых механических свойств при сохранении биосовместимости. Высокая удельная прочность наноструктурированных алюминиевых и магниевых сплавов позволяет рассматривать их в качестве элементов конструкций летательных аппаратов. Наноструктурированные никелевые сплавы могут быть использованы для материалов, работающих при повышенных температурах. Известны также работы, посвященные изучению свойств и методов получения нанокристаллических керамик [36].

На данный момент большинство известных работ посвящено изучению свойств нанокристаллических материалов, состоящих из чистых металлов и сплавов [37-39]. Известны работы по созданию и изучению свойств нанокристаллических керамических материалов [36, 40-41]. Однако, на сегодняшний день, информации о прочностных свойствах, механизмах деформации, и методах получения металлокерамических композиционных

материалов с размерами как металлических, так и керамических структурных элементов до 100 нм достаточно мало. Тем не менее, опубликованные на данный момент работы позволяют сделать вывод о том, что наноструктурирование может послужить основой для создания нового поколения конструкционных материалов с существенно улучшенными эксплуатационными характеристиками по сравнению с известными на данный момент аналогами. Так, например, известны работы [42-45], в которых сообщалось о значительном повышении прочности нанокристаллических композиционных материалов на основе Cu, упрочненных оксидными фазами и показана стабильность границ зерен (отсутствие рекристаллизации) для нанокompозита Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> при температурах до 900 °С. Механические свойства нанокристаллических композитов на основе алюминия изучались в работах [46, 47], где показана перспективность подобных материалов.

Перспективным подходом является применение наноматериалов в качестве упрочняющей добавки при создании композиционных материалов. Так уже разработаны технологии производства полимеров упрочненных УНТ и ВННТ. Использование ВННТ позволяет получить оптически прозрачные полимерные материалы с высокими механическими свойствами. Большое количество работ посвящено использованию наноматериалов для получения композитов с повышенной прочностью на основе металлов и керамик.

Отметим, что также рассматриваются возможности применения УНТ и нановолокон в качестве исходных материалов для получения сверхпрочных нитей и волокон, однако для этого необходимо решить задачу эффективной передачи нагрузки между нанотрубками или проблему синтеза нанотрубок с существенной большей длиной, чем известные на данный момент [48].

#### **1.4 Дисперсионно-упрочненные композиционные материалы. Использование наноструктур, в качестве упрочняющих добавок**

Дисперсионно-упрочненные композиционные материалы (ДКМ) известны уже несколько десятков лет и активно применяются в разных отраслях

промышленности [49]. Так, например, добавление к Al матрице от 6 вес. %  $Al_2O_3$  (композиционный материал САП-1) приводит к существенному увеличению прочности до  $\sigma_b = 300$  МПа, а также к значительному росту жаропрочности. Предел прочности композиционного материала САП-1 при температуре 500 °С составляет 80 МПа, тогда как прочность традиционных стареющих алюминиевых сплавов при этой температуре находится в пределах 1-5 МПа [50, 51]. Разработаны технологии промышленного производства композиционных материалов на основе Ni: ВДУ-1, ВДУ-1, упрочненные оксидами  $ThO_2$  и  $HfO_2$ ; Cu: Cu-BeO и Cu- $Al_2O_3$ ; Mg: Mg-MgO и других металлов. Основным достоинством композитов на основе металлических матриц является высокая прочность при повышенных температурах. Для обычных дисперсионно-твердеющих сплавов перегревы выше  $0.2-0.5T_{пл}$  (в зависимости от конкретного сплава) приводят к изменению структуры и резкому снижению прочности, тогда как ДКМ способны сохранять высокие значения прочности вплоть до температур  $0.9T_{пл}$  [52].

Основным механизмом упрочнения ДКМ является механизм торможения дислокаций на мелких некогерентных включениях упрочняющей фазы [53, 54]. Но стоит отметить, что упрочняющие частицы могут также играть роль модификаторов, приводящих к измельчению зерна материала матрицы, что в свою очередь приводит к увеличению прочности согласно закону Холла-Петча [55]. Упрочняющие добавки также стабилизируют структуру матрицы, что способствует сопротивлению высокотемпературной ползучести и повышению жаропрочности композиционного материала.

Наиболее важным критерием для выбора материала упрочняющей фазы является термодинамическая стабильность упрочняющих частиц по отношению к материалу матрицы, т.е. отсутствие взаимной растворимости и возможности химического взаимодействия вплоть до температур плавления упрочняемого металла. Также при повышении температуры не должно наблюдаться процесса диффузионной коалесценции частиц упрочняющей фазы [52]. Зачастую к материалу упрочнителя, в зависимости от предполагаемого использования композита, предъявляются дополнительные требования, например, высокая

электропроводность, низкий коэффициент термического расширения, высокая теплопроводность и другие. Наиболее часто наполнителями в ДКМ служат дисперсные частицы тугоплавких фаз – оксидов, боридов, нитридов, карбидов [51, 56].

В настоящее время активно изучается возможность использования наноструктур в качестве упрочняющих добавок при производстве металломатричных композитов [57]. В работах [58-61] показано, что при использовании упрочняющих добавок с размером частиц 100 нм и менее можно получить материалы с улучшенным комплексом свойств: высокими значениями модуля Юнга, прочности на разрыв, предела текучести и относительного удлинения. Использование наночастиц оказывает существенное влияние на прочность композита за счет взаимодействия частиц с дислокациями, эффекта Холла-Петча, разницы в коэффициентах термического расширения и модулей упругости между материалом матрицы и упрочнителя. Известен ряд теоретических работ, в которых исследуется влияние размера частиц упрочняющей фазы на отдельные составляющие и общую прочность ДКМ (результаты одного из таких расчетов приведены на рисунке 1.1) [62-64].

Одним из наиболее перспективных наноматериалов для использования в качестве упрочняющей фазы в ДКМ являются УНТ. Открытые в 1991 году [65], УНТ, обладают уникально высокими значениями модуля Юнга и предела прочности – 270 - 950 ГПа и 11 - 63 ГПа, соответственно [66]. Механические свойства, а также морфология УНТ способствует эффективной передаче нагрузки от материала матрицы к нанотрубкам, что приводит к дополнительному увеличению прочности ДКМ [67]. Известны работы, в которых исследовались композиционные материалы на основе Al, Cu, Mg, Ni и других металлов [68-71], упрочненных УНТ. Углеродные графеноподобные листы, состоящие из нескольких графеновых плоскостей также как и УНТ, являются одним из наиболее прочных и жестких материалов из известных на данный момент, поэтому данные наноструктуры активно изучаются в качестве материала-упрочнителя, для создания новых типов ДКМ [72].

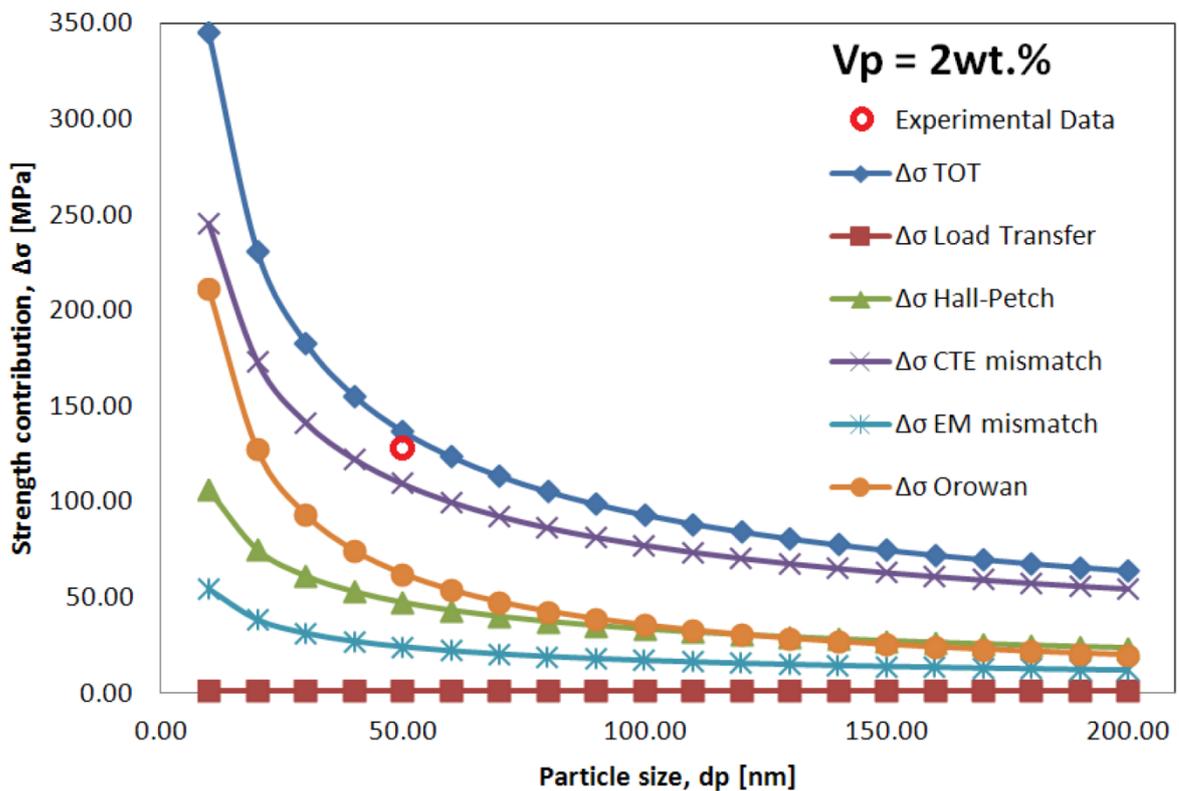


Рисунок 1.1 Влияние размера частиц ( $\text{Al}_2\text{O}_3$  2% в Al) упрочняющей фазы на отдельные составляющие и общую прочность ДКМ [62].

Большое количество работ посвящено ДКМ упрочненным наночастицами и нановолокнами  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , SiC, AlN, NiAl и др.

## 1.5 Применения наноструктур для создания дисперсионно-упрочненных композиционных материалов на основе Al матрицы

Одним из наиболее перспективных металлов, используемых в качестве матрицы для ДКМ, является Al. Это легкий, коррозионностойкий металл, который прекрасно подходит для создания ДКМ с высокой удельной прочностью [53]. Применение Al позволит существенно снизить массу конструкций и потребление топлива, что является важной задачей для аэрокосмической и автомобильной отраслей промышленности [73-74]. Стойкость Al к высокотемпературному окислению позволяет создавать на его основе ДКМ для применения при повышенных температурах, в том числе при наличии кислорода [75].

Различные типы керамических наночастиц [76-80], интерметаллидов [81] и даже металлических стекол [82] могут быть использованы в качестве армирующих добавок.

УНТ и графеноподобные листы часто применяются в качестве упрочняющей фазы в ДКМ на основе Al [67, 83-85]. Как было отмечено ранее, эти сверхпрочные наноструктуры позволяют существенно увеличить прочность композитов. Однако углеродные материалы обладают рядом существенных недостатков, ограничивающих их применение в ДКМ на основе Al при повышенных температурах. При возрастании температуры углерод реагирует с Al [86] с образованием хрупких промежуточных фаз, что приводит к снижению прочности [87] композиционного материала. Также следует отметить, УНТ и графеноподобные листы склонны к формированию крупных агломератов, что усложняет задачу их равномерного распределения в металлической матрице [67]. В качестве альтернативы углеродным наноструктурам для применения в ДКМ на основе Al, могут рассматриваться нанотрубки, графеноподобные листы и наночастицы из структурного аналога углерода – гексагонального BN.

## **1.6 Дисперсионно-упрочненные композиционные материалы на основе Al, упрочненные наноструктурами гексагонального BN**

Гексагональный BN (*h*-BN) имеет структуру аналогичную структуре графита. Она состоит из графитоподобных плоскостей расположенных, в отличие от структуры графита, точно друг под другом с чередованием атомов бора и азота по оси *z* (рисунок 1.2). *h*-BN описывается пространственной группой  $C6m2$ . Параметры решетки составляют,  $a=2,5038 \text{ \AA}$  и  $c=6,660 \text{ \AA}$ . Из-за близости структуры и некоторых физических свойств графита и BN последний часто называют «белой сажой» или «белым графитом» [88, 89].

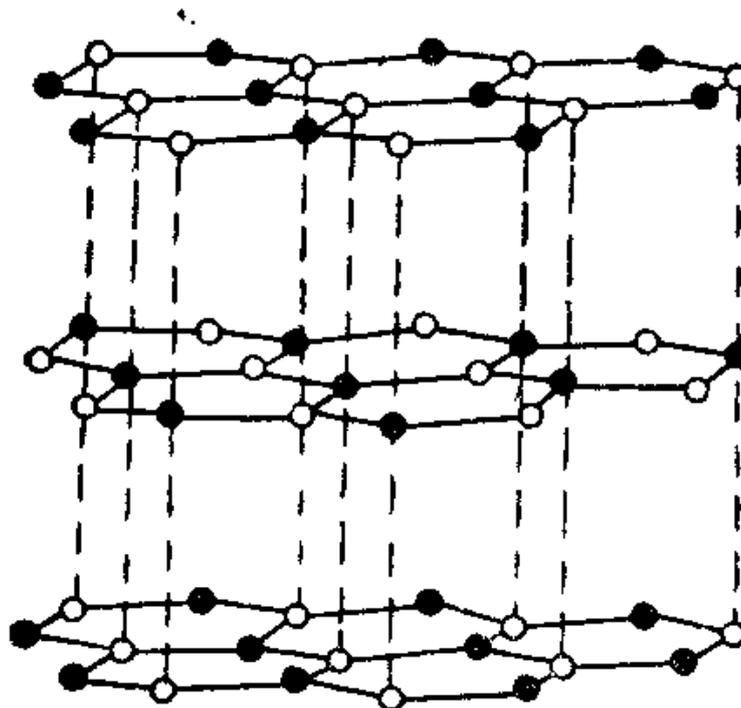


Рисунок 1.2. Схематическое изображение структуры гексагонального BN.

Характерными свойствами *h*-BN являются: высокая теплопроводность (перпендикулярно оси *C* она самая высокая среди всех известных диэлектриков) – 0,069 кал/(м×сек×К), низкий коэффициент теплового расширения –  $2 \times 10^6 \text{ K}^{-1}$ , химическая инертность, стойкость к высокотемпературному окислению (окисление начинается при температуре выше 900 °С), высокое электрическое сопротивление ( $10^{12}$ - $10^{13} \text{ ом} \times \text{см}^2$ ), диэлектрическая постоянная – 4,15, микроволновая прозрачность [88]. *h*-BN – легкий керамический материал плотность которого составляет 2,29 г/см<sup>3</sup>, что меньше чем плотность чистого алюминия (2,7 г/см<sup>3</sup>) и других наночастиц используемых в качестве упрочняющих добавок, таких, например, как SiC (3,22 г/см<sup>3</sup>), Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (3,97 г/см<sup>3</sup>) [90].

Для наноструктур *h*-BN, таких как нанотрубки (BNНТ), графеноподобные листы (BNГЛ) и наночастицы (BNНЧ), характерны также высокие значения пределов прочности и упругости. Так в работе [18] исследована прочность и модуль упругости BNНТ, которые составили 1,3 ТПа и 33 ГПа, соответственно. Прочность BNГЛ составляет 130 ГПа [19].

Благодаря такому уникальному набору механических и физико-химических свойств наноструктуры  $h$ -BN являются подходящими материалами для использования в качестве армирующих добавок при производстве ДКМ на основе Al. Следует отметить, что, несмотря на гидрофобные характеристики BN, смачиваемость BN алюминием гораздо лучше, чем в ряде других систем керамика/металл [91-95]. В частности, в работе [91] сообщалось, что равновесный угол смачивания становится равным нулю при температуре 1000 °C. Таким образом, можно предположить, что BN может быть оптимальной армирующей добавкой для ДКМ на основе Al, с точки зрения смачивания.

Технология получения, структура и механические свойства Al/BN ДКМ на данный момент изучены недостаточно полно. Однако известны работы, в которых сообщалось об улучшении механических свойств при добавлении частиц BN в Al матрицу. В работе [96] сообщается о композиционном материале, полученном с применением методик высокоэнергетического шарового размола и горячего прессования. Прочность данного материала составила 250 МПа, что на 85% больше, чем у чистого Al, полученного этим же способом. Композиционные материалы на основе алюминиевых сплавов были получены методом инфильтрации расплавом, в котором порошки Al, Mg, Si, и BN пропитывались жидким металлом с составом соответствующим исходному сплаву. Прочность полученных таким методом ДКМ составила 420-450 МПа [97-98]. Отметим, что в работе [99] сообщалось об уменьшении прочности и увеличении твердости композита на основе Al сплава AW-2124, упрочненного частицами BN, полученного методом шарового размола с последующим прессованием и спеканием. Особенно высоких значений прочности удалось получить авторам работы [90], в которой композиционный материал на основе Al был получен при сочетании методов шарового размола и жидкофазного спекания. Подбор размеров исходных порошков, а также технологических параметров спекания и размола, позволил достичь твердости в 125 НВ, и прочности на сжатие в 760 МПа.

Известны работы по использованию BNНТ в качестве армирующих добавок для ДМК на основе Al [100-101]. Применение метода искрового плазменного

спекания позволило получить композиты Al/BNНТ с твердостью в два раза превосходящий чистый Al. Использование такого метода интенсивной пластической деформации как кручение под давлением позволило получить композит с прочностью 420 МПа. Данные значения механических свойств сравнимы с другими известными на данный момент ДКМ на основе Al, однако следует отметить, что результаты работы [102] показали перспективность применения BNНТ в качестве армирующих частиц в композитах с Al матрицей для создания ДКМ с еще большей прочностью. Было показано, что нанокompозиты на основе индивидуальной многослойной BNНТ с напыленным на неё слоем Al такой же толщины обладают прочностью в 9 раз превышающей прочность чистого металла. В дополнение, теоретический расчет, выполненный в работе [103] показал, что для границы Al-BN характерно высокое критическое напряжение сдвига, что препятствует распространению пластической деформации в композиционном материале Al/BN, а также препятствует процессам межкристаллитного проскальзывания при повышенных температурах, а значит, приводит к росту прочности и жаропрочности композиционного материала. Всё это позволяет предположить, что при правильном подборе технологических параметров процесса синтеза и структуры исходных материалов можно получить Al-BN ДКМ с уникально высокими механическими свойствами при комнатной и повышенных температурах. В работах [96, 104] наблюдалось взаимодействие между Al и BN с образованием боридов ( $AlB_2$ ,  $AlB_{10}$ ,  $AlB_{12}$ ) и нитрида Al ( $AlN$ ). Но в отличие от карбидов Al, негативно влияющих на свойства композита [87], продукты реакции между Al и BN могут положительно влиять на механические свойства ДКМ. Было показано, что после выдержки в течении 120 мин при температуре 650 °C на границе Al/ BNНТ образовались частицы  $AlB_2$  и  $AlN$  с размером 5-10 нм. Отметим, что частицы такого размера могут служить дополнительным фактором связывания BNНТ с Al матрицей [105].

## 1.7 Наноструктуры нитрида бора. Методы синтеза наноструктур нитрида бора

Одним из основных факторов, сдерживающих исследования в области применения наноструктур  $h$ -BN в качестве упрочняющих добавок в ДКМ является отсутствие отработанной и широкоизвестной технологии их получения. Это, прежде всего, связано с недостатком информации о механизме образования и роста  $h$ -BN наноструктур. В настоящее время в мире существует только несколько научных коллективов, способных синтезировать данные наноструктуры в количестве, достаточном для получения композиционных материалов (необходимый минимум – от 1 грамма за эксперимент).

Могут быть получены различные морфологические типы гексагонального нитрида бора ( $h$ -BN). На данный момент известны полые и заполненные наночастицы BN с гладкой и развитой поверхностью; несколько видов нанотрубок - цилиндрические, спиральные, бамбукообразные и др.; тонкие графеноподобные листы; наноконусы и мезопористые структуры [105]. Активно изучаются возможности по применению наноструктур  $h$ -BN в качестве базовых материалов для нанооптических устройств, подложек для катализаторов, носителей для адресной доставки лекарств и других высокотехнологичных применений [106-109]. BN наноструктуры сохраняют физико-химические свойства присущие обычному BN. Кроме того, прямые BNНТ и графеноподобные листы демонстрируют исключительно высокую механическую прочность ( $\sim 33$  ГПа для BNНТ [18], и  $\sim 130$  ГПа для BNГЛ [19]), что, в первую очередь, связано с совершенством их кристаллических структур. Это делает данные материалы особенно перспективными для производства высокопрочных композиционных материалов на основе полимерных, керамических и металлических матриц.

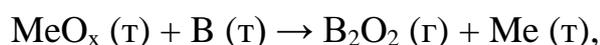
На сегодняшний день разработано несколько методик синтеза BN наноструктур: синтез при дуговом разряде, химическое осаждение из паровой фазы, лазерная абляция, реакционный размол в шаровой мельнице, плазмохимический метод в газовой смеси  $N_2 + H_2$ , самораспространяющийся

высокотемпературный синтез. Все эти методы различаются выходом годного и структурой синтезированных материалов [9].

Наиболее производительным из известных на данный момент методов является плазмохимический синтез BNНТ, позволяющий производить до 10 граммов в час [110, 111]. Данный метод позволяет производить тонкие (диаметр 10-20 нм) BNНТ с высокой степенью кристаллического совершенства. Образующийся материал имеет вид «ваты», состоящей из переплетенных друг с другом изогнутых трубок. Несмотря на высокое совершенство отдельных нанотрубок, такой материал не подходит для использования в качестве упрочняющей добавки при производстве композитов из-за сложности его диспергирования и получения однородного распределения в металлической матрице.

Дискретные и прямые BNНТ с высокой степенью кристаллического совершенства можно получить методом химического осаждения из паровой фазы. При этом синтез BN происходит в результате газотранспортных реакций паров оксида бора и аммиака (BO-CVD метод) [15]. На данный момент BO-CVD метод позволяет получать до нескольких граммов BNНТ за один эксперимент. Для существенного увеличения производительности метода необходимо построение адекватной модели роста наноструктур, выявляющей факторы, определяющие кинетику данного процесса. Стоит отметить, что на данный момент в литературе нет подробных данных о механизме роста BN наноструктур.

Наиболее распространенная схема BO-CVD метода предполагает окислительно-восстановительную реакцию между бором и оксидом металла, в результате чего происходит формирование паров оксида бора [112], которые затем реагируют с аммиаком с образованием BN:



где Me = Mg, Ga, Si, Fe, Ni,



Наиболее часто в этом процессе используются оксиды Fe, Sn и Li. Во многих работах отмечается особая роль Li и его соединений при синтезе нано- и макроструктур BN. Так в работе [16] отмечается значительное увеличение выхода и уменьшение диаметра нанотрубок при использовании оксида  $\text{Li}_2\text{O}$  для генерации паров оксида бора в BO-CVD процессе. Данный эффект можно объяснить, принимая во внимание, что направление реакции между  $\text{Li}_2\text{O}$  и B может меняться в разных температурных зонах реактора в присутствии аммиака. Так в одной температурной зоне,  $\text{Li}_2\text{O}$  окисляет B, производя пары оксида бора и лития, затем в другой зоне направление реакции может поменяться, и литий будет восстанавливать оксид бора с образованием активных атомов B, которые, в свою очередь, реагируя с аммиаком будут служить зародышами роста BN нанотрубок. Отметим также, что добавление таких соединений Li, как LiOH,  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  и LiCl, приводит к увеличению размеров кристаллитов и степени кристаллического совершенства в процессе карботермического синтеза *h*-BN [113]. Одно из предположений, объясняющих данный эффект, заключается в том, что Li встраивается в решетку BN и увеличивает силу связи между гексагональными слоями, что должно способствовать упорядочению [113]. Схожим образом соединения лития могут оказывать положительный эффект на синтез наноструктур *h*-BN с высокой степенью кристаллического совершенства, таких, например, как нанотрубки или графеноподобные листы. Поэтому одной из целей настоящей работы было изучить каталитическое влияние Li-содержащих соединений на рост BN наноструктур.

## **1.8. Методы получения дисперсионно-упрочненных композиционных материалов**

В настоящее время разработано большое количество методов получения ДКМ. Все известные на данный момент методы можно условно разделить на две группы: жидкофазные и твердофазные. Для жидкофазных методов характерно добавление упрочняющих частиц в объем расплавленного металла с дальнейшим

перемешиванием с целью получения однородного материала. К твердофазным методам относятся, в первую очередь, методы порошковой металлургии, при которых сначала готовится гомогенная порошковая смесь, которая затем компактируется до беспористого состояния посредством приложения давления. Отметим, что подобное разделение условно, так, как и в процессе спекания нередко металл частично или полностью плавится (жидкофазное спекание).

Для получения ДКМ с использованием жидкофазных методов существует несколько способов добавления упрочняющих добавок в расплавленный металл. Так частицы вводятся в расплав вместе с потоком инертного газа, добавляются в поток жидкого металла при заполнении формы, часто в расплав добавляются композиционные частицы, полученные предварительным смешиванием порошков металла и керамических включений. Добавление упрочняющих частиц в расплав часто совмещают с перемешиванием жидкого металла и ультразвуковой обработкой [114]. К другой группе жидкофазных методов относится метод инфильтрации расплава, в котором жидкий металл под воздействием избыточного давления инертного газа или механического привода заполняет пористую заготовку содержащую армирующие частицы [115].

При использовании жидкофазных методов для достижения высоких механических свойств композита особое значение следует уделять адгезии между металлической матрицей и упрочняющими добавками. Достичь смачивания и, следовательно, высокой адгезии можно за счет проведения процесса со значительными перегревами (900 °С для Al), а также за счёт легирования матрицы элементами, увеличивающими степень связывания матрицы с армирующими добавками (например, Li для композитов Al-SiC) [114-116].

Для жидкофазных методов получения ДКМ характерны следующие недостатки: агломерация частиц упрочняющей фазы, оседание частиц, сегрегация вторичных фаз в металлической матрице, нежелательные реакции на границе металл/армирующая фаза, приводящие к разрушению образца во время охлаждения [114].

Другая группа методов, применяемых для получения композитов, это твердофазные методы или методы порошковой металлургии. Наиболее известный метод – многостадийная обработка, при которой порошковая смесь прессуется в матрицу заданной формы, после чего дегазируется, а затем спекается при температурах  $0,8-0,9 T_{пл}$  [114]. Также широкое распространение получили методы горячего прессования, при которых прессование осуществляется одновременно с нагревом [50, 53]. Все большее распространение получают методы в которых нагрев спекаемых образцов происходит за счет пропуска электрического тока [117-118]. Ряд композиционных материалов получают с применением методов горячей и холодной экструзии порошков [68, 119]. Основными преимуществами порошковой металлургии по сравнению с жидкофазными методами получения ДКМ являются большая однородность конечных материалов, а также возможность компактировать изделия заданных размеров и формы, что уменьшает затраты на последующую обработку материалов.

При получении ДКМ методами порошковой металлургии особое значение имеет первая стадия процесса – смешивание порошков. Именно от этой стадии зависит однородность распределения частиц упрочняющей фазы в металлической матрице.

Для получения гомогенной порошковой смеси могут применяться различные методы. Так в работах [57, 60, 120] применялся метод ультразвукового смешивания, при котором исходные порошки, помещенные в жидкость, подвергались ультразвуковой обработке, после чего жидкость либо выпаривается, либо удаляется после центрифугирования. Подобная методика позволяет эффективно разрушить агломераты частиц и получить однородную смесь порошков, но существенно усложняет производство, а поэтому не может быть использована при получении ДКМ в промышленных масштабах. Более распространёнными являются методы смешивания с применением ротационных порошковых смесителей и смесителей по типу «пьяная бочка». Отметим, что с применением данных смесителей не всегда удается разрушить агломераты исходных порошков, особенно при работе с наноразмерными порошками

склонными к агломерации. Эффективно разрушить агломераты наночастиц и получить гомогенную порошковую смесь позволяет метод смешивания с применением высокоэнергетических шаровых мельниц – механическая активация. Данный метод не только приводит к однородному распределению исходных составляющих, но и позволяет существенно изменить структуру и свойства конечного композита [121, 122]. Так, например, при механической активации чистого Al в окислительной атмосфере образуется оксид  $Al_2O_3$ , который является упрочняющей фазой в ДКМ типа САП. Реакция компонентов ДКМ с газовой средой и между собой при размоле, измельчение зерен исходных компонентов, увеличение количества дефектов являются основными факторами, которые необходимо учитывать при производстве ДКМ с применением метода механического активирования [123]. При обработке порошков пластичных металлов (в частности Al) в шаровых мельницах следует также иметь в виду возможное увеличение размера частиц из-за «наслаивания» частиц друг на друга, шары и стенки стакана. Во избежание данного эффекта часто при механическом активировании используют твердую смазку – стеарин, который, затем испаряется в процессе спекания. При получении ДКМ с использованием *h*-BN в качестве упрочняющей фазы добавление дополнительных смазок на этапе обработки в шаровой мельнице не обязательно, так как сам *h*-BN может выполнять роль твердой смазки [124].

В настоящей работе для получения ДКМ на основе Al, упрочненных наноструктурами *h*-BN, применялись методы искрового плазменного спекания (ИПС), а также метод спиннингования из расплава, содержащего тугоплавкие добавки *h*-BN, на вращающийся барабан-холодильник.

### **1.9. Применение метода искрового плазменного спекания для синтеза дисперсионно-упрочненных композиционных материалов**

ИПС это метод компактирования порошковых материалов, при котором нагрев осуществляется путем пропускания импульсов постоянного тока через

графитовую пресс-форму с порошковой смесью. Одновременно с нагревом к смеси прилагается давление (рисунок 1.3). Для данной методики характерен ряд особенностей, существенно отличающих её от других методов компактирования порошков. Так при ИПС возможно возникновение искрового разряда между частицами, что может приводить к локальному перегреву, разрушению оксидного слоя и образованию перемычек между частицами порошка. Электрический ток, протекая в приповерхностных слоях частиц (так называемый «скин-эффект»), существенно влияет на процессы массопереноса при спекании наночастиц [125-127].

Также для техники ИПС характерен быстрый нагрев и охлаждение спекаемого образца до 100 °С в секунду, что позволяет исключить влияние длительного нагрева на структуру и свойства. Подобные особенности процесса позволяют получать новые материалы с уникальными свойствами. Растущий интерес к технологии ИПС хорошо иллюстрирует резкое увеличение количество публикаций посвященных данной методике за последние годы (рисунок 1.4)

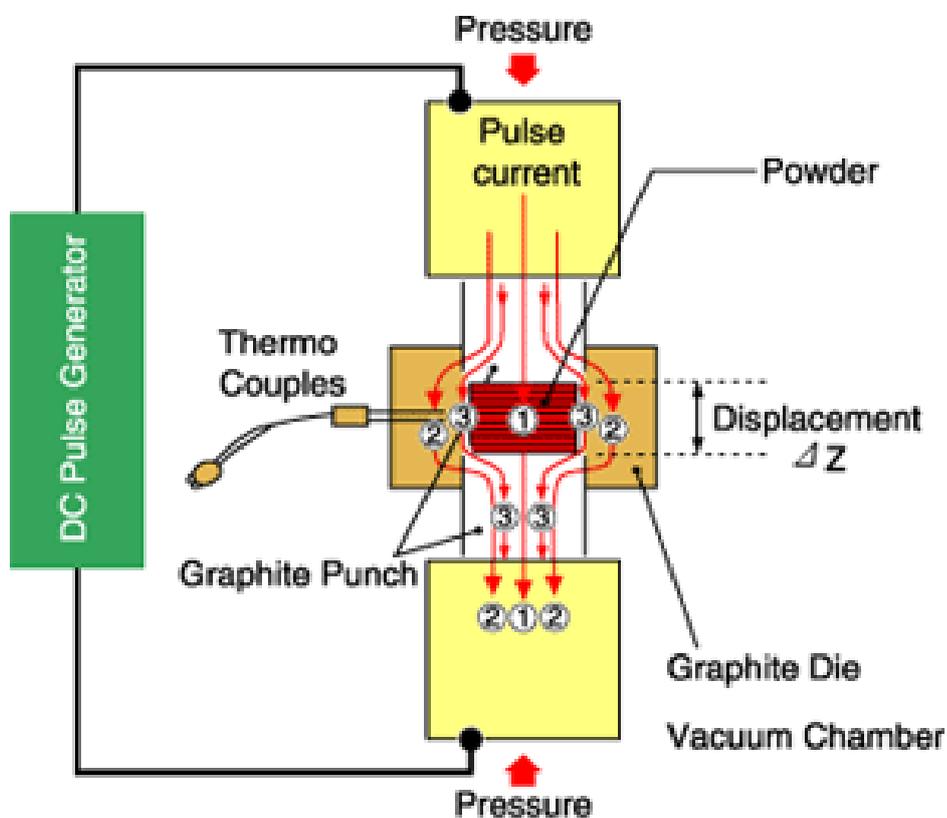


Рисунок 1.3 Схема процесса ИПС [125].



Рисунок 1.4 Количество публикации по годам, посвященных методу искрового плазменного спекания (по данными сайта “sciencedirect.com”).

Известны работы, в которых показано преимущество метода ИПС при спекании материалов на основе  $Al_2O_3$  [128-130] и других керамик [131-133]. Метод успешно применялся для получения пористых металлических материалов на основе Ti, Cu и Al [134-136]. Большое количество работ посвящено ИПС синтезу композиционных материалов с металлической и керамической матрицей. Так работы [137-141] посвящены получению и изучению структуры и механических свойств композитов на основе Ti, Cu, Al,  $Al_2O_3$ , упрочненных наночастицами  $Al_2O_3$ , SiC,  $TiB_2$ , TiB, УНТ и графеноподобными углеродными листами.

При синтезе ДКМ на основе Al методом ИПС возникновение искрового разряда и связанное с этим разрушение оксидного слоя приводит к образованию беспористого образца, что положительно сказывается на механических свойствах композита. Чистый Al, упрочненный наночастицами  $ZrB_2$ , продемонстрировал прочность  $381 \pm 16$  МПа [140]. Добавление всего 0,5% УНТ к Al, спеченному методом ИПС, привело к упрочнению на 50% [142]. Материал на основе Al-5356 при добавлении 20 %  $B_4C$  показал прочность на изгиб 707 МПа [143].

При наличии достаточно большого количества литературных данных о синтезе композиционных материалов на основе алюминия с применением метода ИПС, работ, посвященных Al композитам, упрочненных BN наноструктурами практически нет. Единственной известной работой, посвященной данной тематике, является [100]. В данной работе был получен материал Al-5% BNНТ, с прочностью более чем на 50% выше, чем у чистого Al. Следует отметить, что полученные и описанные в литературе ИПС образцы были слишком малого размера (таблетки с диаметром 10 мм и высотой 3-5 мм) для проведения достоверных механических испытаний на разрыв; в связи с этим испытания были проведены в колонне сканирующего микроскопа – так называемый «micro-pillar test».

В данной работе ИПС был выбран как один из методов для получения композиционного материала на основе Al, упрочненного наноструктурами BN.

#### **1.10. Применения метода спиннингования из расплава для получения дисперсионно-упрочненных композиционных материалов**

Для получения композиционного материала Al/BN наноструктуры также использовался метод спиннингования из расплава. Данный метод заключается в сверхбыстрой закалке расплава металла на быстровращающийся медный барабан-холодильник. При этом для получения композиционного материала расплав металла дополнительно содержит частицы упрочняющей фазы.

Спиннингование из расплава это широко распространенный промышленный метод получения аморфных и нанокристаллических лент систем Fe-B и Co-B [144]. Также данный метод применяется для получения сплавов на основе Al [145]. Скорости охлаждения при закалке расплава на быстровращающемся барабане-холодильнике достигают  $10^6$  С/сек, что позволяет получать металлические материалы с аморфной или нанокристаллической структурой. Высокие скорости охлаждения могут приводить к образованию метастабильных фаз, которые сложно получить с использованием других, более равновесных методов. Для метода спиннингования из расплава разработана модель процесса, связывающая все

технологические параметры с толщиной и скоростью охлаждения ленты [144]. Технологическими параметрами, определяющими качество ленты, являются: плотность, вязкость и поверхностное натяжение расплава, теплопроводность расплава, скорость вращения барабана, геометрические параметры сопла, зазор между барабаном и соплом, а также коэффициент теплопередачи системы расплав-барабан (зависит от материала барабана холодильника) [144].

В литературе тема получения композиционных материалов с использованием метода спиннингования из расплава освещена недостаточно, что может быть связано со сложностями оценки физических свойств гетерогенных расплавов. Наличие в расплаве металла твердых дисперсионных частиц приводит к существенному изменению значений вязкости, поверхностного натяжения, теплоемкости и других с физических свойств расплава. Отсутствие достоверных данных о физических свойствах гетерогенных расплавов при температуре разлива существенно осложняет стабильное получение композиционных лент методом сверхбыстрой закалки расплава на вращающемся барабане-холодильнике. Однако, в работе [146] сообщается об успешном получении композиционного материала на основе  $\text{Ni}_{75}\text{B}_{17}\text{Si}_8$ , упрочненного W волокнами с применением метода спиннингования. В работе [147] аморфный сплав  $\text{Zr}_{41.25}\text{Ti}_{13.75}\text{Cu}_{12.5}\text{Ni}_{10}\text{Be}_{22}$  упрочняли за счет добавок стальных и W волокон. Известны работы, в которых дисперсные упрочняющие частицы выделялись в процессе термообработки лент, полученных методом спиннингования [148].

Применение метода спиннингования особенно интересно для получения композиционных материалов на основе Al и его сплавов, упрочненных одномерными наноструктурами BN, такими, как нанотрубки или наноленты. Одним из основных отличий данных наноструктур от своих углеродных аналогов является различие в их морфологии: УНТ чаще всего являются скрученными, переплетенными между собой нитями, тогда как BNНТ можно получить в виде прямых и не связанных друг с другом трубок. Подобные морфологические особенности позволяют предположить, что с применением метода спиннингования из расплава возможно получить композиционные ленты, в которых BNНТ будут

распределены не хаотично, а имеют преимущественную ориентировку вдоль длины ленты (вдоль направления вращения барабана-холодильника). Подобная структура композиционных лент Al/BNHT должна положительно сказаться на механических свойствах, особенно на прочности на разрыв вдоль ленты.

### **1.11. Области применения и перспективы использования дисперсионно-упрочненных композиционных материалов на основе Al, упрочненных наноструктурами BN**

Уникальное сочетание свойств, характерное для наноструктур *h*-BN (высокая прочность, теплопроводность, стойкость к высокотемпературному окислению, лучшая смачиваемость расплавленным Al в сравнении с другими керамиками), делает данные наноструктуры перспективным материалом для применения в качестве упрочняющего наполнителя в ДКМ на основе Al. Подобные ДКМ могут обладать повышенными эксплуатационными характеристиками и эффективно заменить композиты на основе Al применяемые на данный момент. Так, например, ДКМ на основе Al сплава 6061, упрочненные частицами Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, успешно применяются при изготовлении двигателей автомобилей «Toyota» и «Honda» [49]. Фирма «Alcan» производит тормозные диски для автомобилей и поездов на основе Al, упрочненного частицами SiC [149-150]. Известны применения ДКМ на основе Al при изготовлении элементов винтов вертолетов [149]. Активно применяются ДКМ на основе алюминия для изготовления элементов конструкций самолетов и космических аппаратов [74]. Следует отметить также, что у атома бора высокое эффективное сечение захвата нейтронов, что делает композит Al-BN перспективным материалом для использования в качестве конструкционных материалов, обладающих защитой от нейтронного излучения, используемых для контейнеров для хранения и транспортировки отработанного ядерного топлива [151].

Проведенный аналитический обзор литературы позволяет сформулировать цели данной работы. На основании известных на данный момент литературных

данных можно сделать вывод о том, что ДКМ на основе Al, упрочненного BN наноструктурами (нанотрубки, графеноподобные листы и наночастицы) могут обладать высокими значениями удельной прочности, жаропрочности и жаростойкости и успешно конкурировать с известными на данный момент ДКМ на основе Al. Однако наблюдается явный недостаток работ посвященных, изучению методов получения, исследованию структуры и механических свойств подобных композиционных материалов. В первую очередь это связано со сложностью синтеза наноструктур BN с высокой степенью кристаллического совершенства и с морфологией, подходящей для использования в качестве упрочняющей фазы в ДКМ. Принимая это во внимание можно сформулировать основную цель данной работы следующим образом:

Разработка научных и технологических подходов к получению однородных наноструктур BN и их последующему применению для получения алюмоматричных композиционных материалов с высокой механической прочностью.

Для достижения поставленной цели в работе решались следующие задачи:

- Поиск катализаторов синтеза BN наноструктур на основе щелочных и щелочноземельных металлов.
- Разработка модели зарождения и роста нанотрубок BN.
- Разработка нового метода синтеза наноструктур BN методом прямой реакции бората Li с аммиаком. Поиск оптимальных технологических параметров для синтеза морфологически однородных наноструктур BN.
- Получение композиционных материалов на основе Al, упрочненного нанотрубками и наночастицами BN, с применением методов спиннингования из расплава и искрового плазменного спекания.
- Изучение механические свойства полученных композиционных материалов при комнатной и повышенной температурах. Анализ механизма разрушения композитов.
- Изучение структуры полученных композиционных материалов, выявление взаимосвязи структуры и механических свойств.

## **ГЛАВА 2. МЕТОДИКА ПРОВЕДЕНИЯ ЭКСПЕРИМЕНТОВ И ИССЛЕДОВАНИЯ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ НАНОСТРУКТУР VN И КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ Al, УПРОЧНЕННЫХ НАНОСТРУКТУРАМИ VN**

### **2.1 Исходные материалы**

#### **2.1.1 Исходные материалы, используемые для синтеза наноструктур VN**

Для синтеза наноструктур VN были использованы следующие материалы:

– реакционные и инертные газы:  $\text{NH}_3$  (99,96 %, ООО «Ацетилен», Россия),  $\text{N}_2$  (99,999 %, ООО «ПГС-сервис», Россия), Ar (99, 998 %, ООО «ПГС-сервис», Россия);

– исходные химические соединения: В аморфный (хч, АО "Авиабор", Россия), MgO (осч, «Alfa Aesar», Великобритания), FeO (осч, «Alfa Aesar», Великобритания), LiOH (осч, «Alfa Aesar», Великобритания), NaOH (осч, «Alfa Aesar», Великобритания), KOH (осч, «Alfa Aesar», Великобритания),  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  (чис осч, «Alfa Aesar», Великобритания),  $\text{Sr}(\text{OH})_2$  (осч, «Alfa Aesar», Великобритания),  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  (осч, «Alfa Aesar», Великобритания) и  $\text{LiNO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (осч, «Alfa Aesar», Великобритания).

#### **2.1.2 Исходные материалы, используемые для синтеза ДКМ на основе Al**

Для синтеза ДКМ на основе Al были использованы следующие материалы:

- порошок Al марки АСД-1;
- наноструктуры VN в том числе нанотрубки, графеноподобные листы, наночастицы, синтезированные в ходе выполнения работы.
- коммерческие VN микрочастицы (осч, «Alfa Aesar», Великобритания).

## **2.2 Методика синтеза наноструктур BN**

Синтез наноструктур BN был разделен на два этапа. На первом этапе наноструктуры BN синтезировались методом осаждения из газовой фазы. На втором, применялся новый метод – прямой синтез из бора в присутствии гидроксида Li.

### **2.2.1 Синтез наноструктур BN методом химического осаждения из паровой фазы**

При синтезе наноструктур BN методом химического осаждения из газовой фазы за основу был выбран процесс, описанный в работе [15] – BO-CVD синтез BNHT, при котором пары оксида бора реагируют с  $\text{NH}_3$  в горячей зоне с образованием наноструктур BN. При этом, исходным прекурсором для образования паров оксида бора является смесь порошков B, FeO и MgO. Соотношение порошков в смеси при этом подбирается экспериментально и зависит от типа установки и конкретных технологических параметров процесса. Проведение синтеза в вертикальном реакторе с индукционным нагревом, как это описано в работах [15, 16], характеризуется рядом существенных недостатков. В первую очередь речь идет о сложности контроля за технологическими параметрами процесса – температурой в зоне реакции паров оксида бора с аммиаком, распределением газовых потоков, градиентом температуры в реакторе и др. Данные недостатки не дают возможности установить закономерности синтеза наноструктур BN, что исключает возможности масштабирования процесса, а также контролируемого изменения морфологии получаемых наноструктур.

В связи с этим в данной работе был разработан и реализован метода синтеза различных наноструктур BN в трубчатом горизонтальном реакторе. Схема данной экспериментальной установки представлена на рисунке 2.1.

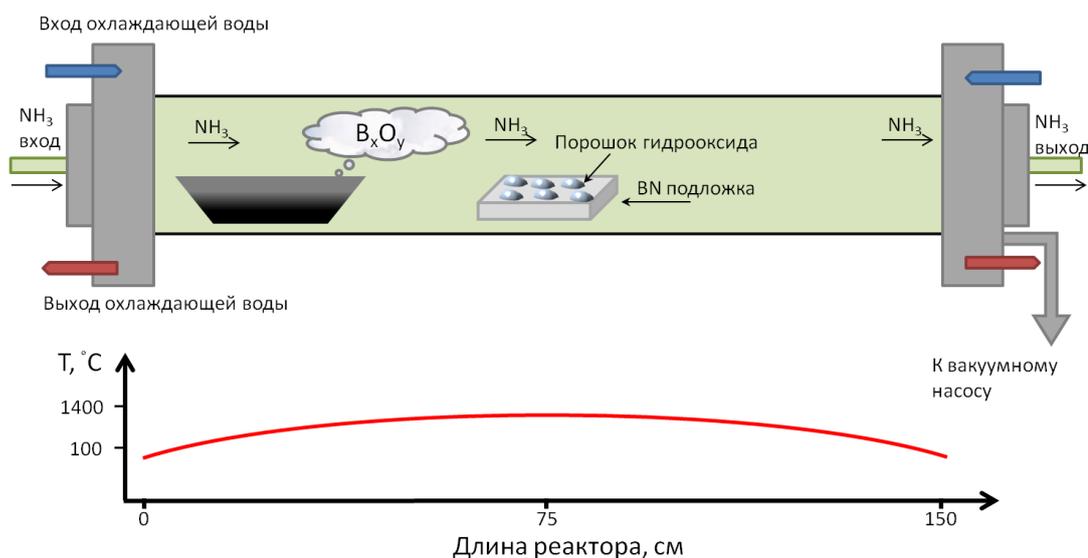


Рисунок 2.1 Горизонтальный реактор для синтеза наноструктур BN. Схема экспериментов по изучению каталитической активности гидроксидов щелочных и щелочноземельных металлов в процессе синтеза наноструктур BN.

Горизонтальный CVD реактор представляет из себя трубчатую печь ТК.30.1500.1Ф («Термокерамика», Россия) мощностью 10 кВт с резистивным нагревателем из  $\text{LaCrO}_3$ . Максимальная рабочая температура печи составляет 1500 °С. Данная печь позволяет осуществлять процесс нагрева в безокислительной среде одним из следующих методов: откачав камеру до пониженного давления с помощью форвакуумного насоса и проводя синтез в потоке реакционного газа ( $\text{NH}_3$ ) или смеси газов ( $\text{NH}_3 + \text{Ar}$ ) или с помощью газораспределительной системы печи. Газораспределительная система в совокупности с форвакуумным насосом позволяет работать в вакууме (до 10 Па) или при повышенном давлении (до 0,15 МПа). Газораспределительная система представляет собой многоканальную систему газоподачи на основе регуляторов расхода газа РРГ-10 (ООО «ЭЛТОЧПРИБОР», Россия) с управлением через общий контроллер. Также предусмотрено принудительное перекрытие любого канала с помощью герметичного пневматического клапана.

В печь помещался реактор из вакуумплотного корунда с внутренним диаметром 56 мм, оснащенный водоохлаждаемыми стальными фланцами. Через фланцы осуществлялся ввод и вывод реакционного ( $\text{NH}_3$ ) и инертного ( $\text{Ar}$ ) газов.

Как и для любой горизонтальной печи, для используемого CVD реактора характерно неоднородное распределение температуры по длине реактора. Для определения температурного профиля вдоль реактора была проведена предварительная калибровка установки в диапазоне температур 1200 - 1400 °С. Температурный профиль печи измеряли с помощью дополнительной внешней термопары.

Для синтеза наноструктур BN методом BO-CVD пары оксида бора генерировались при нагреве смеси порошков B, FeO, и MgO. Использовалась смесь со следующим соотношением компонентов – B: FeO: MgO = 3: 1: 0,2. Порошковая смесь готовилась в механической ступке RM 200 (Retsch, Германия) в течение 2 ч. Затем корундовую лодочку с порошковой смесью помещали в область реактора соответствующую температурному интервалу 900-1100 °С (при температуре 1400 °С в центре печи). По данным предварительных экспериментов (взвешивание порошковой смеси до и после нагрева) заданный температурный интервал соответствует максимальному количеству генерируемого пара оксида бора.

При проведении синтеза скорость нагрева реактора составляла 275 °С/ч. Нагрев продолжался до достижения температуры 1400 °С в центральной зоне печи; время выдержки при данной температуре составляло 1ч. После этого нагрев отключался и реактор остывал до комнатной температуры. До начала эксперимента реактор вакуумировался. Для удаления всех адсорбированных примесей вакуумный насос отключали и запускали в систему аммиак только после достижения температуры 400 °С. Поток аммиака составлял 100 см<sup>3</sup>/мин.

В экспериментах по изучению каталитических свойств гидроксидов щелочных и щелочноземельных металлов в процессе синтеза BN наноструктур, в качестве подложки, на которую наносились порошки гидроксидов Li, Na, K, Ca, Sr, Ba, был использован BN брусок с размером 0,3×2,0×3,0 см<sup>3</sup> (см. рисунок 2.1). Выбор BN в качестве материала подложки был основан на его высокой химической инертности, т.е. низкой вероятности химического взаимодействия с промежуточными продуктами синтеза. Применение BN в качестве подложки обеспечивало максимальную чистоту синтезированных BN наноструктур.

Подложка с порошками гидроксидов помещалась в изотермическую зону печи на расстоянии  $\pm 5$  см от центра печи. Температура изотермической зоны составляла 1400 °С.

В экспериментах по изучению влияния температуры на синтез наноструктур BN в качестве подложки использовали брусок с размерами  $1,5 \times 1,5 \times 10$  см<sup>3</sup>. На подложку равномерно наносилось 200 мкл насыщенного раствора LiNO<sub>3</sub> в дистиллированной воде. Схема процесса представлена на рисунке 2.2. Выбор LiNO<sub>3</sub> в качестве катализатора синтеза наноструктур BN был обоснован результатами экспериментов по определению каталитической активности гидроксидов щелочных и щелочноземельных металлов в процессе синтеза BN наноструктур. Li-содержащие соединения показали оптимальный результат (глава 3). Переход от гидроксида Li к для LiNO<sub>3</sub> был связан с необходимостью использовать водный раствор, чтобы достигнуть однородного распределения соли по поверхности BN подложки. Насыщенный раствор был использован для достижения максимальной концентрации LiNO<sub>3</sub>.

Подложка помещалась в область реактора соответствующую температурному градиенту 1200-1360 °С (при температуре 1400 °С в центре печи).

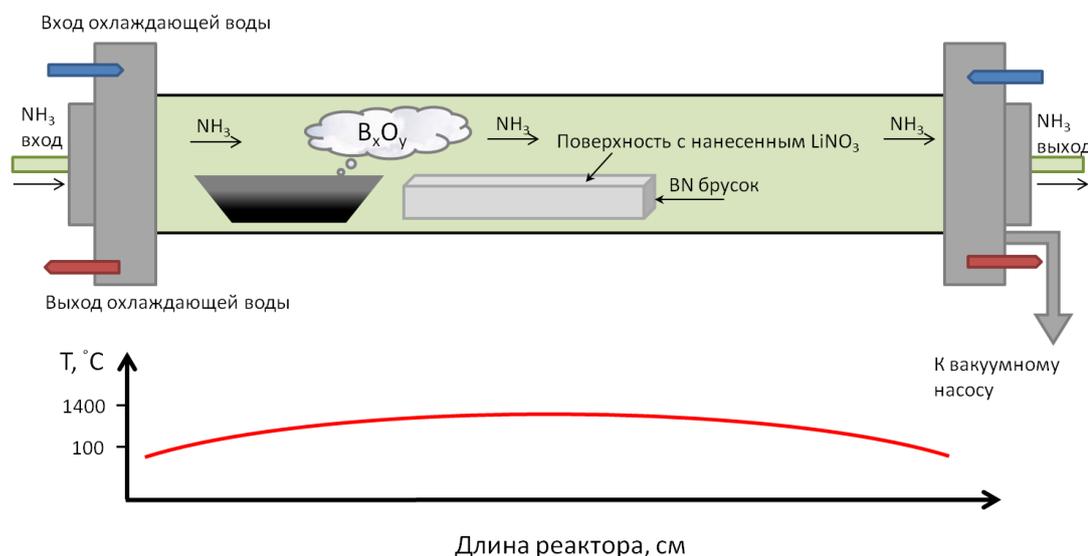


Рисунок 2.2. Схема экспериментов по изучению влияния температуры на синтез наноструктур BN.

### 2.2.2 Синтез наноструктур BN методом прямого взаимодействия бората Li с аммиаком

Полученные после изучения каталитических свойств Li-содержащих соединений данные позволили разработать новую методику синтеза BN наноструктур, при которой в результате реакции образованного *in situ* бората Li с аммиаком осуществляется синтез BN наноструктур.

При проведении данной серии экспериментов в лодочку из чистого железа («alfa aesar», Великобритания) помещалась смесь порошков В и LiOH в соотношении В:LiOH – 10:1. Замена материала подложки на железо по сравнению с предыдущими экспериментами была вызвана установленной в ходе работы реакцией BN подложки с Li-содержащими соединениями. Железо в свою очередь не реагирует с промежуточными продуктами реакции и с исходным LiOH. Синтез проводился в описанном выше горизонтальном реакторе на основе трубчатой печи с резистивным нагревом.

Лодочка со смесью исходных порошков помещалась в центр печи, после чего печь вакуумировали и включали нагрев. Скорость нагрева составляла 275 °С/ч. По достижению температуры 400 °С реактор заполняли аммиаком. Далее нагрев и выдержка осуществлялись в протоке NH<sub>3</sub>. Серию экспериментов по прямому синтезу наноструктур BN проводили при температурах 1200, 1280 и 1360 °С в центральной зоне печи. Время выдержки при температуре синтеза составляло 1ч. После выдержки, нагрев отключался, и реактор остывал до комнатной температуры. Схема синтеза представлена на рисунке 2.3.

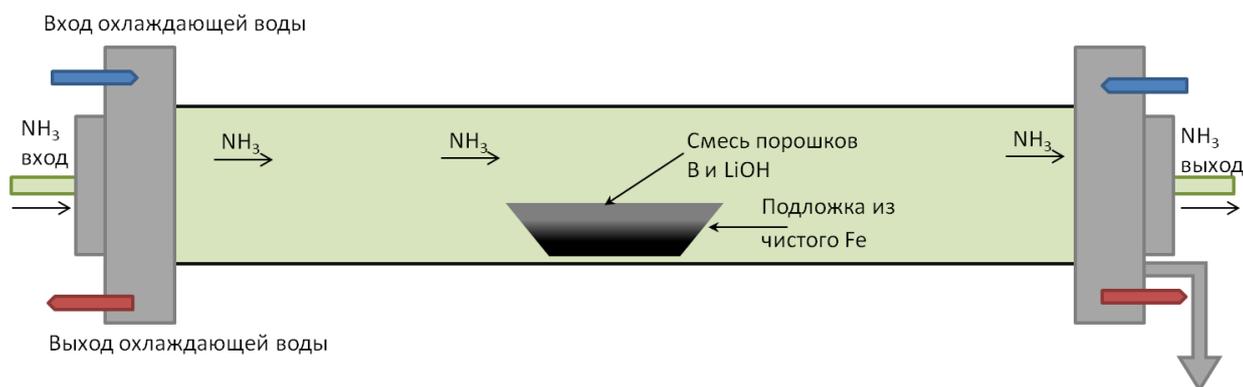


Рисунок 2.3 Схема процесса синтеза наноструктур BN, методом прямого синтеза из бората Li.

## 2.3 Методика приготовления порошковых смесей

### 2.3.1 Ультразвуковое смешивание порошков Al и BN

При подготовке шихты для синтеза Al/BN ДКМ был использован метод ультразвукового смешивания порошков. Основной целью было получение достаточного количества однородной смеси порошка алюминия с наночастицами BN. Смешивание проводилось в среде изопропилового спирта на установке Bandelin Sonoplus HD 2200 US (Bandelin GmbH & Co., Германия). *h*-BN хорошо смачивается изопропиловым спиртом, что оказывает положительное влияние на разрушение агломератов в процессе ультразвуковой обработки. Одновременно с ультразвуковой гомогенизацией происходило механическое перемешивание среды, необходимое для равномерного распределения энергии ультразвука во всем объеме дисперсионной среды (см. рисунок 2.4).

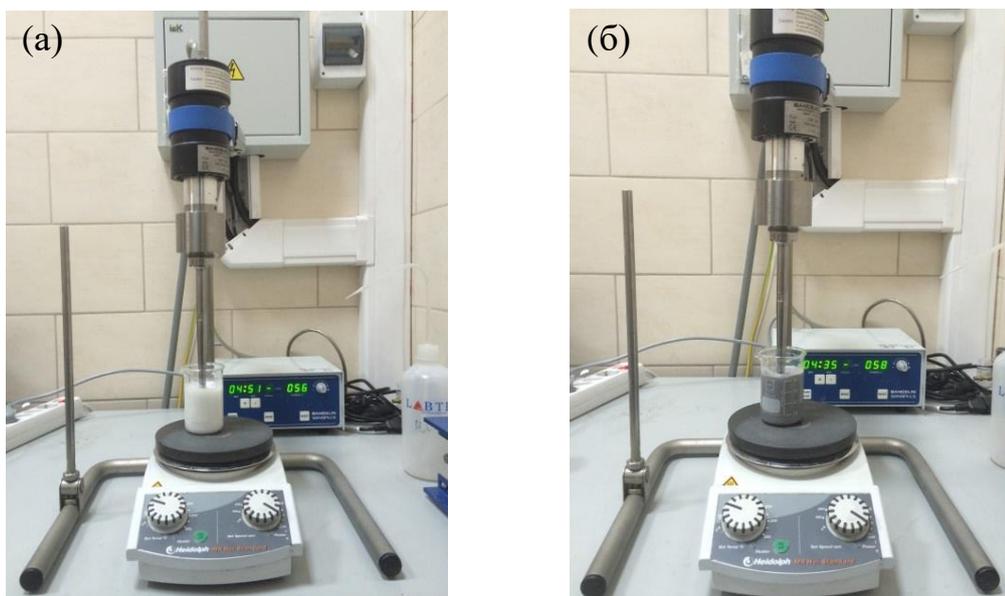


Рисунок 2.4 Ультразвуковое диспергирование BN наночастиц (а); ультразвуковое смешивание Al с наночастицами BN (б).

Для разрушения агломератов предварительно проводилось диспергирование наноструктур *h*-BN. После этого в суспензию добавляли необходимое количество порошка Al. Время ультразвуковой обработки до и после добавления порошка Al варировалось для получения наиболее однородной смеси. По окончании ультразвуковой обработки изопропиловый спирт выпаривался при непрерывном перемешивании на магнитной мешалке, что предотвращало расслаивание на фракции.

Полученная в результате смесь порошков исследовалась методом сканирующей электронной микроскопии. Результаты электронномикроскопических исследований позволили выбрать оптимальные режимы ультразвуковой обработки.

Описанным выше методом были приготовлены порошковые смеси Al содержанием 0,5; 1,5; 3,0; 4,5; 6,0; 7,5 вес. % BNНЧ для получения композитов методом ИПС. В качестве образца сравнения также был приготовлен порошок Al с применением метода ультразвуковой обработки. Также методом ультразвукового смешивания были приготовлены смеси Al с 0,5, 1,5 и 3,0 вес. % BNНТ.

### 2.3.2 Механическая активация порошков Al и BN

В качестве альтернативного подхода для получения гомогенной смеси исходных материалов применялась совместная обработка в высокоэнергетической шаровой мельнице Emax (Retsch, Германия). Изображение мельницы представлено на рисунке 2.5. Подобная обработка позволяет не только получить гомогенную смесь исходных компонентов, но также дополнительно измельчить структуру порошков Al и BNНЧ. В процессе такой обработки также происходит механическая активация смеси, что должно приводить к химическому взаимодействию на границе Al/BN с образованием дополнительных фаз – боридов и нитридов Al [121].



Рисунок 2.5 Высокоэнергетическая шаровая мельница.

Для обработки в высокоэнергетической мельнице были использованы размольные шары и стаканы из оксида циркония. Для достижения высоких энергий в процессе механической активации были выбраны крупные шары диаметром 10 мм. Исходные материалы засыпались в размольные стаканы в соотношении по массе навеска:шары – 1:10. Во избежание окисления Al в процессе механической активации заполнение барабанов смесью порошков и размольных шаров

проводили в атмосфере аргона. Скорость вращения барабанов составляла 800 об/мин. Время обработки – 2 часа.

Методом механической активации были получены смеси Al с 0,5, 1,5, 3, 4,5, 7,5 и 10,0 вес. % BNНЧ. Данный метод также применялся для подготовки порошковой смеси сплав Д-18 (Al + 0,5% Mg +2,5% Cu) – 4.5 вес. % BNНЧ. Сплав Д-18 является широко распространенным конструкционным алюминиевым сплавом. Увеличение прочности такого сплава, а также расширение рабочего температурного диапазона является важной технологической задачей.

#### **2.4 Получение композиционных материалов Al-BN методом спиннингования из расплава**

Были получены композиционные ленты на основе алюминия с добавлением до 5 вес.% BNНТ и BNНЧ методом спиннингования из расплава, во время которого осуществляется сверхбыстрая закалка жидкого металла на вращающийся барабан-холодильник. Схема процесса представлена на рисунке 2.6а. В данном процессе достигаются скорости охлаждения до  $10^6$  °/с, что обуславливает существенную неравновесность процесса затвердевания расплава.

Сверхбыстрая закалка расплава проводилась на установке “Melt spinner SC” (Edmund Buhler, Германия). Процесс проводился при следующих технологических параметрах: температура разлива – 850 °С; скорость вращения барабана-холодильника – 35 м/с; зазор между барабаном-холодильником и ампулой с расплавом – 150 мкм. Разливка проводилась в атмосфере аргона.

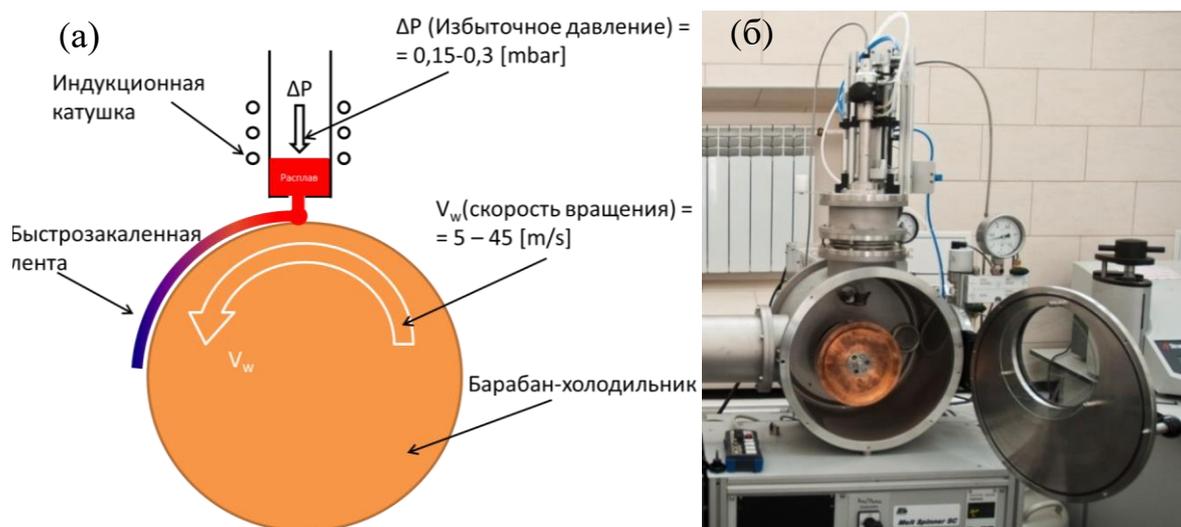


Рисунок 2.6 Схема процесса спиннингования из расплава (а) и фотография установки для спиннингования из расплава “Melt spinner SC” (б).

Для приготовления полуфабрикатов под разливку использовался метод ультразвукового смешивания порошков. Приготовленные методом ультразвукового смешивания 0,5 г смеси прессовались под давлением 20 МПа при комнатной температуре. Таким образом готовились таблетки – заготовки Al/BNHT и Al/BNHC. Спрессованные таблетки с суммарной массой 2 – 2,5 г использовались для проведения одной разливки. Таблетки размещались в кварцевой трубке с отверстием на конце (диаметр 0,4 мм), расплавлялись методом индукционного нагрева, а затем разливались на вращающийся медный барабан под действием избыточного давления аргона.

Данным методом были получены ленты толщиной 50 мкм и шириной 4-5 мм. Длина лент зависела от стабильности протекания процесса и достигала 1 м. Полный список образцов полученных данным методом представлен в Таблице 1.1.

Таблица 1.1 Список и обозначения исследованных образцов, полученных методом спиннингования.

№ Образца	Состав	Обозначение
1	Al	Al
2	Al - 1 вес. % BNHT	BNHT1
3	Al - 3 вес. % BNHT	BNHT3
4	Al - 1 вес. % BNHC	BNHC1

## 2.5 Получение композиционных материалов Al-BN методом импульсного плазменного спекания

Порошковые смеси компактировались методом ИПС с использованием пресса Labox 650 (SinterLand Ltd., Япония). Схема процесса и внутреннее строение камеры пресса изображены на рисунке 2.7. Компактирование проводилось в графитовой пресс-форме с внутренним диаметром 30 мм. Для получения одного образца композита использовалось ~ 10 г смеси. В данном методе нагрев исходной шихты происходит за счет пропускания коротких импульсов постоянного тока через графитовую матрицу, заполненную спекаемой шихтой. При спекании использовались следующие технологические параметры: температура спекания – 600 °С, время выдержки при температуре спекания варьировалось от 5 до 300 минут, приложенное давление – 60 МПа, скорость нагрева – 60°С/мин. Данные параметры были выбраны как оптимальные исходя из результатов предварительных экспериментов. При компактировании смесей сплавов температура спекания составляла 570 °С, поскольку температура плавления для сплавов ниже чем для чистого алюминия.

Полученные в результате ИПС образцы композиционных материалов представляли собой таблетки диаметром 30 мм и высотой 6 мм. Один из таких образцов представлен на рисунке 2.8. Геометрические размеры образца позволяют вырезать из одной таблетки до 6 образцов для проведения механических испытаний на разрыв, не применяя для этого дополнительную стадию прокатки.

Плотность полученных образцов измерялась методом изостатического взвешивания. Измерения плотности показали, что пористость для всех полученных образцов не превышает 2 %.

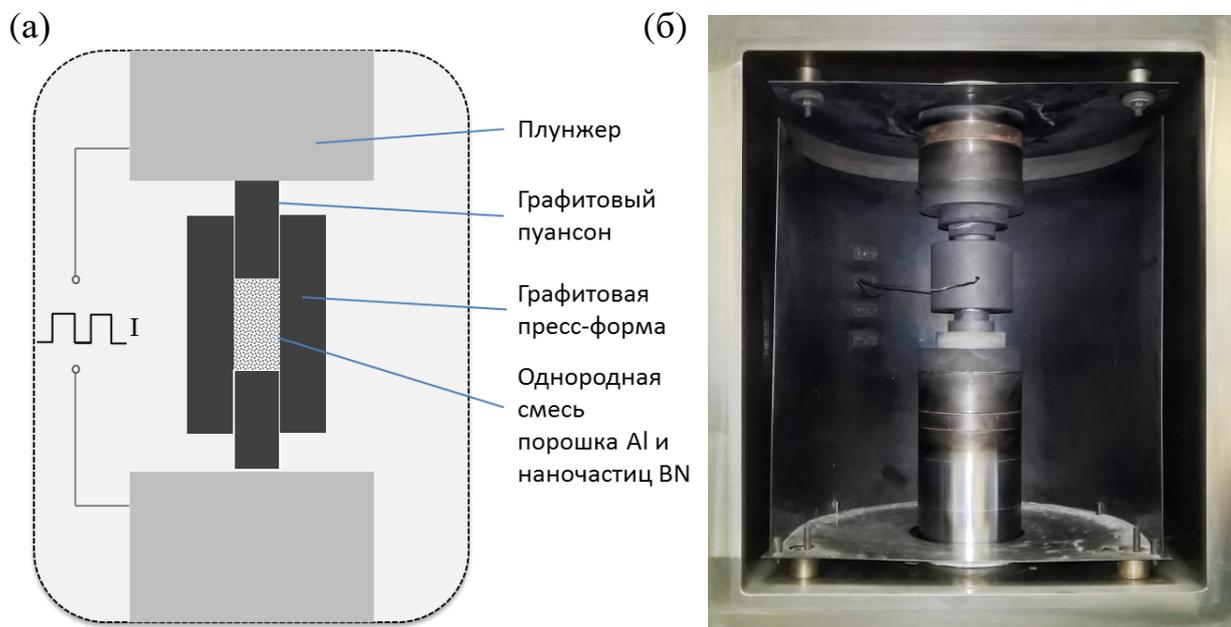


Рисунок 2.7 Схема процесса ИПС (а). Размещение пресс-формы в установке искрового плазменного спекания (б).

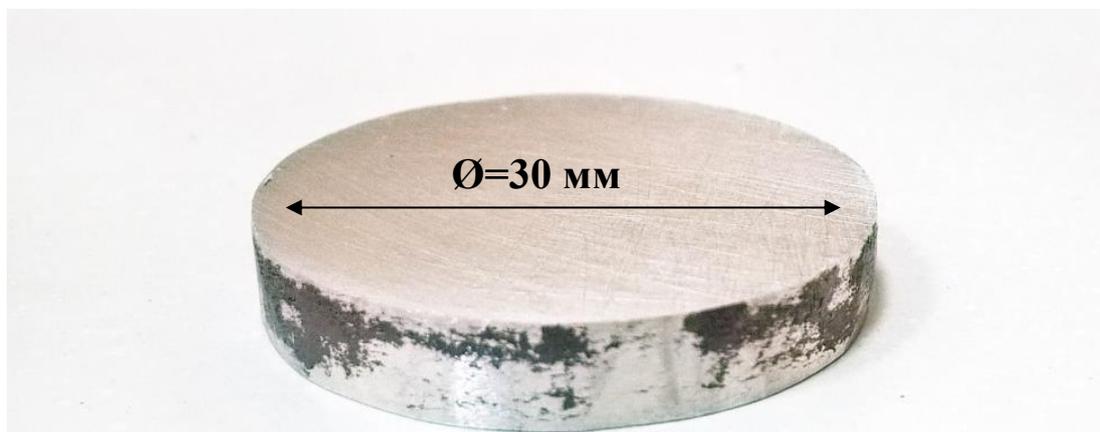


Рисунок 2.8 Образец композиционного материала Al/BN после компактирования методом ИПС.

## 2.6 Исследование механических свойств композиционных материалов Al-BN

### 2.6.1 Испытания на прочность композиционных материалов Al-BN

Для всех полученных образцов ДКМ проводились испытания на одноосное растяжение при комнатной температуре с использованием универсальной испытательной машины Shimadzu AG-20 AG-X (Shimadzu Corp., Япония). Полученные после спекания таблетки разрезались на прецизионном отрезном станке Struers Secotom 50 (Struers Inc., Дания) на полоски размерами 1,5х6х25 мм<sup>3</sup>. Каждая полоска обрабатывалась на электроискровом проволочно-вырезном станке CHMER GX-320L (CHMER, Тайвань) для приготовления образца в форме гантели, для проведения испытаний на растяжение (Рисунок 2.9а). Для каждого синтезированного композита испытывалось не менее трех образцов, после чего вычислялись средние значения прочности.

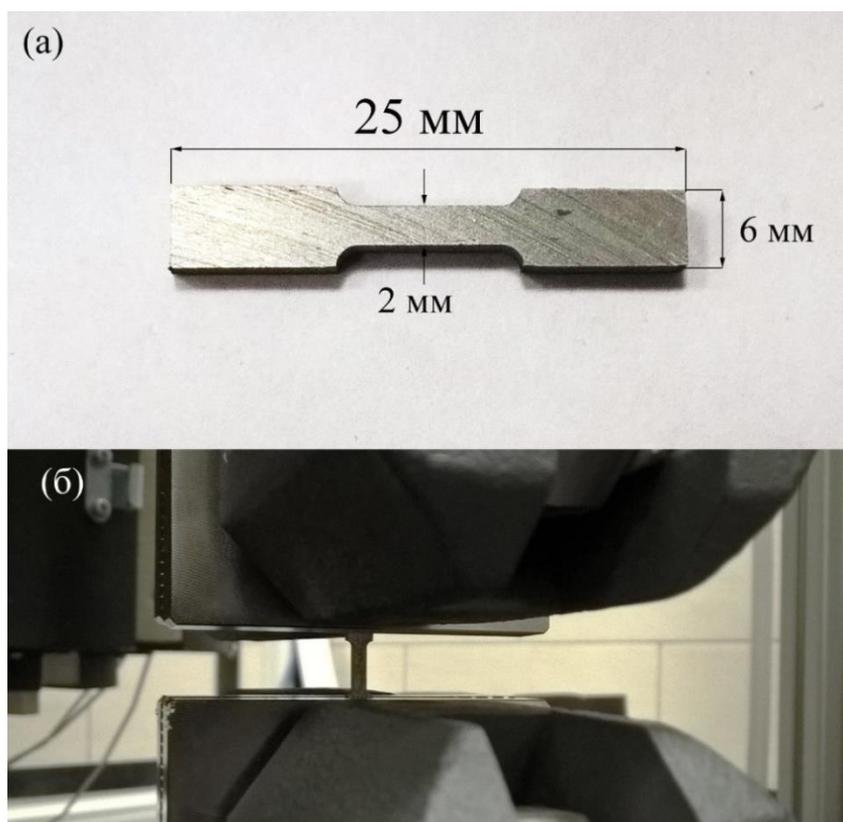


Рисунок 2.9 – Форма образца для испытания на растяжение (а); образец в захватах испытательной машины (б).

## 2.6.2 Испытания на прочность композиционных материалов Al-BN при повышенной температуре

Важной эксплуатационной характеристикой композиционных материалов на основе Al является их прочность при повышенных температурах. Основными областями применения данных материалов являются авиационная и автомобильная промышленность, где эксплуатационные температуры могут достигать 400-500 °С. Критически важным является требование достижения высоких механических свойств при повышенных температурах.

Для определения прочностных свойств композитов при повышенных температурах были проведены испытания образцов в диапазоне 300-500 °С.

На рисунке 2.10 представлена фотография образца зафиксированного в держателях для высокотемпературных испытаний непосредственно перед испытанием. Размеры образцов составляли 30 мм в длину, 5 мм в ширину и 3.5 мм в толщину. Отличие геометрии образцов от образцов для испытаний при комнатной температуре обусловлены особенностями строения зажимов для высокотемпературных испытаний.



Рисунок 2.10 Фотография образца, размещенного в зажимах, для высокотемпературных испытаний.

### **2.6.3 Исследование микротвердости композиционных материалов Al-BN**

Микротвердость образцов композиционных материалов исследовалась по методу Виккерса на автоматическом микротвердомере DuraScan 70 («EMCO-TEST Prüfmaschinen GmbH», Австрия).

### **2.7 Методы структурных исследований наноструктур BN и композиционных материалов Al-BN**

В работе изучались морфология, атомная структура, фазовый и элементный состав полученных BN наноструктур и композиционных материалов.

Фазовый состав изучался методом рентгеновской дифрактометрии (ДРОН-4, Россия) используя излучение  $\text{Cu K}\alpha 1$  и методом спектроскопии комбинационного рассеяния света (КР-спектроскопия) на установке «нанолаборатория Ntegra spectra» (NT-MDT, Россия), с применением синего (длина волны – 445 нм) лазера.

Морфология и микроструктура образцов изучались на сканирующем электронном микроскопе 7600F (Jeol Ltd., Япония). Для исследования сильно заряжающихся наноструктур BN применялся метод слабоэнергетического электронного пучка «Gentle beam» при котором к образцу прикладывается напряжение смещения, что снижает скорость падающих электронов и увеличивает скорость эмитируемых. Тем самым эффективное ускоряющее напряжение на образце может составлять 0,1-2,0 kV. Данный режим позволяет получать изображения высокого разрешения даже для сильно заряжающихся образцов. Структура композиционных материалов изучалась при ускоряющем напряжении в интервале 5-15 kV. Распределение фаз в образцах изучалась методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) в контрасте обратноотраженных электронов, так называемый фазовый или “z” контраст.

Атомная структура образцов изучалась методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) на микроскопе высокого разрешения (ВР-ТЭМ) Jeol 2100 (Jeol Ltd., Япония) с применением методов темнопольной

сканирующей ПЭМ (ТП-СПЭМ). Ускоряющее напряжение при этом составляло 200 kV. Образцы для просвечивающего микроскопа были приготовлены с помощью полировки сфокусированным ионным пучком.

При проведении СЭМ и ПЭМ исследований для определения элементного состава образцов и построения карт распределения элементов применялся метод энергодисперсионной спектроскопии (ЭДС). Использовался детектор характеристического излучения «X-max 80 mm<sup>2</sup>» (“Oxford Instruments” Англия).

## ГЛАВА 3. ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЗМА РОСТА И МОРФОЛОГИИ НАНОСТРУКТУР НИТРИДА БОРА

### 3.1 Изучение влияния различных катализаторов на основе щелочных и щелочноземельных металлов на синтез наноструктур нитрида бора

Разработка методов синтеза BN наноструктур в количестве более 1 грамм за один эксперимент является важной научно-технической задачей. На данный момент известна технология плазменно-химического синтеза «бамбукообразных» BNНТ [110-111], при которой синтез происходит за счет реакции B-содержащих соединений в азот-водородной плазме. К минусам данной технологии можно отнести то, что «бамбукообразные» структуры BNНТ имеют низкие механические свойства [9] и высокую структурную неоднородность. Отметим, что в случае структурного аналога BNНТ –УНТ, наличие катализаторов или промоторов роста может существенно увеличить производительность синтеза. Для УНТ такими катализаторами являются частицы Fe, Au, Pt и других благородных и переходных металлов. При получении наноструктур BN не было отмечено благоприятного влияния данных металлов на процесс синтеза. Также в литературе нет данных о наличии каких-либо других промоторов синтеза наноструктур BN [4].

Целью данного этапа работы было найти эффективный промотор роста наноструктур BN, позволяющий существенно повысить выход годного.

За основу был выбран известный метод синтеза BN осаждением из паровой бороксидной фазы (метод BO-CVD), описанный в главе 2. В качестве промоторов роста исследовалось влияние оксидов щелочных и щелочноземельных металлов: Li, K, Na, Ca, Sr, Ba. Выбор данных металлов связан с известными данными об увеличении выхода годного и уменьшении диаметра BNНТ при добавлении оксида  $Li_2O$  в смесь для генерации оксида бора при проведении BO-CVD синтеза [16], а также с каталитическим эффектом соединений щелочных и щелочноземельных металлов в процессах кристаллизации и карботермического синтеза *h*-BN [113].

Технологические параметры и схема синтеза описаны в главе 2. В качестве промоторов синтеза на подложку из BN наносились гидроксиды: LiOH, KOH,

NaOH, Ca(OH)<sub>2</sub>, Sr(OH)<sub>2</sub>, Ba(OH)<sub>2</sub>, температуры плавления и разложения которых представлены в таблице 3.1.

Таблица 3.1 Температуры плавления и разложения гидроксидов щелочных и щелочноземельных металлов

Соединение	Температура плавления, °С	Температура разложения, °С
LiOH	462	930
KOH	380	-
NaOH	318	-
Ca(OH) <sub>2</sub>	580	510
Sr(OH) <sub>2</sub>	450	710
Ba(OH) <sub>2</sub>	408	1000

При нагреве до температуры 1300 °С все используемые гидроксиды расплавляются и, за исключением KOH и NaOH, полностью разлагаются до оксидов щелочных и щелочноземельных металлов. Следует отметить, что в присутствии паров оксида бора будет происходить образование жидких боратов всех используемых металлов.

После синтеза на поверхности BN подложки был обнаружен слой порошка в месте нанесения гидроксидов (рисунок 3.1).

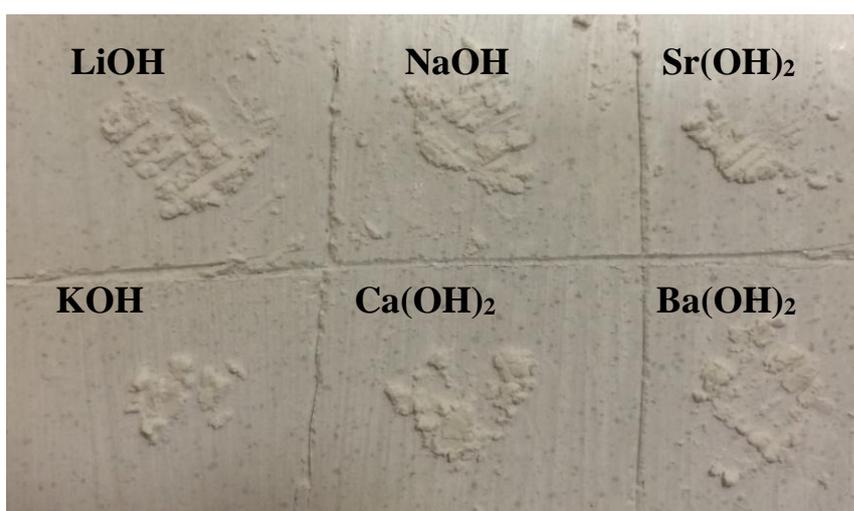


Рисунок 3.1 Поверхность BN подложки после проведения эксперимента по синтезу наноструктур BN.

Данный материал исследовался методами СЭМ и ЭДС. Результаты СЭМ анализа приведены на рисунке 3.2

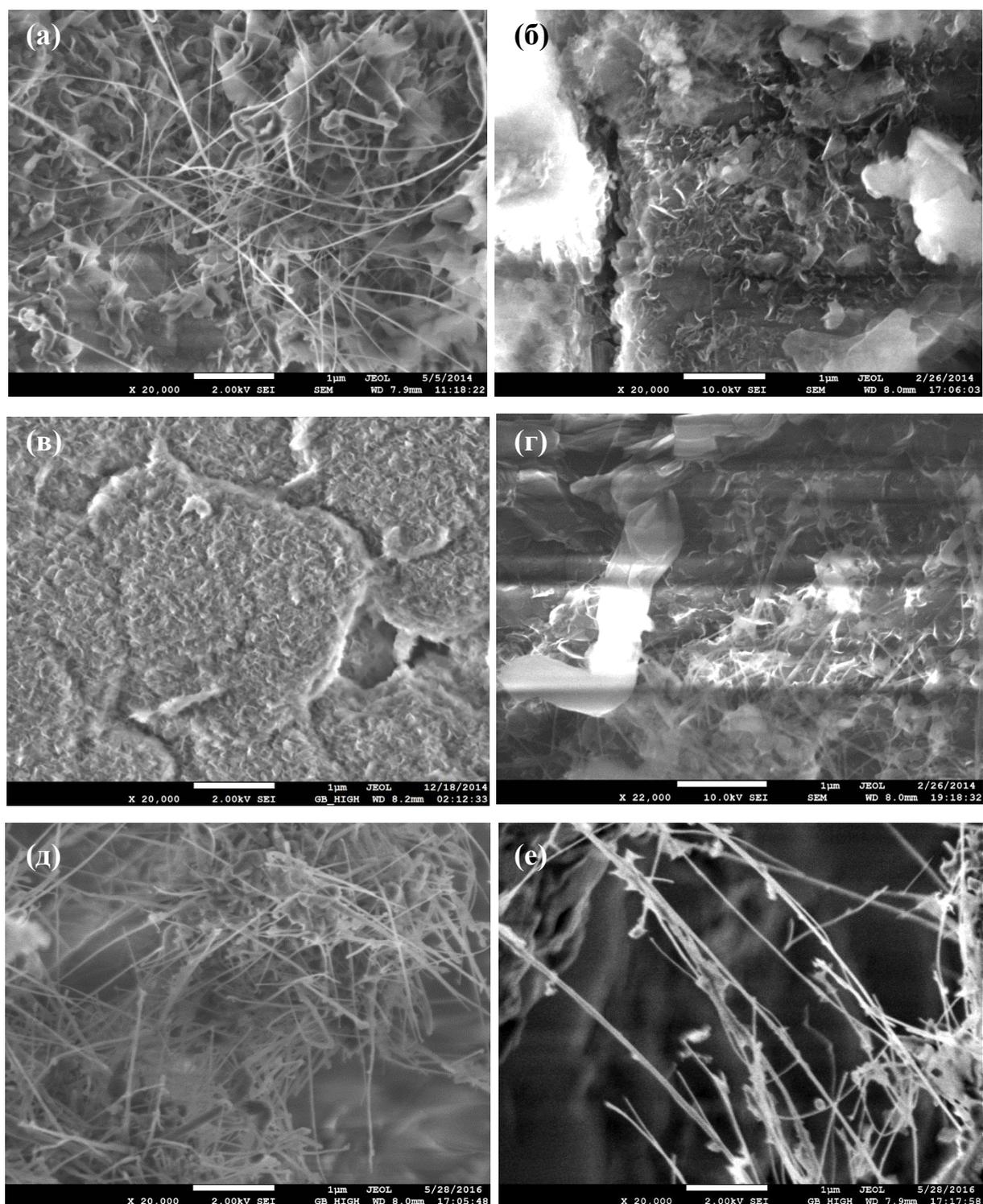


Рисунок 3.2 СЭМ микрофотографии продуктов синтеза в областях нанесения гидроксидов LiOH (а), NaOH (б), KOH (в), Ca(OH)<sub>2</sub> (г), Sr(OH)<sub>2</sub> (д), Ba(OH)<sub>2</sub> (е).

На изображения видно, что все использованные соединения обладают способностью инициировать синтез наноструктур BN. Следует отметить, что на свободных частях BN ложки образования BN наноструктур не наблюдалось. Результаты СЭМ анализа показали, что в случае нанесения гидроксидов Li и Ca (рисунок 3.2а и 3.2г) в продуктах реакции были обнаружены как нанотрубки, так и графеноподобные листы. Образование только BNГЛ происходило в присутствии гидроксидов Na и K (рисунок 3.2б и 3.2в), а преимущественное формирование BNНТ наблюдалось при нанесении на подложку гидроксидов Sr и Ba (рисунок 3.2д и 3.2е).

СЭМ анализ показал большой выход наноструктур BN при нанесении на подложку соединений щелочноземельных металлов ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Sr}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Ba}(\text{OH})_2$ ), однако существенным недостатком при этом было наличие в продуктах большого количества включений, обогащенных оксидами Ca, Sr и Ba. СЭМ микрофотографии в режиме фазового контраста и ЭДС анализ данных структур свидетельствуют о том, что данные структуры представляют собой непрореагировавшие бораты Ca, Sr и Ba. (рисунок 3.3).

Характерная «оплавленная» морфология продуктов синтеза, свидетельствует от том, что, при температуре синтеза  $1400\text{ }^\circ\text{C}$ , бораты находились в жидком состоянии, и их испарение или разложение не происходило. Известно, что степень диссоциации боратов щелочных и щелочноземельных металлов уменьшается при переходе от боратов лития к боратам калия, и от боратов магния к боратам бария; таким образом наиболее стабильные бораты могут оставаться в продуктах синтеза. Их наличие в продуктах синтеза затрудняет получение чистых нанотрубок, графеноподобных листов и наночастиц BN при использовании соединений щелочноземельных металлов в качестве промоторов синтеза наноструктур.

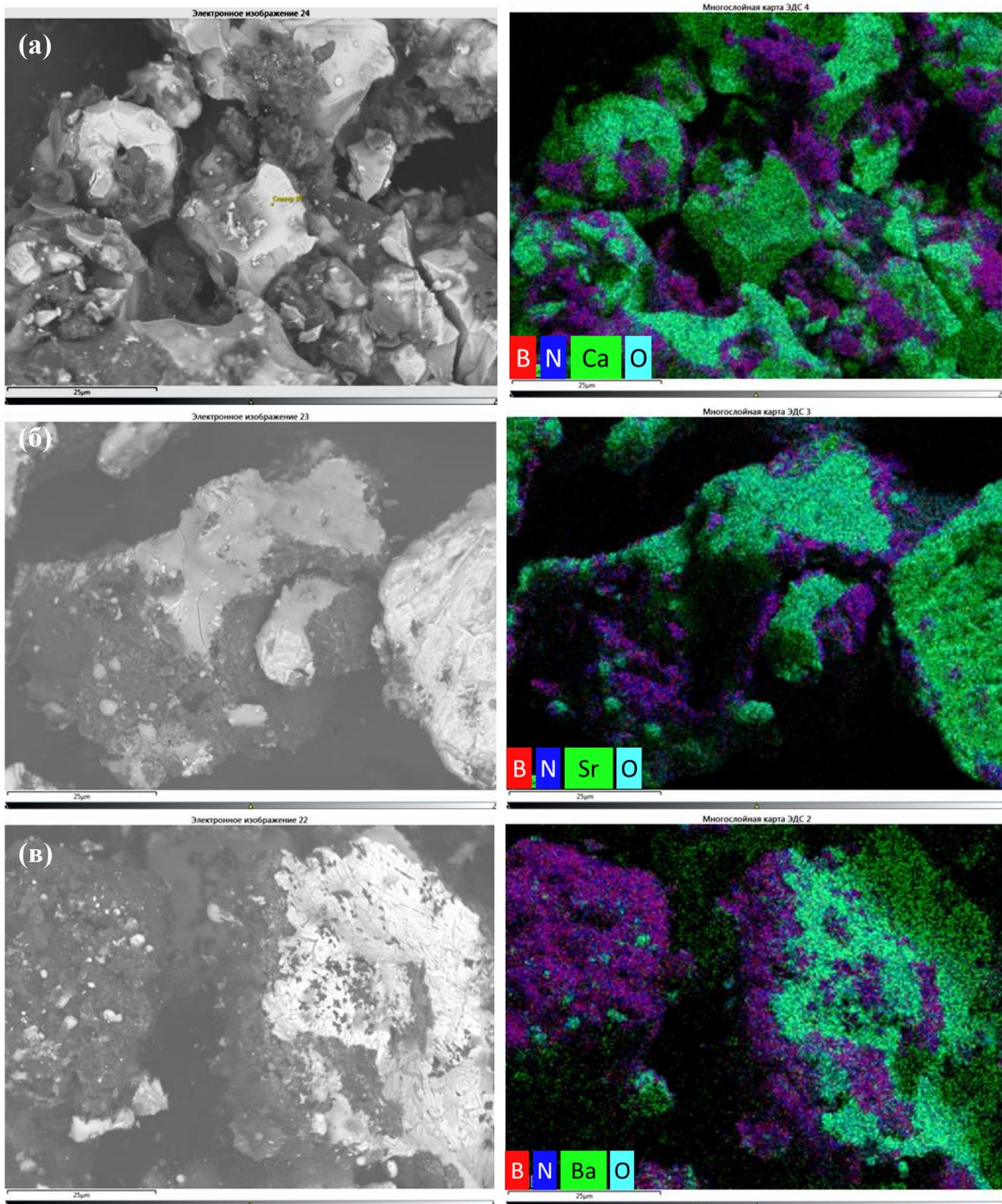


Рисунок 3.3 СЭМ изображение в режиме фазового контраста и карты распределения элементов для продуктов синтеза при использовании гидроксидов Ca (а), Sr (б) и Ba (в).

При использовании гидроксидов щелочных металлов в продуктах синтеза, следов боратов Li, K, Na обнаружено не было. ЭДС анализ показал, что продуктом синтеза в этом случае является чистый BN (рисунок 3.4). Отметим, что при использовании LiOH наблюдалось большее разнообразие наноструктур BN, тогда как использование NaOH и KOH приводило только к образованию графеноподобных листов BN. Таким образом, на основании данного этапа работ, можно сделать вывод о том, что Li-содержащие соединения являются оптимальным промотором синтеза наноструктур BN, позволяющие получать различные структуры высокой степени чистоты.

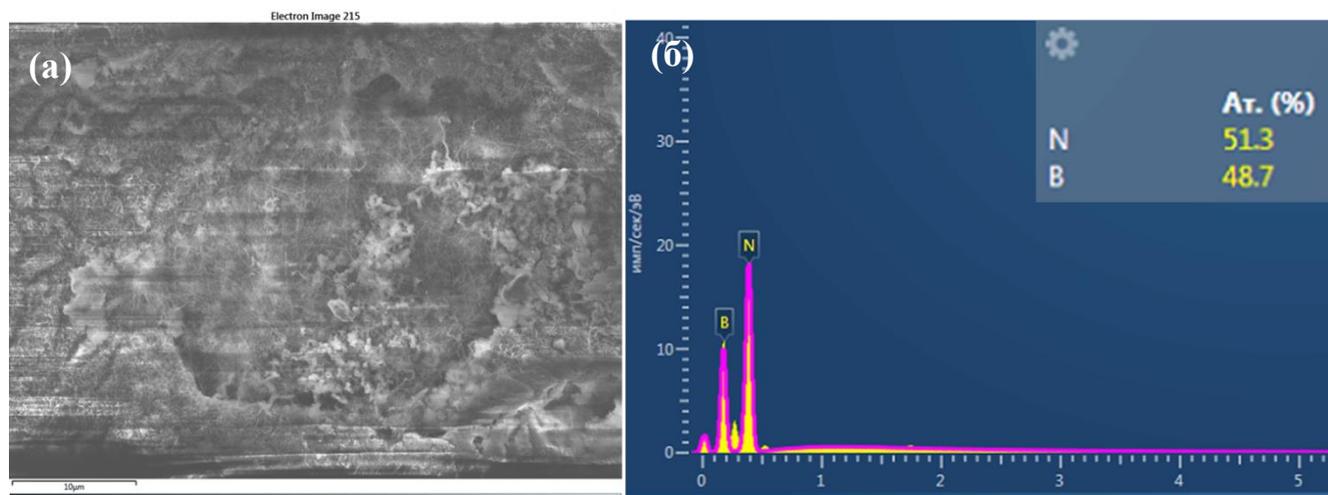


Рисунок 3.4 СЭМ микрофотография (а) продуктов синтеза при использовании гидроксида Li и ЭДС спектр со всей области снимка (б).

### 3.2 Исследование влияния температуры на морфологию наноструктур нитрида бора

В предыдущем разделе была установлена положительная роль оксида Li, как промотора синтеза BNНТ, однако для получения наноструктур одной морфологии и с большим выходом годного необходимо оптимизировать технологические параметры ВО-CVD синтеза. Одним из наиболее важных параметров синтеза является температура. Определение оптимальной температуры для синтеза однородных наноструктур BN являлось целью данного раздела. При этом в

качестве источника  $\text{Li}_2\text{O}$  был использован насыщенный раствор  $\text{Li}_2\text{NO}_3$  в дистиллированной воде. Данный раствор наносился на BN подложку, которая помещалась в горизонтальную трубчатую печь в область с градиентом температур 1200-1360 °С. Использование водного раствора позволило добиться однородного распределения  $\text{Li}_2\text{NO}_3$  на поверхности подложки. Схема и технологические параметры синтеза приведены в главе 2.

После синтеза на части BN подложки, находящейся в температурной зоне 1280-1350°C, был обнаружен слой белого материала. На рисунке 3.5 представлена фотография подложки с белым слоем, частично покрывающим BN брусок, полученная после синтеза. Образцы для исследования синтезированного материала брались из различных температурных зон без дополнительной термической или химической обработки. СЭМ анализ показал значительные изменения в морфологии синтезированного материала в зависимости от температуры.

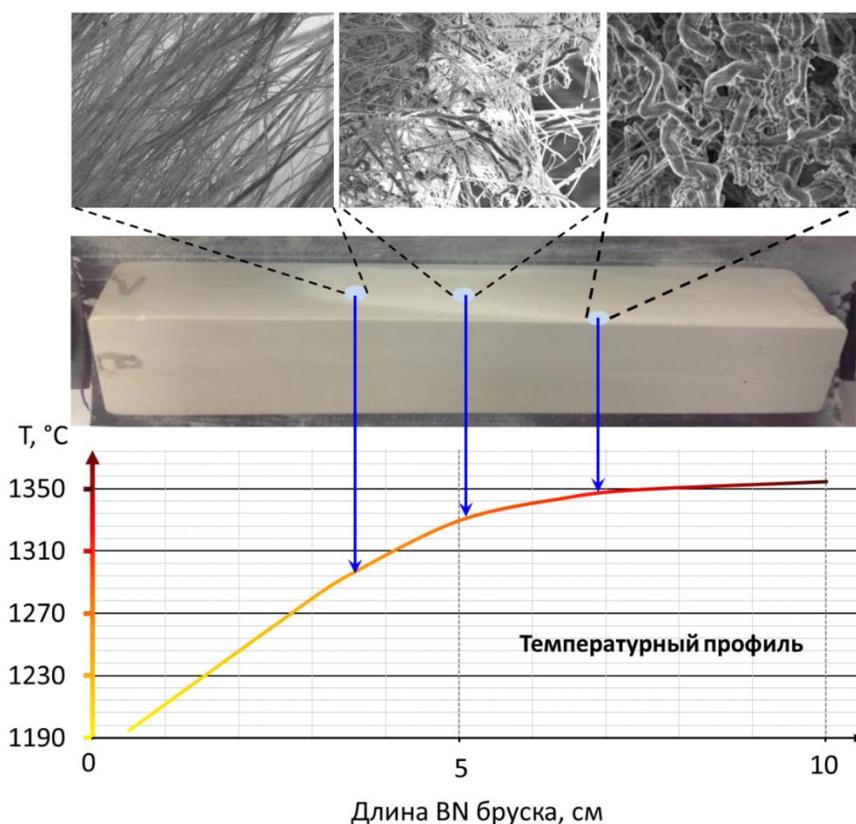


Рисунок 3.5 СЭМ изображения структуры (верхняя панель) на различных участках подложки нитрида бора (средняя панель), и температурный профиль вдоль бруска (нижняя панель).

В интервале температур между 1280 – 1320 °С, синтезированный материал состоял в основном из дискретных длинных, тонких и прямых нанотрубок BN со средним диаметром 40-50 нм (рисунок 3.6). На рисунке представлены СЭМ изображения нанотрубок, полученные при различном увеличении, а также ЭДС спектр, зарегистрированный со всей области СЭМ изображения (а) и карта распределения элементов внутри отдельных нанотрубок (б). Элементный анализ свидетельствует, что BNНТ состоят из бора и азота. Небольшое количество примесей Mg и Si, наблюдаемые на ЭДС спектре, объясняется их присутствием в BN подложке в качестве связующего; следы Mg могут быть также связаны с использованием порошковой смеси B, FeO, и MgO.

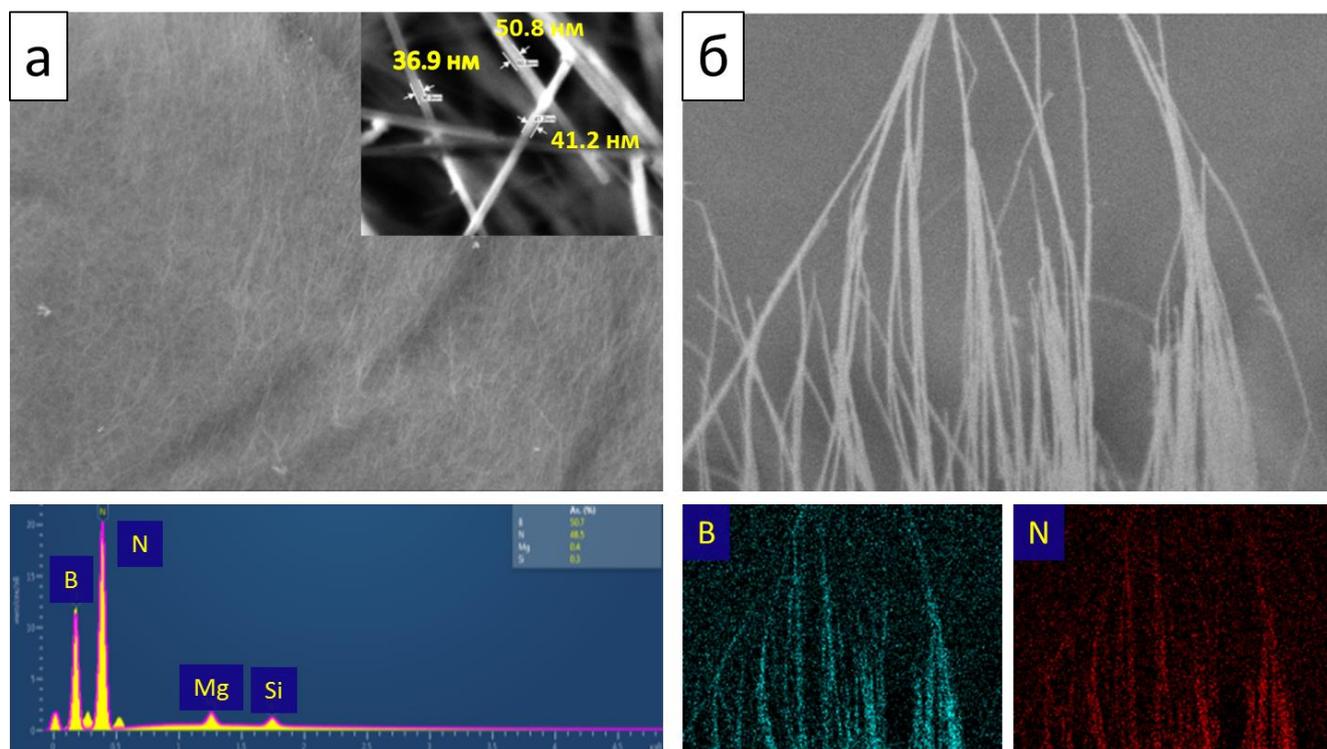


Рисунок 3.6 СЭМ изображение продуктов синтеза при низком увеличении (а). Нижняя панель под этим рисунком показывает ЭДС спектр, полученный со всей области изображения (а). СЭМ изображение отдельных нанотрубок (б). Нижние панели под этим рисунком показывают карту распределения химических элементов.

При более высоких температурах в результатах синтеза наблюдалось формирование толстых изогнутых волокон. Длина как нанотрубок, так и волокон составляла не менее 50 мкм. При температуре выше 1345 °С наблюдались отдельные BNНТ, а основную часть продуктов синтеза составляли крупные скрученные BN волокна с диаметром до 1 мкм (рисунок 3.7а). СЭМ и ЭДС анализ волокон показали, что они представляют собой поликристаллические структуры, состоящие из многочисленных ограненных и хорошо сросшихся BN монокристаллов (рисунок 3.7б). ЭДС анализ подтвердил, что волокна состоят из В и N с небольшим количеством Mg и Si, диффундирующих из BN подложки, а также являющихся продуктом распада смеси В:MgO:FeO, используемой для генерации паров оксида бора (рисунок 3.7с). ТП-СПЭМ изображение и карты распределения элементов, полученные для индивидуального волокна, синтезированного в температурном интервале 1320-1340°С, показали, что волокно состоит из BN с включениями Mg-Si-O фазы распределенными неравномерно в волокне. Данные включения свидетельствуют о присутствии в волокне внутреннего канала, который не удастся наблюдать с помощью других методов исследования структуры из-за большой толщины волокна. Диаметр канала можно оценить по размерам частиц оксида Mg-Si-O. Таким образом, можно сделать вывод о том, что размер канал составляет приблизительно 30 нм, т.е. совпадает с размером внутреннего канала BNНТ синтезированных при температуре 1280-1320 С.

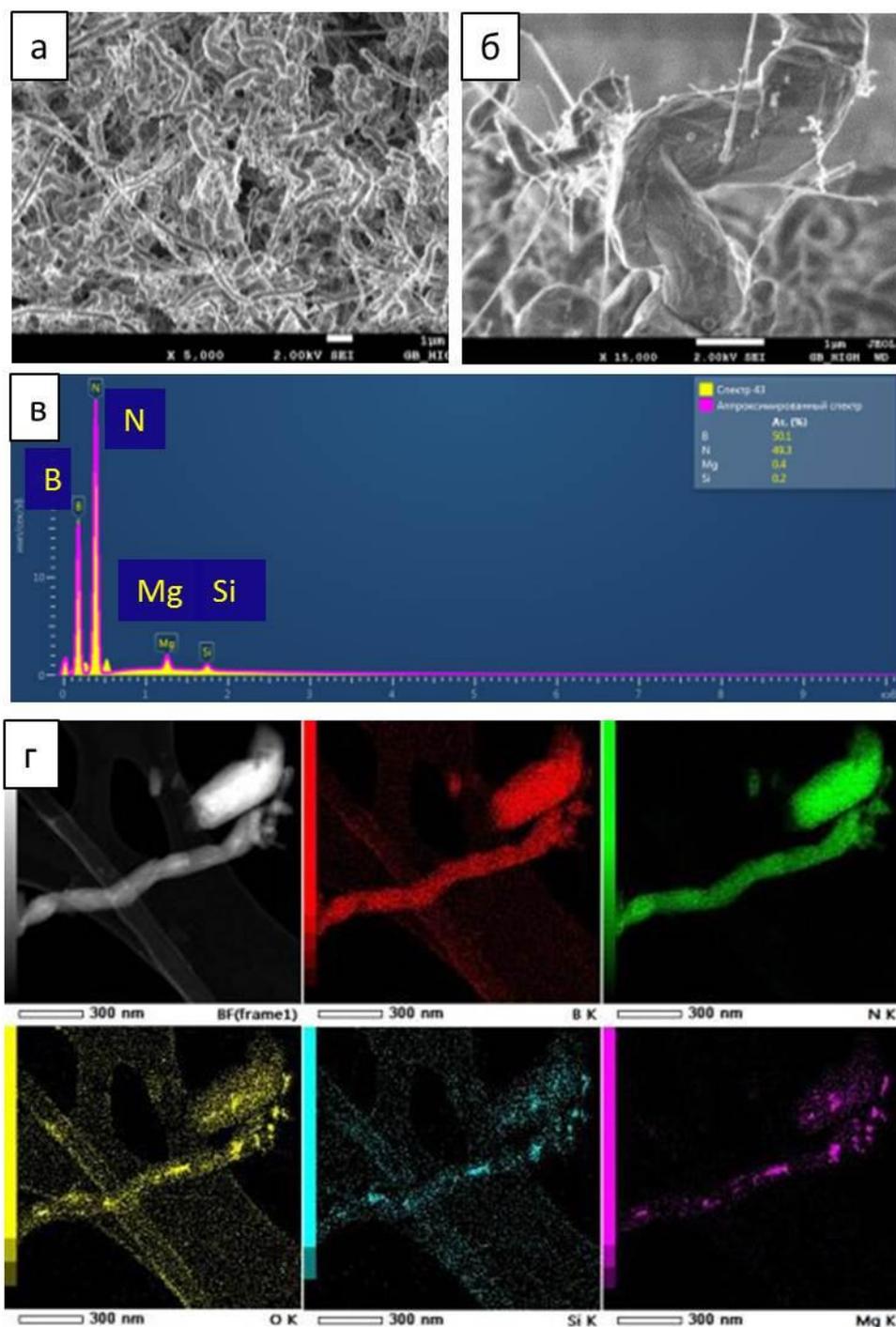


Рисунок 3.7 СЭМ-изображение волокон, полученных при температуре свыше 1345 °С (а); увеличенное СЭМ изображение отдельного толстого VN волокна (б); ЭДС спектр, полученный со всей области изображения, показанного на рисунке 3.7а (в); ТП-СПЭМ изображения тонких волокон, выращенных в температурной зоне 1320-1340° С (г).

### 3.3 Механизм роста наноструктур BN в процессе химического осаждения из газовой фазы

При анализе полученных результатов можно отметить следующие закономерности:

(I) рост BNНТ происходит только на той части BN подложки, которая была покрыта раствором  $\text{LiNO}_3$ ;

(II) рост BNНТ наблюдался только в очень узком диапазоне температур 1280 - 1320° С;

(III) при температурах выше 1320° С, помимо BNНТ наблюдались скрученные поликристаллические BN волокна;

(IV) BN волокна имеют внутренний канал;

(V) при дальнейшем повышении температуры синтеза диаметр волокон и их количество увеличивается, в то время как количество BNНТ уменьшается.

Полученные результаты позволяют также предложить модель зарождения и роста BNНТ. Существуют два основных механизма роста нанотрубок: от вершины (на частице катализатора) и от основания нанотрубки (корневой процесс). Для первого процесса характерно наличие частиц катализатора на конце нанотрубки, при этом её диаметр будет определяться размером частицы-катализатора. Так как в нашем случае, сторонних частиц на концах BNНТ обнаружено не было, можно сделать предположение о том, что их рост осуществлялся посредством корневого механизма, который можно описать следующим образом. После стадии нуклеации – появления зародыша BNНТ, рост BNНТ происходит за счет внедрение атомов В, N или BN кластеров в структуру зародыша, тем самым обеспечивая его рост от поверхности подложки. При этом атомы В, N или BN кластеры могут поступать как из паровой фазы, так и из жидкости. Размер BN зародыша в этом случае определяет диаметр нанотрубки.

Наличие многочисленных хорошо ограниченных и плотно ассоциированных BN кристаллитов, составляющих основу волокна при температуре синтеза более 1320 °С (рисунок 3.76), свидетельствуют в пользу гипотезы о том, что они

кристаллизовались из расплава, а не были сформированы при конденсации из паровой фазы. Предполагается, что данный расплав появился как результат реакции  $\text{LiNO}_3$  с BN подложкой в атмосфере газообразного аммиака. В пользу этого предположения свидетельствует известная реакция  $h\text{-BN}$  с  $\text{NaNO}_3$  [152]. В дополнение, была проверена возможность образования бората лития при нагревании смеси  $h\text{-BN}$  и  $\text{LiNO}_3$  в аммиаке. Для этого смесь порошков  $h\text{-BN}$  (1 г) и  $\text{LiNO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (1 г) нагрели в протоке аммиака до  $850^\circ\text{C}$ . Выдержка при этой температуре составила 3 ч. Температура  $850^\circ\text{C}$  была выбрана на основе того, что при данной температуре еще не происходит ни разложение боратов Li, ни их прямая реакция с аммиаком. РФА анализ смеси после охлаждения подтвердил существование фазы  $\text{Li}_4\text{B}_2\text{O}_5$  наряду с  $h\text{-BN}$ .

Так как количество водного раствора  $\text{LiNO}_3$  нанесенного на BN подложку было достаточно мало, логично предположить, что расплав бората лития появился на подложке в виде капель, а не как непрерывный монослой, равномерно покрывающий поверхность подложки. Кристаллизация и последующий рост BNHT происходил из капель боратов, как показано на рисунке 3.8а.

Принимая во внимание наличие внутреннего канала в BN волокнах (рисунок 3.7г), сделано заключение о том, что их рост каким-то образом был связан с BNHT. Возможно два сценария образования полых поликристаллических волокон:

(I) волокна являются результатом кристаллизации расплава, который смачивает поверхность предварительно сформированных BNHT за счет капиллярных сил (рисунок 3.8б);

(II) волокна являются результатом одновременного роста BNHT и BN кристаллитов на их поверхности (рисунок 3.8в).

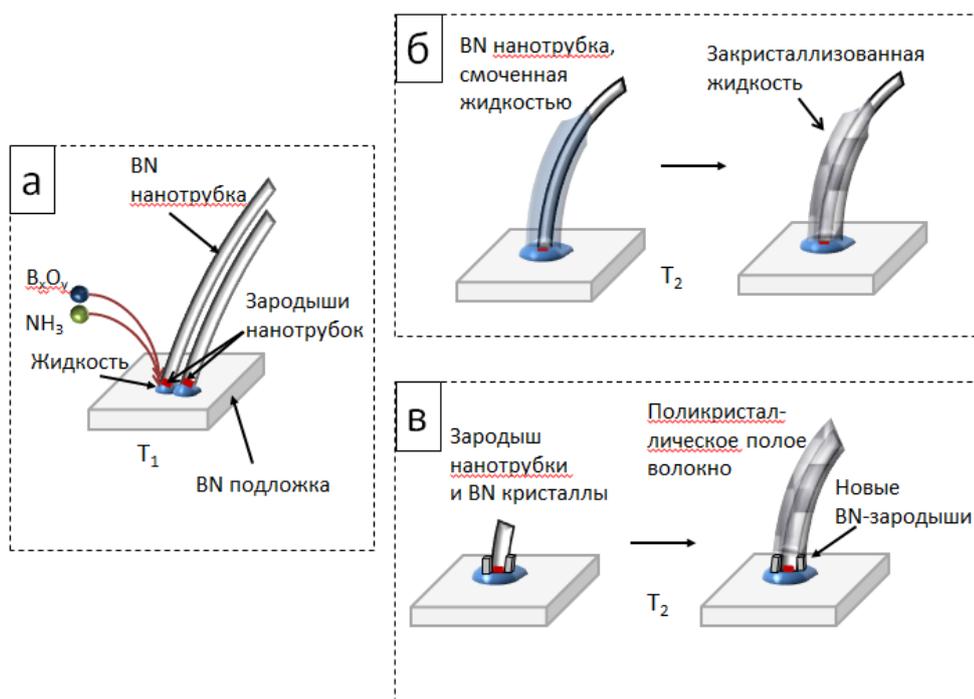


Рисунок 3.8 Схема зародышеобразования и роста (а) BNНТ, (б) и (в) полого поликристаллического VN волокна из Li-B-N-O капли жидкости на подложке VN при различных температурах. Схема роста волокна посредством смачивания предварительно сформировавшейся BNНТ жидкостью; кристаллизация жидкости (б); Схема роста волокна посредством зарождения и роста кристаллов VN. Размер центров кристаллизации (капель жидкости) возрастает с увеличением температуры ( $T_1 < T_2$ ) (в).

Так как рост VN структур происходит из небольшого количества жидкого бората на поверхности подложки, то концентрация оксида бора в капле жидкости должна уменьшаться. Однако из смеси B-FeO-MgO непрерывно поступают пары оксида бора, что обеспечивает постоянный состав бората. Это делает возможным рост длинных волокон и нанотрубок. Таким образом, можно сделать вывод о том, что жидкость бората лития способствует росту VN наноструктур. Следует отметить, что при проведении дополнительных экспериментов, в которых на подложку наносилась борная кислота вместо  $LiNO_3$ , образования VN на подложке обнаружено не было. Данный факт указывает на решающую роль оксида лития. Таким образом, можно заключить, что оксид лития, растворенный в расплаве

оксида бора, способствует образованию BN в ходе реакции оксид бора с аммиаком. Подобный каталитический эффект может быть связан с изменением структуры жидкости бората в зависимости от концентрации оксида лития [153, 154]. Также есть литературные данные о том, что реакция боратов щелочных и щелочноземельных металлов с ионами азота, растворенными в расплаве, объясняет каталитический эффект данных боратов в процессах карботермического синтеза *h*-BN [155, 156].

Зарождение BN наноструктур происходит в расплаве бората при наличии в расплаве растворенного BN, когда раствор становится пересыщенным. Пресыщение может наступить в результате испарения бората или уменьшения растворимости BN в связи с изменением состава или структуры бората. Подобные изменения при нагреве могут происходить благодаря испарению оксида лития, поглощению паров оксида бора, или разложению аммиака в борате. Растворимость *h*-BN в расплавах на основе B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> изучалась в диапазоне температур от 1273-1823 °К в работах [153, 154]. Было показано, что растворимость BN в расплавах достигает максимума, когда мольная доля основных оксидов, в частности, Li<sub>2</sub>O, составляет приблизительно 0,1-0,2. Отклонение концентрации Li<sub>2</sub>O от этого значения приводит к снижению растворимости.

### **3.4 Прямой синтез наноструктур BN из бора в присутствии Li-содержащих соединений**

Описанные в предыдущем разделе эксперименты показали определяющую роль расплава бората лития в процессе синтеза наноструктур BN. Данный вывод позволяет сделать предположение о возможности прямого синтеза из бората в атмосфере аммиака. Для проверки данного предположения были проведены эксперименты, в которых смесь В и LiOH в соотношении В:LiOH – 10:1 помещалась в изотермическую зону печи, а смесь для генерации паров оксида бора не использовалась. В процессе нагрева происходило *in situ* образование бората Li. Схема и подробное описание прямого синтеза наноструктур BN из бората лития

приведены в главе 2. На основании данных, полученных в результате предыдущих экспериментов, был установлен оптимальный температурный диапазон синтеза ВННТ – 1280-1320 °С. Таким образом, прямой синтез проводился при температуре 1280 °С. Также были проведены дополнительные эксперименты при температурах 1200 °С и 1360 °С. Продукты синтеза представляли собой белый порошок (результаты одного из экспериментов представлены на рисунке 3.9).



Рисунок 3.9 Продукты прямого синтеза наноструктур ВN из бората Li.

Продукты синтеза изучали методом СЭМ. Полученные результаты подтвердили значительную зависимость морфологии образующихся наноструктур от температуры синтеза. Так при температуре 1200 °С образовывались ВНГЛ толщиной менее 10 нм и около 1 мкм в диаметре (рисунок 3.10). В результате синтеза, проведенного при температуре 1280 °С были получены ВННТ диаметром 50-100 нм и длиной более 10 мкм (рисунок 3.11). После синтеза, проведенного при температуре 1360 °С были получены ограниченные ВННЧ с размером 100-150 нм (рисунок 3.12).

Результаты проведенных экспериментов подтвердили предположение о возможности прямого синтеза наноструктур из боратов без дополнительной паровой фазы оксида бора.

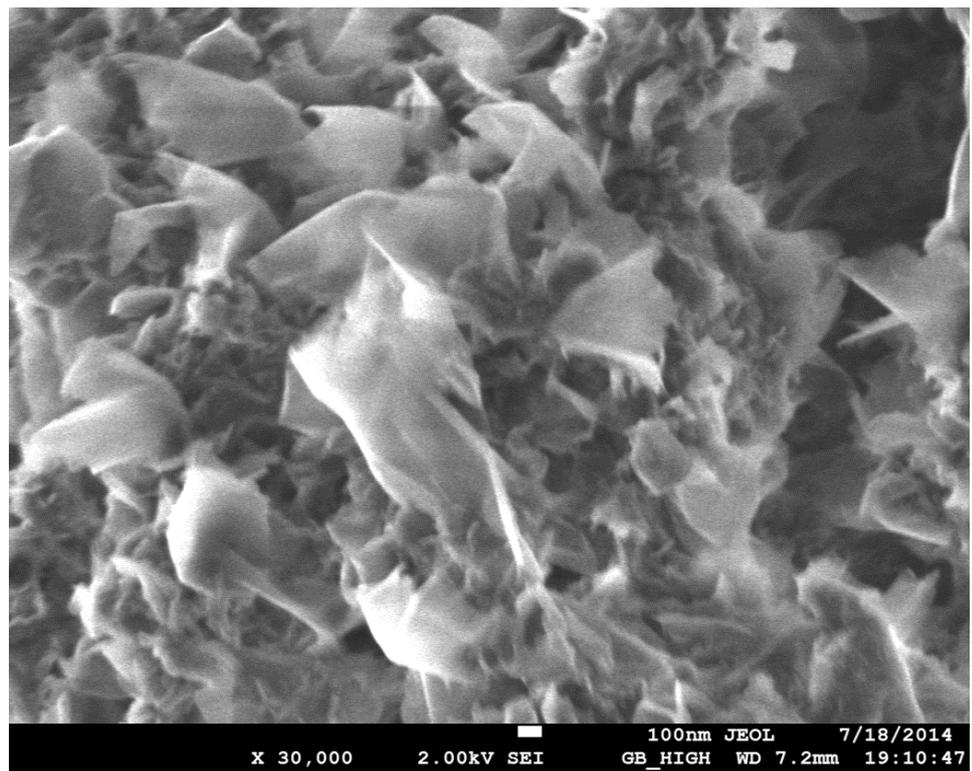
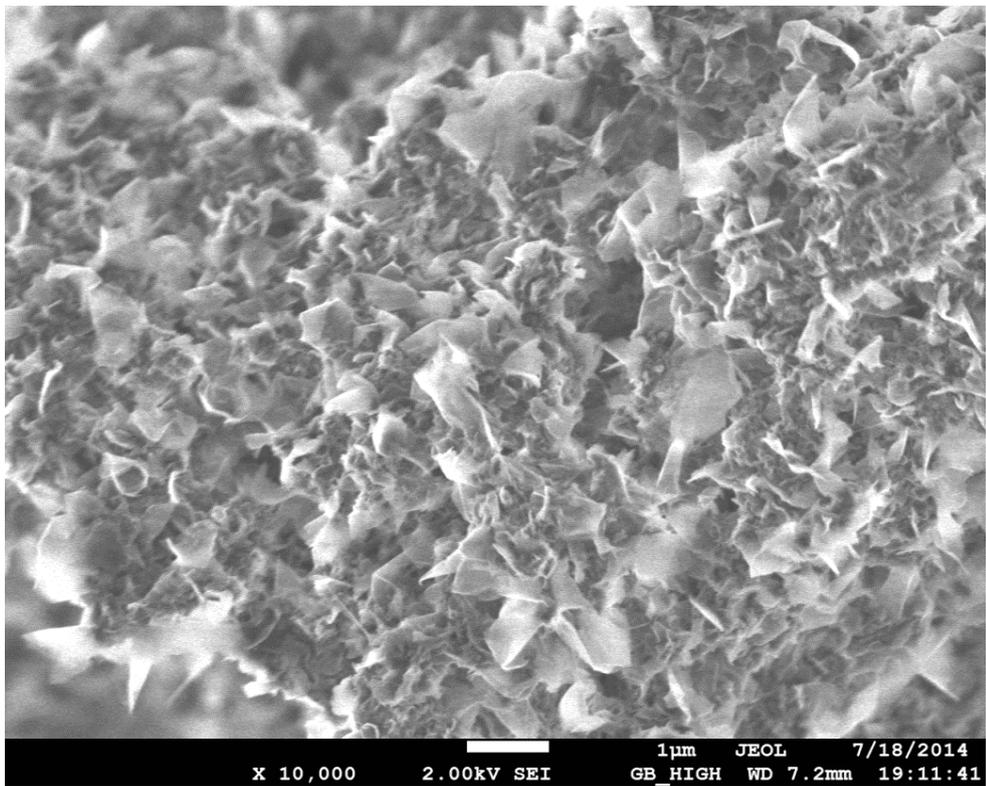


Рисунок 3.10 ВНГЛ, синтезированные при температуре 1200 °С.

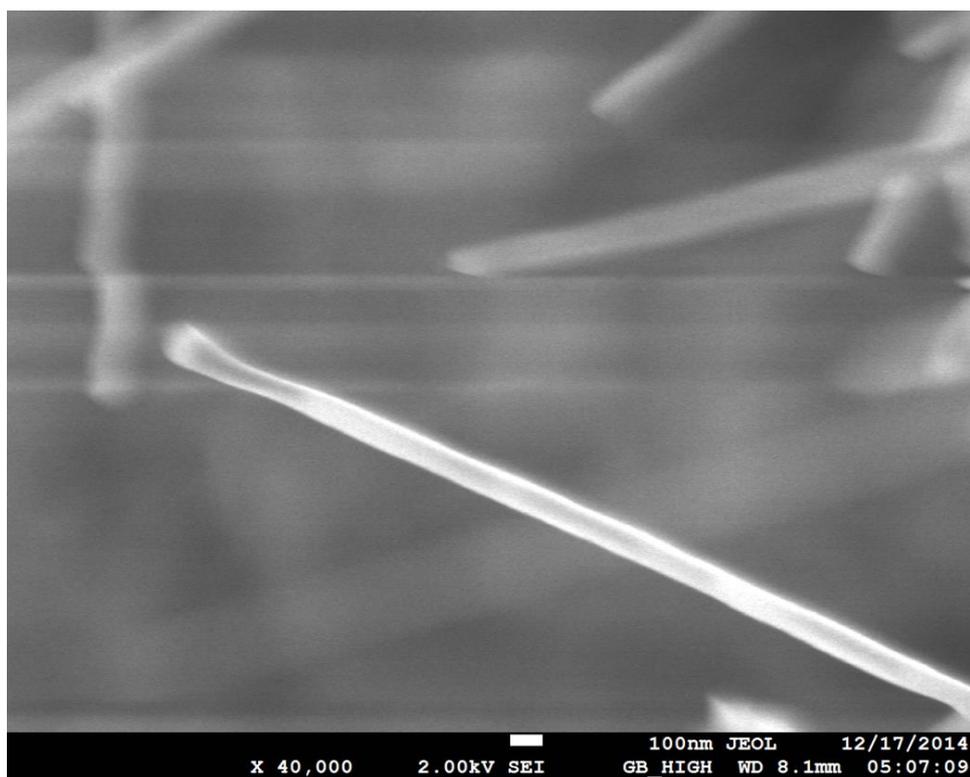
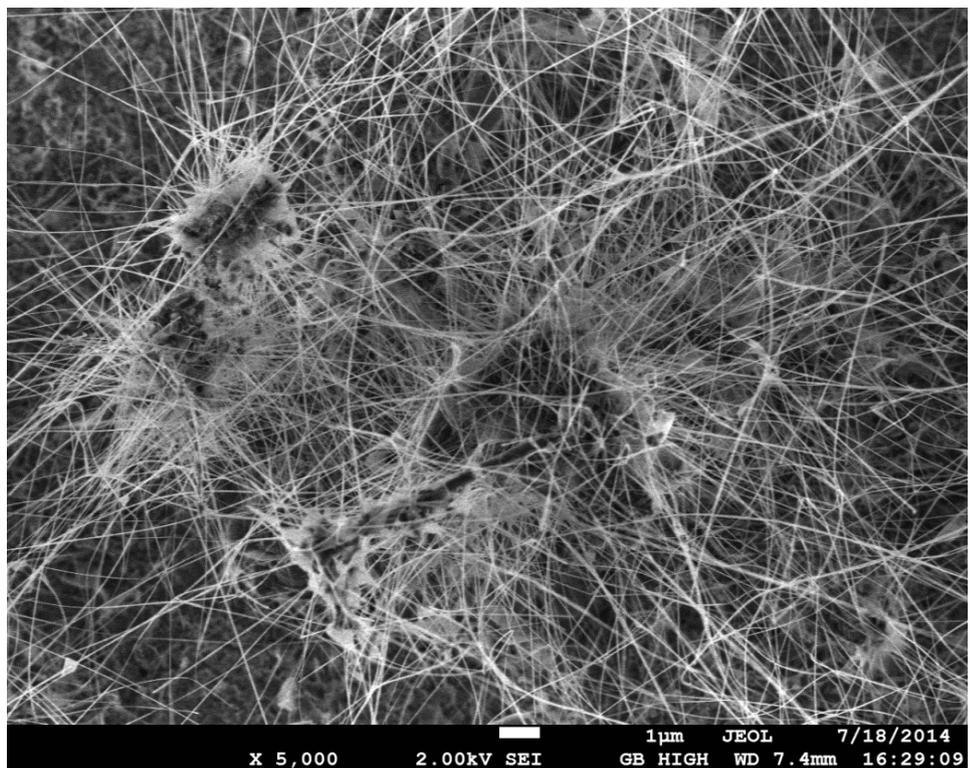


Рисунок 3.11 BNHT, синтезированные при температуре 1280 °С.

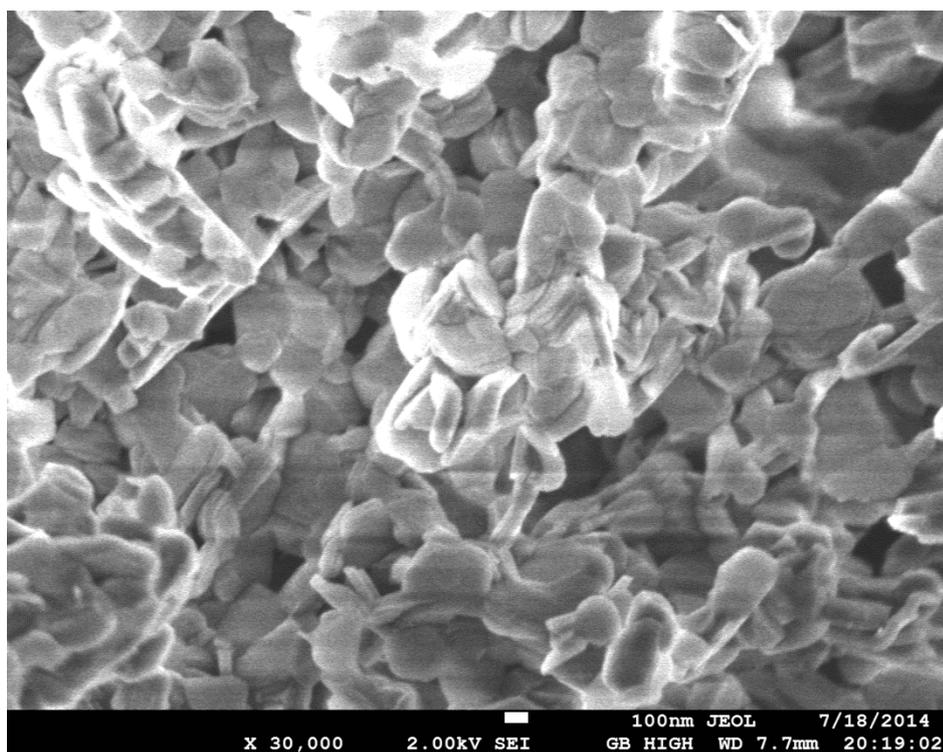
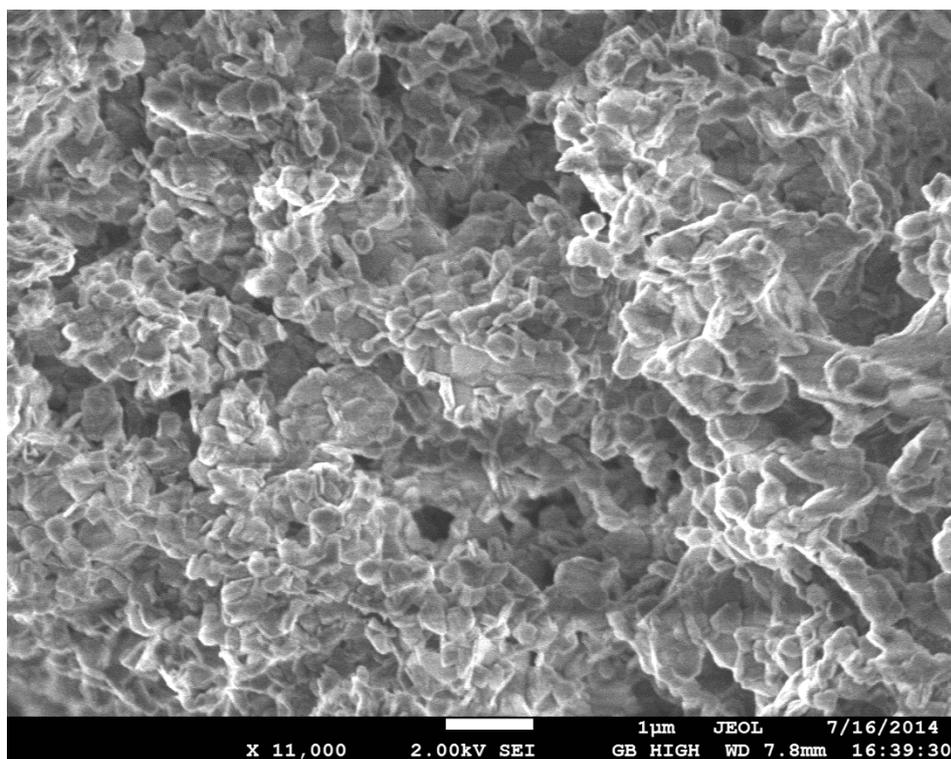


Рисунок 3.12 BNHC, синтезированные при температуре 1360 °С.

### 3.5 Исследование морфологии, элементного и фазового состава наноструктур BN

Для подробного изучения морфологии, атомной структуры элементного и фазового состава синтезированных наноструктур BN применялись методы СЭМ, ПЭМ, РФА и спектроскопии КР света.

СЭМ изображение типичных нанотрубок, полученных методом прямого взаимодействия бората Li с аммиаком при температуре 1280 °С, представлено на рисунке 3.13а. Средний диаметр и длина нанотрубок составляют соответственно 50-100 нм и десятки микрометров (вставка на рисунке 3.13а). Отметим, что в продуктах синтеза наблюдались, как тонкие нанотрубки с внешним диаметром около 30 нм, так и более толстые с диаметром до 200 нм. ПЭМ изображение высокого разрешения (ВР-ПЭМ) одиночной многослойной нанотрубки и соответствующая электронная дифракция представлены на рисунках 3.13б и 3.13в. Видно, что оболочка BNНТ состоит из 15 слоев *h*-BN с расстоянием между слоями равным 0,33 нм, что является характерным межплоскостным расстоянием для плоскостей (002) в решетке *h*-BN. Нанотрубки также исследовались методом КР-спектроскопии. Типичный КР спектр BNНТ представлен на рисунке 3.13г. Острый пик в положении 1365 см<sup>-1</sup> соответствует E2 колебательной моде в решетке *h*-BN. Полуширина пика составляет 18 см<sup>-1</sup>, что указывает на высокую степень кристаллического совершенства кристаллической структуры.

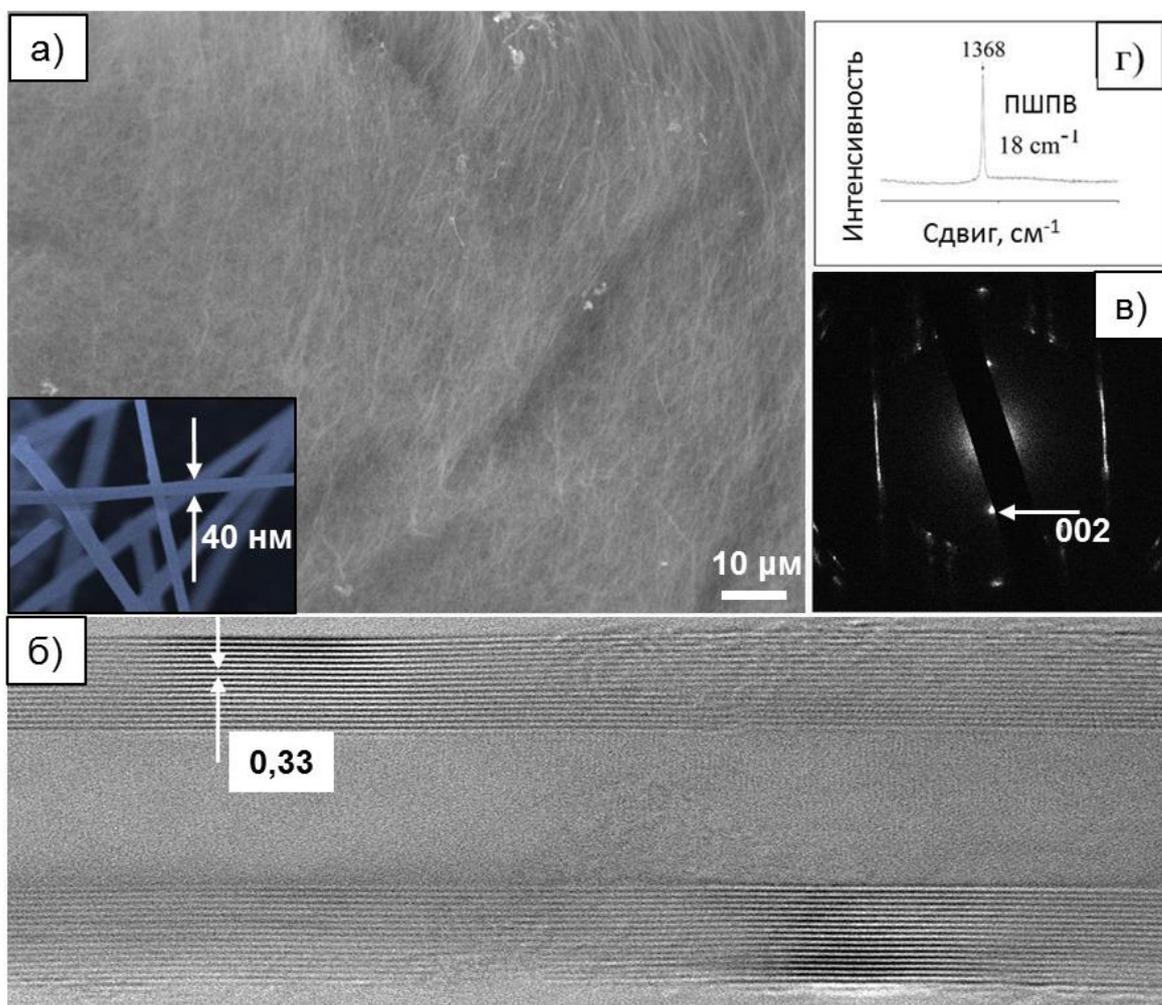


Рисунок 3.13 СЭМ изображение (а), светлопольное ПЭМ изображение высокого разрешения индивидуальной BN нанотрубки (б), электронная дифракция (в), КР-спектр, полученный с участка образца, представленного на рисунке 3.13а (г).

Рентгенографический анализ синтезированных нанотрубок показал наличие одной фазы – гексагонального BN с параметрами кристаллической решетки  $a = 2.50^\circ \text{ \AA}$  и  $c = 6.69^\circ \text{ \AA}$ . Характерная дифрактограмма образца представлена на рисунке 3.14.

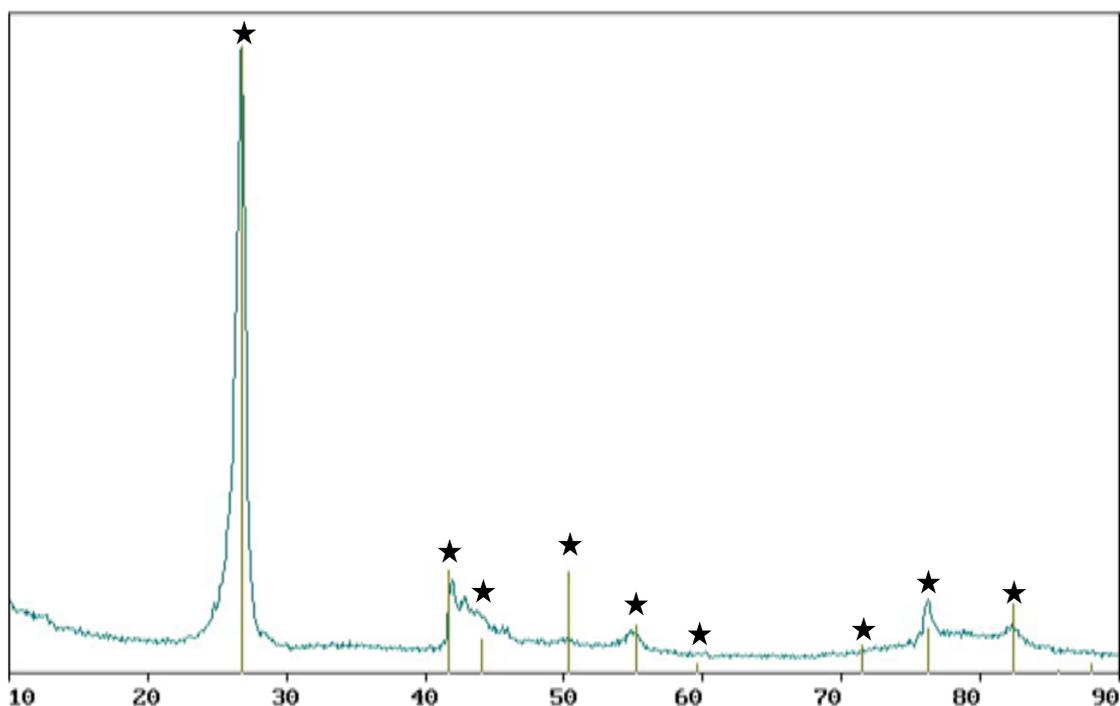


Рисунок 3.14 Рентгеновский спектр BNHT. Пики отмеченные (★) соответствуют пикам *h*-BN

На рисунке 3.15 представлены СЭМ изображения BNГЛ листов (а), ПЭМ изображение BNГЛ и BN нанотрубки (б), а также ПЭМ изображение высокого разрешения отдельного BNГЛ и соответствующее ему Фурье преобразование (с).

СЭМ и ПЭМ анализ показали, что BNГЛ имеют толщину  $\leq 5$  нм и характерный линейный размер 0,5-2 мкм. ПЭМ анализ структуры и электронная дифракция также подтвердили высокую степень кристаллического совершенства, как и в случае BNHT, синтезированных данным методом.

Результаты СЭМ и ТЭМ исследования BNНЧ представлены на рисунке 3.16. Средний диаметр полученных частиц составляет 100-200 нм. Толщина – 50 нм и менее.

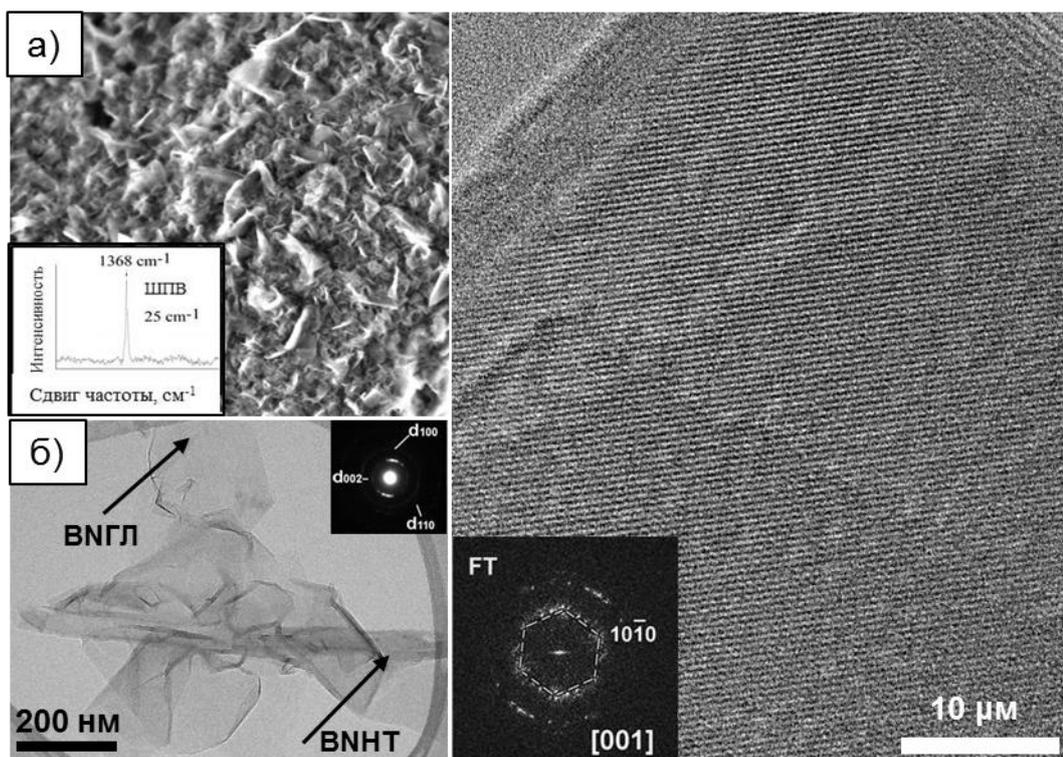


Рисунок 3.15 СЭМ изображение типичных ВНГЛ (а), ПЭМ изображение ВНГЛ (б) и ЭД с этой области (вставка), ПЭМ изображение высокого разрешения отдельного ВНГЛ (в) и соответствующие ему Фурье преобразование (вставка).

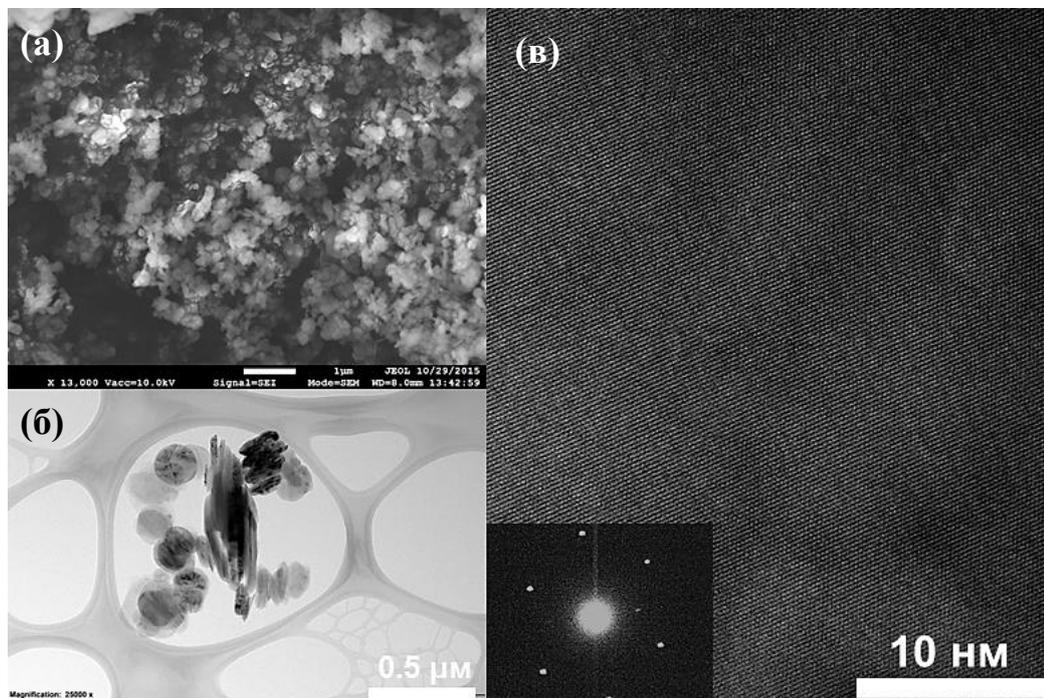


Рисунок 3.16 Характерное СЭМ изображение ВННЧ (а). ПЭМ изображение ВННЧ (б), ПЭМ изображение высокого разрешения отдельной ВННЧ (в); электронограмма ВННЧ (вставка).

### *Выводы по главе:*

Были исследованы каталитические свойства оксидов Li, Na, K, Ca, Sr, Ba в процессе ВО-CVD синтеза наноструктур BN. Показано что все исследуемые соединения обладают способностью инициировать образование BN наноструктур. Однако, в случае оксидов Ca, Sr и Ba, продукты синтеза оказались загрязнены боратами данных металлов, разложение которых не происходило даже при температуре синтеза свыше 1300 С.

Исследования влияния температуры на рост BN наноструктур показали, что при использовании оксида Li в качестве промотора синтеза, рост нанотрубок BN происходит только в узком температурном интервале 1280-1320 С. При повышении температуры происходит образование толстых волокон BN.

На основании проведенных экспериментов была предложена модель зарождения и роста нанотрубок BN, согласно которой на подложке BN образуется расплав на основе оксида бора, содержащий некоторое количество оксида Li и бората Li. Зарождение и рост нанотрубок происходят из капель жидкости в результате взаимодействия с аммиаком; при этом оксид лития, растворенный в жидкости, выступает в качестве промотора этих процессов. Пары оксида бора, генерируемые смесью (B+FeO+MgO) и адсорбируемые расплавом, компенсируют потери оксида бора и обеспечивают непрерывность процесса роста нанотрубок BN.

Данная модель позволила сделать предположение о возможности прямого синтеза наноструктур BN из бората Li, без паров оксида бора. Проведенные эксперименты подтвердили данное предположение и показали, что методом прямого взаимодействия бората с аммиаком возможен синтез BN наноструктур различной морфологии в определенном температурном интервале: 1250 °С - BNГЛ, 1300 °С – BNНТ, 1350 °С – BNНЧ.

Была подробно исследована морфология, кристаллическая структуры, химический и фазовый состав синтезированных наноструктур. Показано, что все продукты синтеза состоят из чистого *h*-BN с высокой степенью кристаллического совершенства.

## ГЛАВА 4. ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПОЗИЦИОННЫХ ЛЕНТ, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ СПИННИНГОВАНИЯ ИЗ РАСПЛАВА

На предыдущем этапе работы была разработана оригинальная методика прямого синтеза наноструктур BN из бората Li. При этом была определена зависимость морфология наноструктур от температуры синтеза. Данная методика позволяет получать наноструктуры BN в количестве достаточном для их применения в качестве упрочняющих добавок при производстве ДКМ на основе Al. Таким образом стало возможным получение композитов Al/BN наноструктуры в широком диапазоне концентраций и изучение их структуры и свойств.

На первом этапе, в качестве метода для получения ДКМ Al/BN наноструктуры был выбран метод спиннингования из расплава, при котором осуществляется закалка расплава на быстровращающемся медном диске. Это даёт основания полагать, что BNНТ будут распределяться в Al матрице с преимущественной ориентировкой вдоль направления формирования композиционной ленты (направление вращения барабана). Подобная ориентировка должна оказывать благоприятное влияние на прочность композиционного материала.

Были получены композиционные ленты на основе алюминия с добавлением 1 и 3 вес.% BNНТ и 1 вес.% BNНЧ. В качестве упрочняющей фазы использовались многостенные BNНТ и BNНЧ. Спиннингование из расплава осуществляли в атмосфере аргона. Сравнение структурных характеристик композиционных материалов производилось методами рентгеновской дифракции, СЭМ и ПЭМ. Полученные композиционные ленты испытывались на растяжение при комнатной температуре.

#### 4.1 Механические свойства композиционных лент

На рисунке 4.1 представлены характерные кривые напряжения-деформации, полученные в результате проведения механических испытаний на одноосное растяжение быстроокаленных композиционных лент на основе Al с добавлением BNHT с содержанием нанотрубок 1,0 и 3,0 вес.% (красная и зеленая кривые). Также на рисунке 4.1 представлена кривая напряжения-деформации для быстроокаленной композиционной ленты с добавлением 1 вес.% BNHЧ. Видно, что образцы с нанотрубками значительно жестче и прочнее по сравнению с композитами с добавлением наночастиц. Наибольший предел прочности был достигнут для образца с 1 вес.% нанотрубок – 110 МПа, тогда как для образца с 1 масс.% наночастиц значения прочности были значительно ниже и составляли 50 МПа. При увеличении содержания BNHT до 3 % прочность увеличивается до ~150 МПа, что, по крайней мере, в 3 раза выше, чем у чистого Al полученного методом спиннингования из расплава.

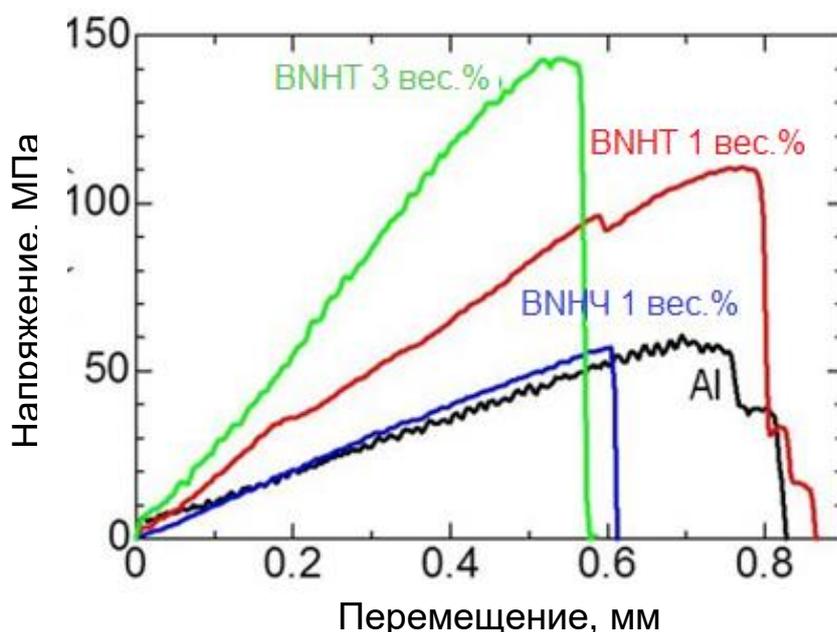


Рисунок 4.1 Сравнительные кривые напряжения-деформации для быстроокаленной алюминиевой ленты (черная кривая) и алюминиевых лент с содержанием BNHT 1 вес.% и 3 масс. % (красная и зеленая кривые соответственно), а также кривая напряжения-деформации для композиционной ленты с содержанием BNHЧ 1 вес.% .

Поскольку экспериментально измеренный модуль Юнга, определенный из рисунка 4.1, существенно ниже известных значений для чистого Al, можно сделать вывод о том, что измерения упругих свойств композиционных лент связаны с определенными погрешностями. Это может быть связано с ошибочным измерением значений удлинения образца во время испытаний на растяжение, малыми размерами образца, микронной толщиной и возможным проскальзыванием образцов в пневматических зажимах испытательной машины при высоких нагрузках. Тем не менее, качественно наблюдается четкая тенденция к возрастанию наклона кривых напряжения-деформации при внедрении BNHT. Таким образом, дальнейшее обсуждение механических свойств будет ограничено анализом предельных значений прочности при растяжении, оставляя в стороне количественный анализ упругих свойств.

## **4.2 Структура быстрозакаленных лент на основе алюминия, упрочненных наноструктурами BN**

Рентгеноструктурный анализ показал, что в процессе спиннингования композиционных лент новых фаз, в том числе нитридов или боридов, не образуется (рисунок 4.2). Рентгеновский спектр представлен интенсивными и узкими пиками от Al матрицы и широким максимумом с низкой интенсивностью от *h*-BN заметного на малых углах при большом увеличении (вставка на рисунке 4.2). Таким образом, ленты состоят из микрокристаллов алюминия с *гцк* структурой и включениями фаз BN, распределенных в металлической матрице.

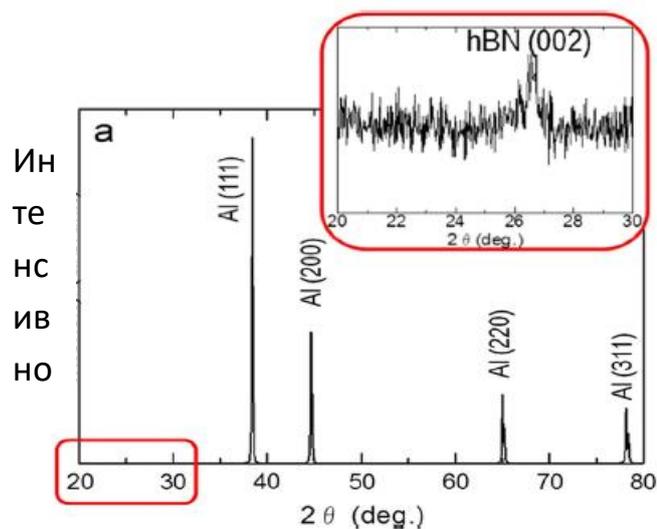


Рисунок 4.2 Характерный рентгеновский спектр ленты Al/BNHT, полученной методом спиннингования из расплава.

Характерная структура полученных композитных лент представлена на рисунке 4.3. Наблюдается тенденция к уменьшению размера зерна с добавлением нанофазы BN. Средний размер зерна для лент из чистого алюминия составил 10 мкм и снижался до 1-2 мкм при введении частиц BN.

Результаты СЭМ исследований быстрозакаленных композиционных лент, с добавлением 1 вес. % BNНЧ и BNHT представлены на рисунке 4.4а и 4.4б соответственно. Видно, что BNНЧ относительно равномерно распределяются по объему композиционных лент. BNHT показали склонность к образованию агломератов и тенденцию к ориентировке вдоль продольной оси лент (направление вращения барабана и формирования ленты, на рисунке 4.4б является горизонтальным).

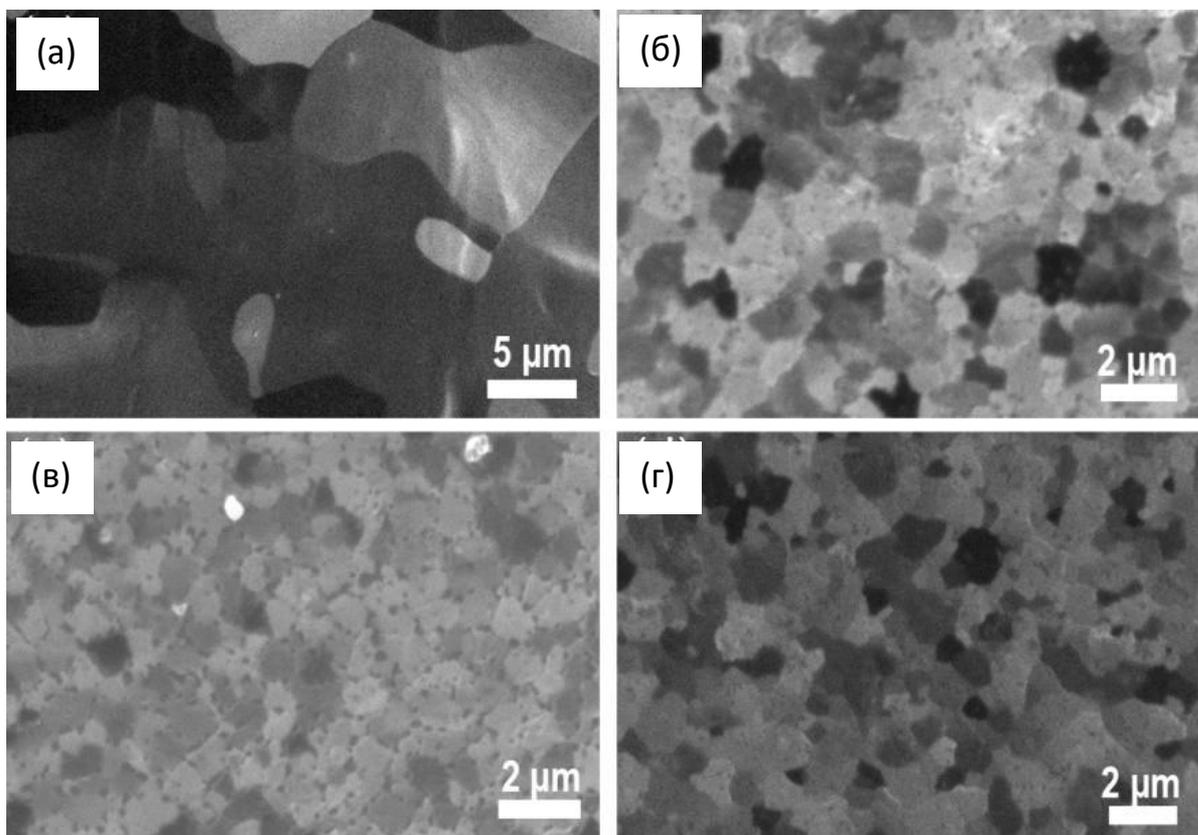


Рисунок 4.3 (а-г) Характерные оптические микрофотографии структуры лент: Al (а), Al с 1 вес. % BNНЧ (б), Al с 1 вес. % (в) и 3 вес. % (г) BNНТ.

ЭДС спектр полученных композиционных лент представлен на рисунке 4.4б (вставка). На спектре наблюдается сильный пик Al. Присутствие небольшого пик Si, вероятно связано с поверхностными слоями ленты, которые могут содержать следы Si от кварцевой трубки, использованной в качестве ампулы для разлики ленты. Сигналы от B и N слабо выражены, что связано с низкой концентрацией нанотрубок в композиционной ленте.

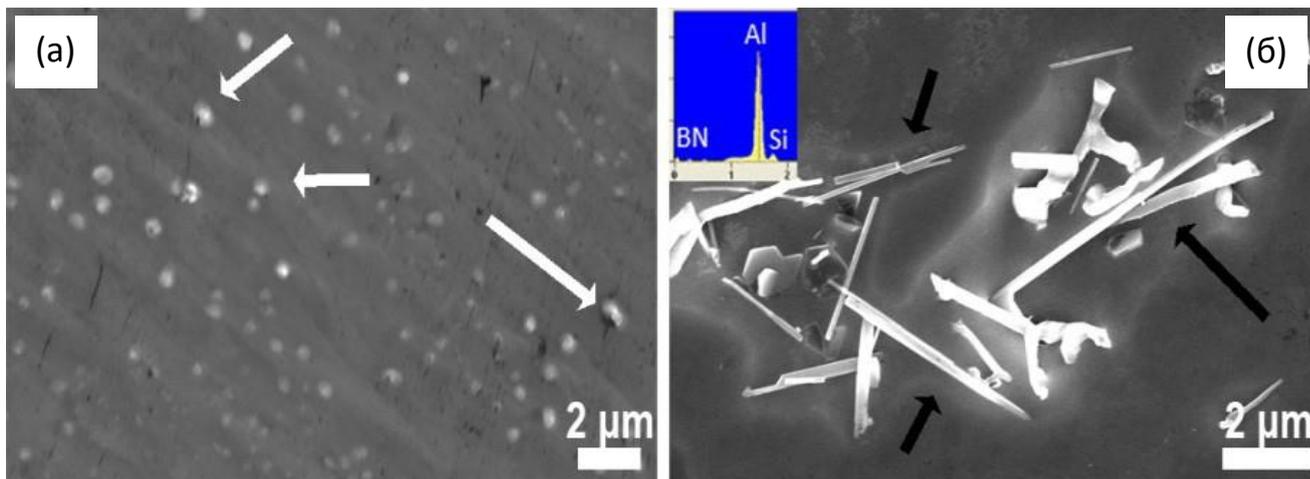


Рисунок 4.4 (а,б) Характерные электронные микрофотографии (СЭМ) нанофаз BN распределенных в металлической матрице; (а) 1 вес. % наночастицы BN; (б) 1.0 вес. % BNHT. Вставка на рисунке (б) показывает ЭДС спектр с изображенной области.

На рисунке 4.5(а-г) представлены результаты подробного изучения микроструктуры алюминиевой матрицы в быстрозакаленных лентах, проведенное с помощью ВР-ПЭМ метода. Границы Al зерен, отмеченные на ПЭМ микрофотографиях рисунок 4.5(а-в), не содержат BN структур, а также промежуточных фаз, содержащих Al. На рисунке 4.5(г) показано атомное строение единичного зерна Al с характерной гцк решеткой, ориентированного в направлении [011]. Вставка на рисунке 4.5(г) представляет собой изображение быстрого Фурье преобразования (БФП) в направлении оси зоны [011], что подтверждает кристаллическую структуру алюминия.

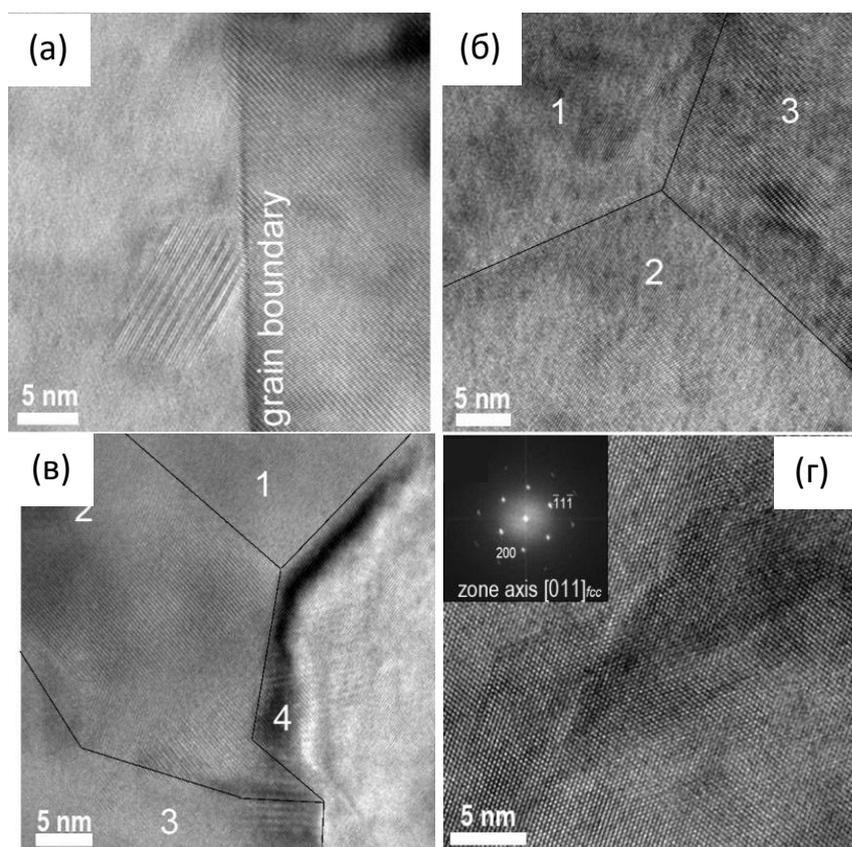


Рисунок 4.5 ПЭМ-ВР изображения, соответствующие Al матрице в композиционных быстрозакаленных лентах Al-BN. (а-в) Микрофотографии границ зерен Al матрицы иллюстрируют отсутствие включений, новых фаз и разрывов; (г) кристаллографическая ориентировка высокой симметрии, на вставке представлено БПФ-изображение со всей отображаемой области.

На рисунке 4.6 (а-в) приведены электронно-микроскопические изображения структуры композиционных лент на основе Al, полученных методом спиннингования из расплава, с добавлением BNНТ. На микрофотографии в правом нижнем углу 4.6а отчетливо видны отдельные многослойные нанотрубки с характерным для BN межплоскостным расстоянием 0,33 нм. Пунктирная линия показывает положение оси нанотрубки по отношению к зерну алюминия. На рисунке 4.6б видно множество BNНТ, внедренных в структуру металла. Отдельные нанотрубки, наблюдаемые внутри Al матрицы, показаны на микрофотографиях 4.6 (г-е).

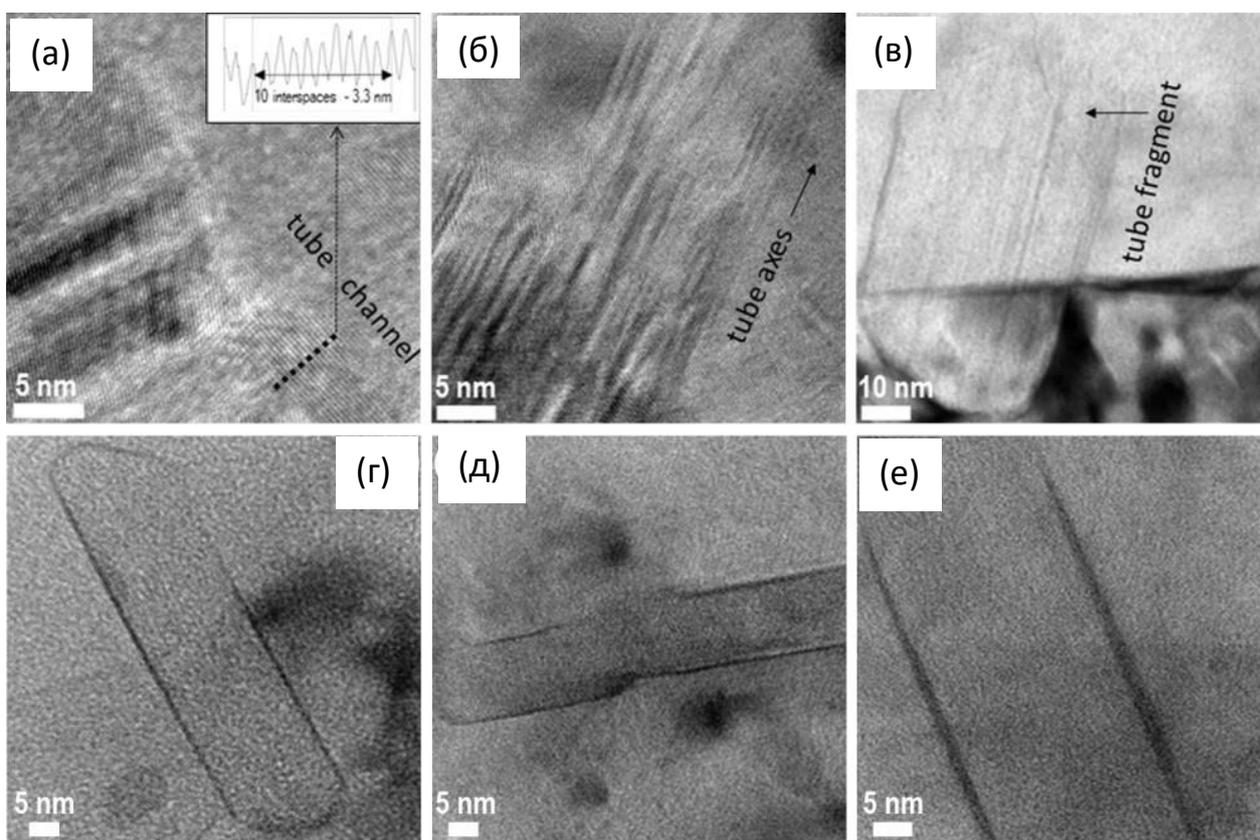


Рисунок 4.6 ПЭМ-ВР микрофотографии, демонстрирующие BNHT в матрице из алюминия.

На рисунке 4.7 представлены сравнительные изображения поверхностей изломов образцов чистого алюминия и алюминия с добавлением микрочастиц и нанотрубок BN после проведения испытаний на одноосное растяжение. Хотя все образцы продемонстрировали хрупкое разрушение, о чем свидетельствуют кривые напряжения-деформации (рисунок 4.1), на СЭМ микрофотографиях изломов композиционных материалов Al-BNHT и Al-BNHT (рисунки 4.7б и 4.7в) присутствуют характерные ямки разрушения.

Наиболее явно ямки разрушения видны на микрофотографиях изломов композитов, содержащих BNHT. Наличие этих признаков локальной пластической деформации в образцах подтверждает частично вязкий характер разрушения. В то же время, большое количество геометрических дефектов и микротрещин в быстрозакаленных лентах, в конечном счете приводит преимущественно к хрупкому характеру разрушения, о чем свидетельствует вид кривых напряжение-

деформация. Данные микротрещины и геометрические дефекты лент играют роль концентраторов дефектов и являются местом возникновения макротрещин при проведении испытаний на разрыв.

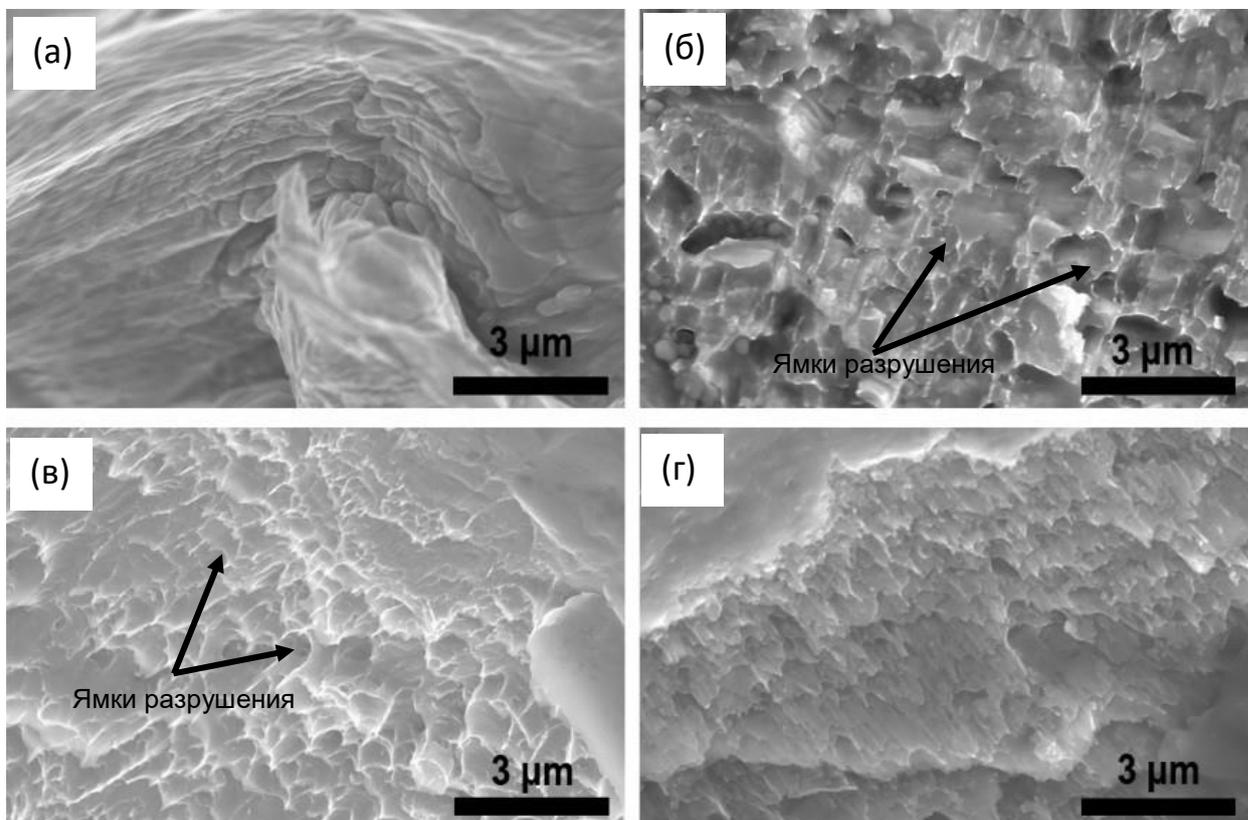


Рисунок 4.7 (а-г) СЭМ микрофотографии поверхности изломов образцов чистого быстрозакаленного алюминия и образцов с добавками BNHT и BNHC после испытаний на растяжение при комнатной температуре; (а) чистый Al, (б) 1 вес.% BNHC, (в) 1 вес.% нанотрубок BN, (г) 3 вес.% нанотрубок BN.

На рисунке 4.8 представлены изображения высокого разрешения образцов композиционных лент, упрочненных BNHT, после проведения механических испытаний. Представленные микрофотографии соответствуют лентам, показавшим максимальную прочность на разрыв при комнатной температуре. Вблизи излома образца были обнаружены многочисленные краевые дислокации (обозначены на рисунке 4.8а). Анализ полученных изображений свидетельствует о том, что часть нагрузки перераспределялась на BNHT. Так, например, на рисунке 4.8б внутри Al матрицы наблюдаются две части нанотрубки вблизи поверхности

излома. Внутренняя часть трубки (отмеченная как 1) была телескопически вытянута из внешней оболочки (отмеченной как 2) во время приложения нагрузки. Другим примером выполнения BNHT армирующих функций при проведении испытаний на разрыв является изображение, представленное на рисунке 4.8в. На микрофотографии показана разломленная на две части вдоль своей оси нанотрубка, что свидетельствует не только о существенных нагрузках во время испытания на растяжение, но и о том, что нанотрубка внесла непосредственный вклад в упрочнение материала.

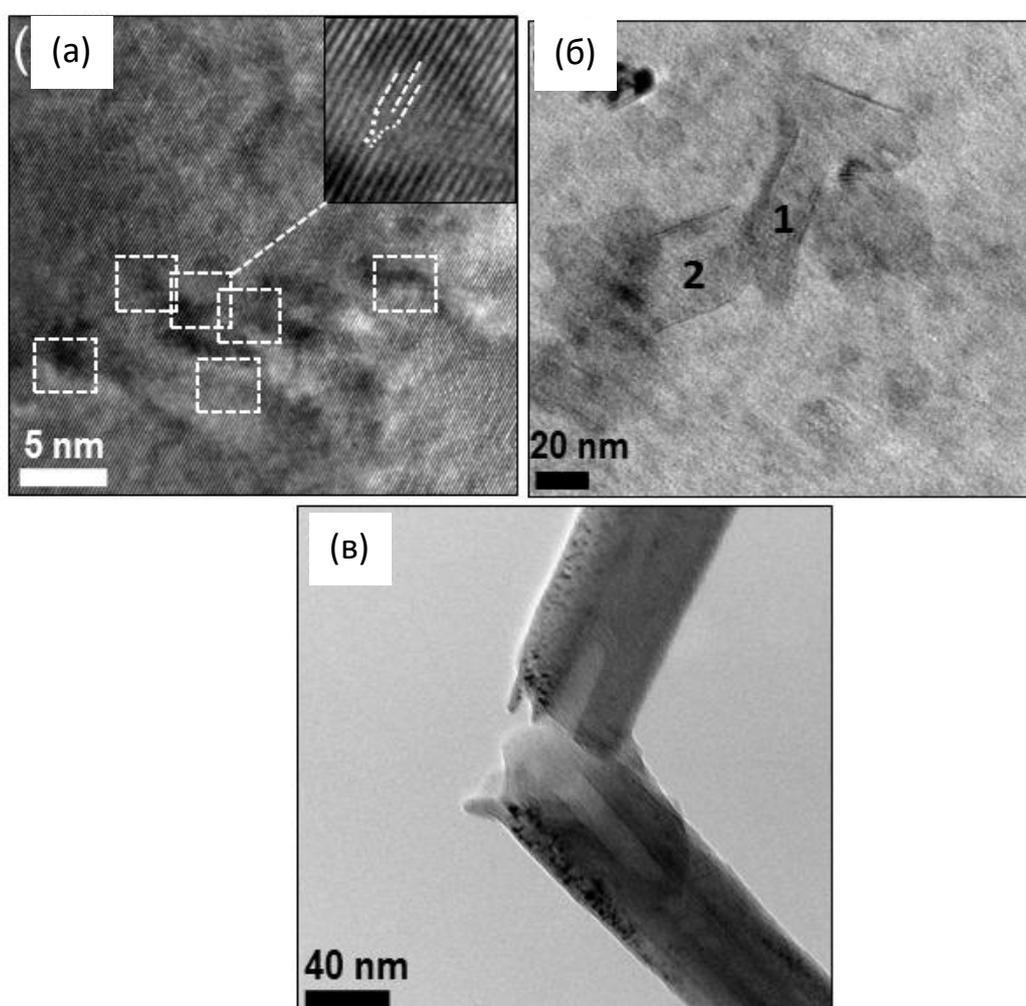


Рисунок 4.8 (а-в) ПЭМ-ВР изображения структуры быстрозакаленных образцов алюминия с 3 масс. % BNHT после тестов на растяжение при комнатной температуре.

### 4.3 Механизм упрочнения композиционных материалов, полученных методом спиннингования из расплава

При получении композиционных материалов Al-BNНТ и Al-BNNЧ методом спиннингования из расплава основной эффект упрочнения алюминиевой матрицы при добавлении наноструктур BN связывается с измельчением зерна и закреплением дислокаций на нановключениях BN, т.е. с упрочнением композиционного материала по механизмам Холла-Петча и Орована. Различные виды нановключений (BNНЧ, BNНТ) могут препятствовать скольжению дислокаций и ограничивать пластическое течение и, таким образом, приводить к упрочнению Al матрицы.

В полученных образцах наблюдается тенденция заметного уменьшения размера зерна с добавления наноструктур BN по сравнению с чистыми алюминиевыми лентами. Наночастицы BN, которые находятся в твердом состоянии в момент начала кристаллизации Al [температура плавления BN (3246 °К) значительно выше, чем у Al (933 °К)], увеличивают количество центров зародышеобразования зерен алюминия. Повышение общего числа зародышей зерен (на единицу объема) приводит к заметному уменьшению размера зерна. Такое уменьшение зерна вносит вклад в увеличение прочности на разрыв в соответствии с соотношением Холла-Петча. Однако, несмотря на одинаковый размер зерна, наблюдается четкое различие между механическими свойствами образцов алюминия с добавлением наночастиц и нанотрубок BN. Известно, что наночастицы могут препятствовать скольжению дислокаций, что приводит к упрочнению металлической матрицы, что, также, согласуется с нашими результатами. Однако нанотрубки вносят существенно больший вклад в упрочнение Al матрицы. Это явление хорошо согласуется с моделью Келли [157], в которой было продемонстрировано, что упрочнение стрежнями должно быть более эффективным, чем упрочнение сферами при тех же массах и объемах упрочняющей фазы. Усредненные геометрические параметры используемых нанотрубок BN составляли: длина ( $l$ ) – 2 мкм, внешний диаметр ( $d$ ) 50 нм, и

соответственно соотношение ( $l/d$ ) будет равно 40. В соответствии с подходом Келли, при применении упрочняющих добавок в виде стержней с данными характерными размерами будет достигаться увеличение прочности в 1,75 раза по сравнению с упрочняющими добавками в форме сфер. В другой работе [158], также подчеркивают важность формы армирующих волокон для достижения максимального упрочнения. Увеличение общей прочности композита зависит от соотношения  $l/d$  в том случае, когда волокно расположено параллельно направлению нагрузки. Плотность дислокаций вдоль длинных и тонких нанотрубок BN может быть намного больше по сравнению с округлыми микрочастицами. Все эти факты объясняют большее упрочнение матрицы, при использовании BNНТ по сравнению с микрочастицами, наблюдаемое экспериментально.

Также следует отметить несоответствие коэффициентов термического расширения между фазой BN и алюминиевой матрицей. В направлении перпендикулярном оси  $c$  (т.е. в направлении оси нанотрубок BN)  $h$ -BN обладает коэффициентом термического расширения (КТР) равным  $2.7 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  [159], тогда как КТР алюминия значительно больше и составляет  $\sim 24 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ . Такая значительная разница между термическим расширением матрицы и наполнителя (т.е. термическое сужение в случае матрицы алюминия) будет вызывать значительное несоответствие термических деформаций на многочисленных границах раздела фаз Al/BN во время быстрой кристаллизации из расплава и последующих термических обработках. Эти деформации вызывают термические напряжения, которые могут быть больше, чем предельное напряжение алюминиевой матрицы и генерировать новые дислокации на границах раздела фаз матрица/упрочняющая фаза. Таким образом, области на границе раздела фаз становятся основным местом для накопления дислокаций.

Также стоит учитывать возможность образования петель Орована в процессе деформации. Известно, что движение дислокаций замедляется любыми внедренными частицами. Дислокации изгибаются между частицами и образуют

обратное напряжение, которое предотвращает дальнейшее движение дислокаций и приводит к увеличению напряжения.

Передача нагрузки от алюминиевой матрицы к упрочняющему наполнителю [160] является еще одним важным фактором для механизма упрочнения Al матрицы [161, 162]. При условии подобного перераспределения нагрузки, высокая жесткость BNНТ будет положительно сказываться на механических свойствах композитов в целом. Отметим также, что при условии перераспределении нагрузки на нанотрубки, их геометрические параметры (одномерная структура) также положительно сказываются на механических свойствах. Жесткие, плотноупакованные трубчатые структуры с прочной В-N ковалентной связью между слоями имеют очень высокий предел прочности на растяжение, достигающий ~35 ГПа. Для полной передачи нагрузки от металлической матрицы к BNНТ необходимо обеспечить хорошее смачивание между фазами (высокую адгезионную прочность на границе раздела). Полученные результаты структурных исследований свидетельствуют о том, что в композиционных лентах такая прочность была достигнута. Специфический характер разрушения BNНТ на микрофотографиях изломов образцов подтверждает передачу нагрузки от алюминиевой матрицы к упрочняющей фазе. Это объясняет значительный упрочняющий эффект от введения BNНТ длиной 10-20 мкм, по сравнению с округлыми BNНЧ, с размером 0,1-0,2 мкм, которые хуже принимают на себя нагрузку напрямую.

#### *Выводы по главе:*

Быстрозакаленные ленты Al с содержанием нанофазы BN (нанотрубки (1 и 3 вес.%) и наночастицы (1 вес.%) были получены методом спиннингования из расплава. Сравнительные испытания на растяжение при комнатной температуре выявили эффект упрочнения алюминиевой матрицы, как для случая наночастиц, так и для нанотрубок BN, с заметно большим упрочняющим эффектом для лент, содержащих нанотрубки. Прочность на растяжение для алюминиевых лент с 3 вес.% нанотрубок BN выросла в 3 раза, достигнув значения 150 МПа, по сравнению лентами из

чистого алюминия изготовленных таким же методом разлива на быстровращающийся медный барабан-холодильник. В случае лент, упрочненных наночастицами, упрочняющий эффект был менее выражен. Исследование структуры композиционных лент показало, что BNНТ распределены в Al матрице с преимущественной ориентировкой вдоль направления формирования ленты. Также установлено, что BNНТ принимают на себя часть нагрузки в процессе деформации, что и объясняет большее увеличение прочности по сравнению с композиционными лентами Al/BNНЧ. Однако следует отметить, что метод спиннингования из расплава не может считаться оптимальным для получения композиционных материалов Al/BN-наноструктуры, так как разлива гетерогенного расплава неминуемо приводит к большому количеству микротрещин и геометрических дефектов в композиционных лентах. Данные дефекты негативно сказываются на механических свойствах, а потому массовое производство композитов данным методом, по-видимому, является проблематичным. Принимая это во внимание, в следующей части работы было решено синтезировать композиционные материалы Al/BN-наноструктуры методом ИПС, исследовать их механические свойства и структуру.

## ГЛАВА 5. ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ Al-BN, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ ИМПУЛЬСНОГО ПЛАЗМЕННОГО СПЕКАНИЯ

Для получения композиционных материалов на основе Al, упрочненных наноструктурами BN был выбран метод ИПС, позволяющий получить массивные, беспористые образцы, с размерами достаточными для проведения механических испытаний. Отметим, что применение метода ИПС не позволяет получить структуру с преимущественным направлением двумерных наноструктур BN (например, нанотрубок) в Al матрице. Принимая это во внимание, в качестве армирующих частиц были использованы не только нанотрубки, но и наночастицы BN со средним размером 100-120 нм. В качестве образцов сравнения использовался чистый Al синтезированный таким же методом.

### 5.1 Анализ порошковых смесей

Важным этапом при получении композиционного материала является подготовка порошковых смесей; при этом основным требованием является однородность смешиваемых материалов. Для решения этой задачи был выбран метод ультразвукового смешивания. Схема и подробное описание процесса представлены в главе 2. Ультразвуковое смешивание было разделено на две стадии. Сначала наночастицы BN диспергировались в среде изопропилового спирта. На этой стадии разбивались агломераты и получалась однородная суспензия наночастиц. На второй стадии в суспензию добавляли порошок Al и проводили дополнительную ультразвуковую обработку в результате чего, была получена однородная смесь Al\BNНЧ. Для определения оптимальных параметров ультразвуковой обработки были проведены предварительные эксперименты, в которых длительность каждой стадии варьировалась от 5 до 30 минут. Получившиеся при этом смеси исследовались методом СЭМ, после чего были выбраны оптимальные параметры.

Наиболее однородную смесь порошков удалось получить, если время первой и второй стадии ультразвуковой обработки составило соответственно 10 и 20 минут. СЭМ изображение полученной по оптимальному режиму смеси представлено на рисунке 5.1. При таких временах обработки порошковая смесь представляла собой отдельные частиц Al (диаметр частиц Al составлял 2-10 мкм), равномерно покрытые плотным слоем ВННЧ.

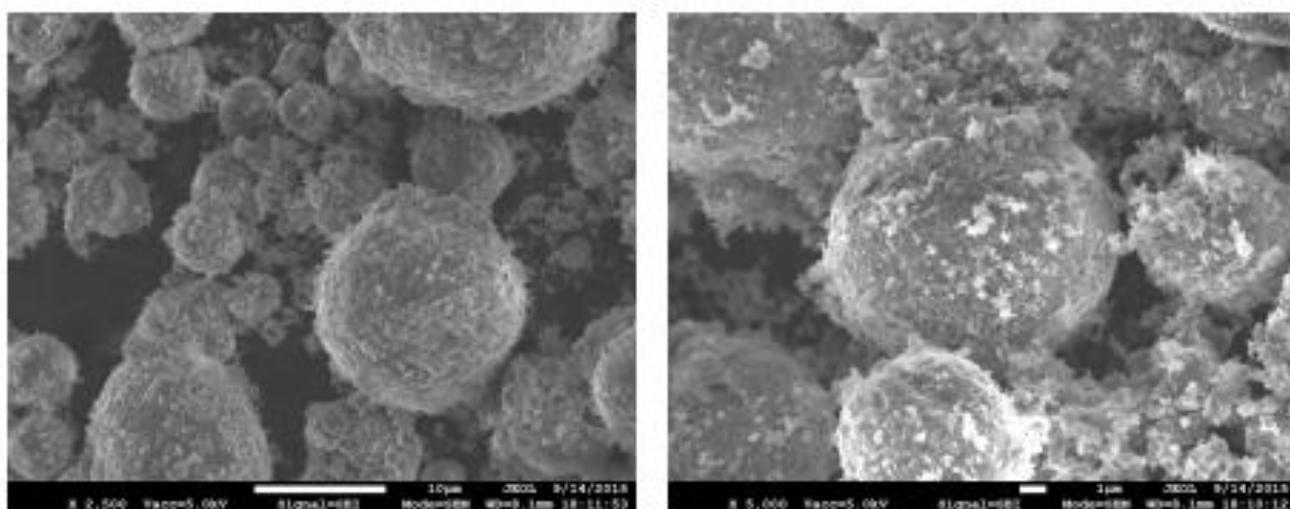


Рисунок 5.1 Смесь порошков Al и ВННЧ полученная методом ультразвукового смешивания. Длительность первой стадии 10 минут, длительность второй – 20 минут.

При сокращении длительности первой стадии в полученной смеси находилось много агломератов ВННЧ никак не связанных с Al (рисунок 5.2). Увеличение длительности первой стадии не приводило к существенным изменениям.

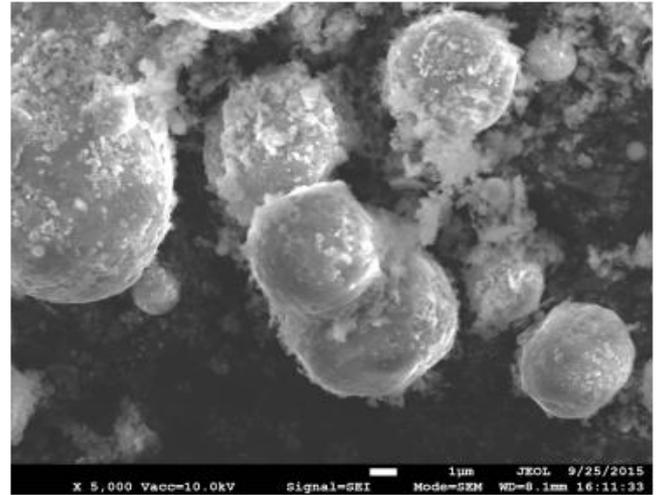
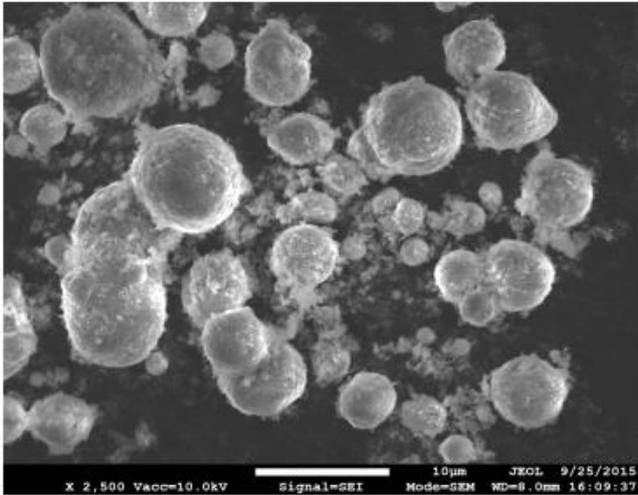


Рисунок 5.2 Смесь порошков Al и BNHC полученная методом ультразвукового смешивания. Длительность первой стадии 5 минут. Длительность второй – 20 минут.

При увеличении длительности второй стадии порошковая смесь начинала агломерировать. Частицы Al слипались, а на их поверхности образовывались агломераты из BNHC (рисунок 5.3).

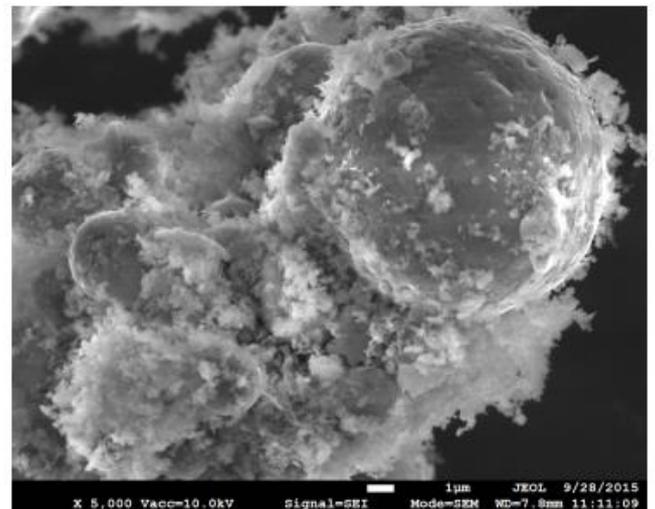
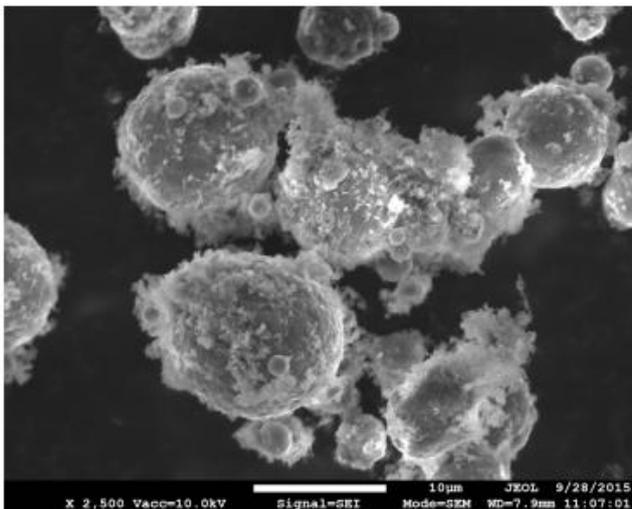


Рисунок 5.3 Смесь порошков Al и BNHC полученная методом ультразвукового смешивания. Длительность первой стадии 10 минут. Длительность второй – 30 минут.

При подготовке порошковой смеси для синтеза ДКМ на основе Al упрочненного BNНТ, за основу были выбраны параметры ультразвукового смешивания, показавшие лучшие результаты при получении смеси Al-BNНЧ. Длительность первой и второй стадии ультразвуковой обработки при этом соответственно составила 10 и 20 минут. СЭМ изображение порошковой смеси Al-BNНТ представлено на рисунке 5.4.

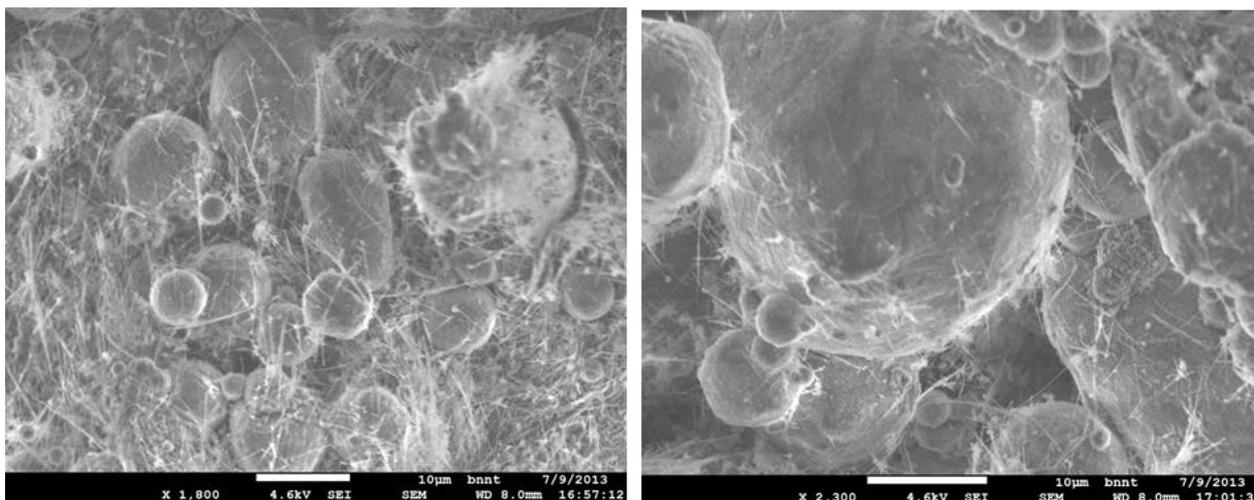


Рисунок 5.4 Смесь порошков Al и BNНТ полученная методом ультразвукового смешивания. Длительность первой стадии 10 минут. Длительность второй – 20 минут.

Методом ультразвукового смешивания были подготовлены порошковые смеси Al с содержанием 0,5; 1,5; 3,0; 4,5; 6,0; 7,5 вес. % наночастиц BN, а также Al с 0,5; 1,5; 3,0 вес. % BNНТ.

## **5.2 Механические свойства дисперсионно-упрочненных композиционных материалов на основе Al, упрочненных наночастицами BN**

Все полученные смеси спекались методом ИПС по методике, описанной в главе 2. В результате, были получены образцы композиционного материала, механические свойства которого исследовалась методом одноосного растяжения.

В результате испытаний ДКМ с добавлением нанотрубок, было установлено отрицательное влияние BNHT на прочность спеченных композитов (рисунок 5.5). Такой эффект может быть связан с агломерацией BNHT по границам Al и невозможностью получить однородное распределение нанотрубок в Al матрице при получении ДМК методом ИПС.

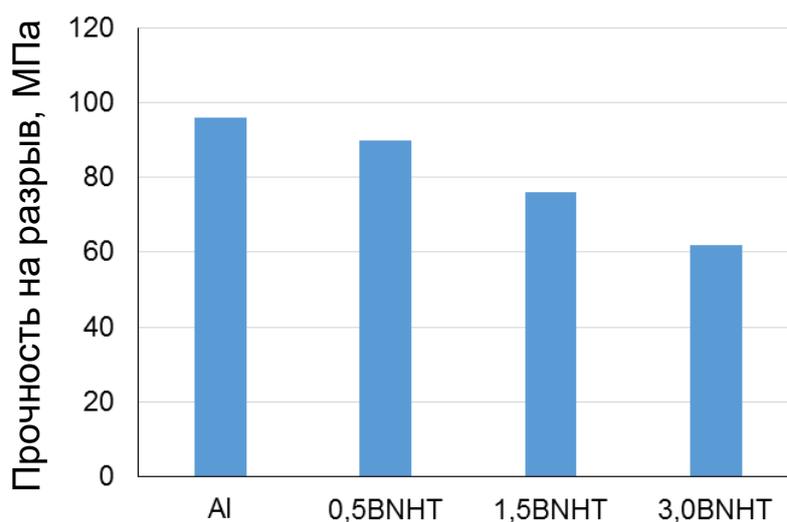


Рисунок 5.5 Результаты испытаний на одноосное растяжение ДКМ Al-BNHT

В отличие от BNHT, внедрение BNHC приводит к существенному улучшению механических свойств. На рисунке 5.5 приведены типичные кривые напряжение-деформация для полученных композиционных материалов Al-BNHC.

Проведенные испытания показали существенное увеличение прочности ДКМ по сравнению с чистым Al. На рисунке 5.6 приведены полученные зависимости предела прочности и предела текучести  $\sigma_{0,2}$  при комнатной температуре от концентрации наночастиц BN.

Максимальный предел прочности при растяжении составил 150 МПа для композита с содержанием BNHC 4.5 вес. %. Таким образом, добавление наночастиц может приводить к 50% увеличению прочности Al. Дальнейшее увеличение содержания наночастиц привело к снижению прочности на разрыв до 110 МПа. Это связано с тем, что при увеличении содержания BNHC сложнее избежать их

агломерации, что будет негативно сказываться на механических свойствах композитов.

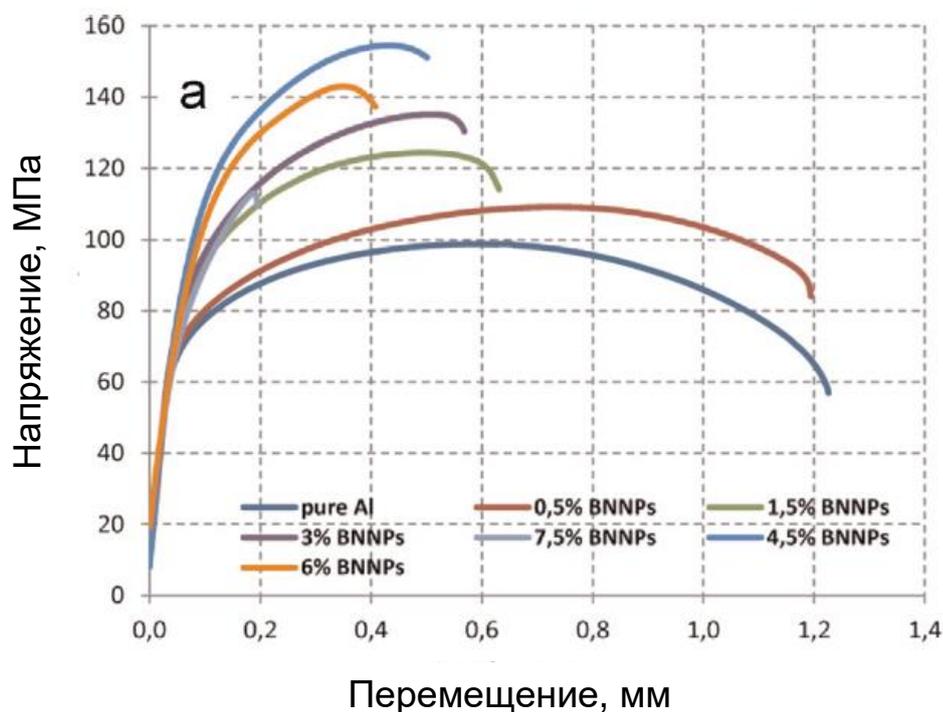


Рисунок 5.5 Кривые напряжение-деформация для ДКМ на основе Al упрочненного ВННЧ.

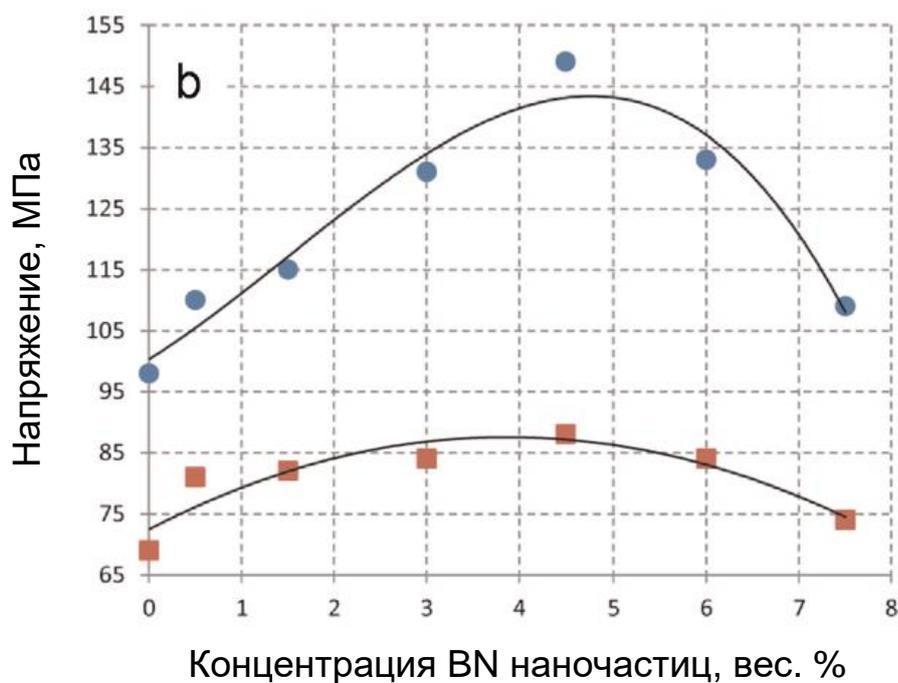


Рисунок 5.6 Зависимости предела прочности (●) и предела текучести  $\sigma_{0,2}$  (■) при комнатной температуре от концентрации ВННЧ.

Для изучения влияния времени спекания на механические свойства композитов, образцы с оптимальным содержанием наночастиц (4.5 вес. %) были синтезированы методом ИПС с временем выдержки при максимальной температуре (600° С) 5, 60 и 300 минут. Механические свойства образцов с разным временем спекания также изучались методом одноосного растяжения. На рисунке 5.7 представлены результаты механических испытаний композитов и чистого алюминия для разных времен спекания.

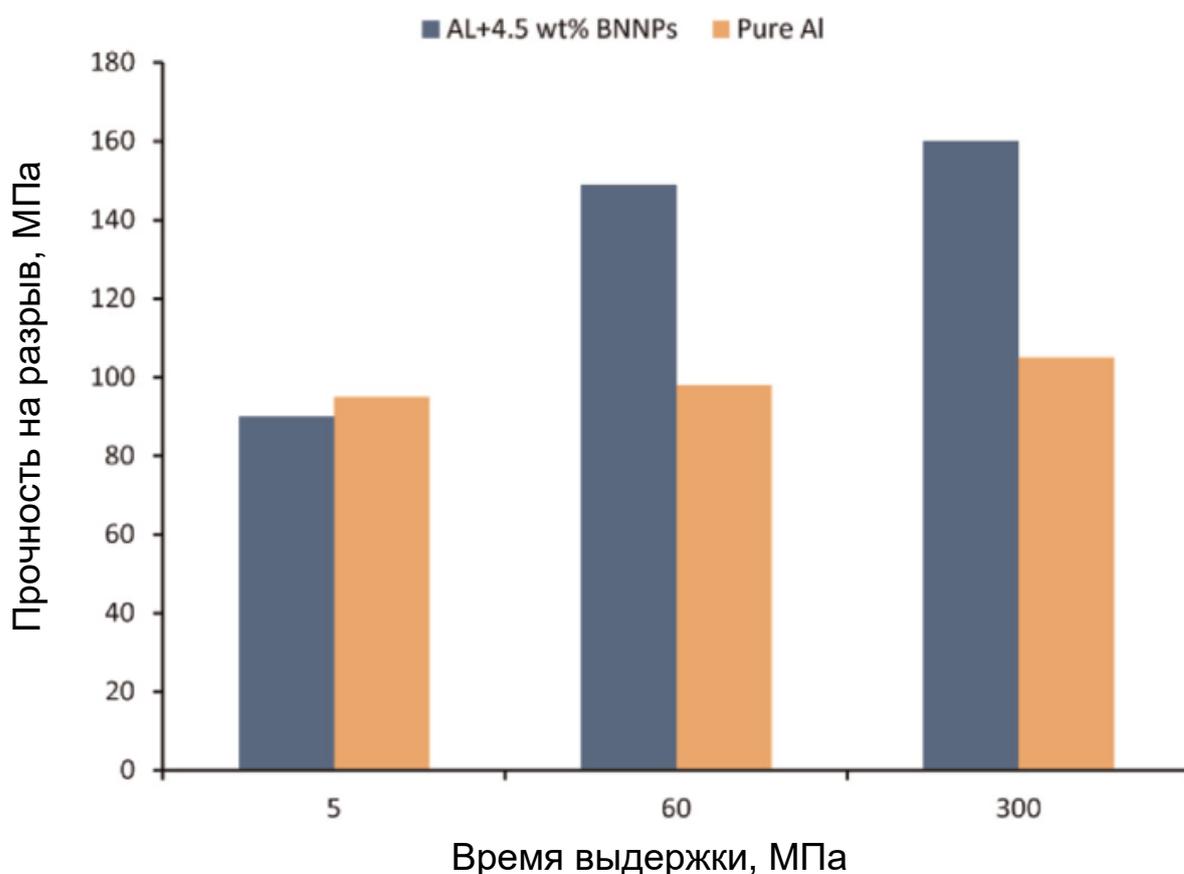


Рисунок 5.7 Прочность на разрыв ДКМ с содержанием 4,5 вес. % ВННЧ и прочность чистого Al в зависимости от времени спекания.

Полученные результаты показали, что механические свойства ДКМ Al-BN наночастицы в значительной степени зависят от продолжительности изотермической выдержки. При выдержке в процессе спекания при температуре 600° С в течение 5 мин, предел прочности на разрыв для ДКМ с 4,5 вес. %

наночастиц был даже ниже, чем прочность чистого Al, спеченного при тех же условиях. В то же время, когда длительность изотермической выдержки при 600 °C была увеличена до 60 мин, предел прочности на разрыв для ДКМ стал на 50% выше, чем у чистого металла. Дальнейшее увеличение времени изотермической выдержки до 300 мин привело лишь к незначительному увеличению прочности до 160 МПа. Подобное увеличение прочности не оправдывается пятикратным увеличением длительности процесса спекания с энергетической точки зрения. Значительное влияние изотермической выдержки в процессе спекания на механические свойства полученных ДКМ хорошо согласуется с результатами работы [101], в которой было показано, что сильная химическая связь между Al матрицей и BNHT (упрочняющей фазой) может быть достигнуто только после выдержки при температуре 600° C в течение 60 мин.

При применении композиционных материалов на основе Al в аэрокосмических и автомобильных отраслях большое значение имеют механические свойства материалов при повышенных температурах. Для оценки прочности полученных ДМК при повышенных температурах были проведены сравнительные испытания на одноосное растяжение при температуре 300° C. На рисунке 5.8 приведены кривые напряжение-деформация для ДКМ с содержанием 4.5 вес. % BNHT и чистого Al.

Прочность композита при температуре 300° C составила 119 МПа, что на 20% ниже, чем предел прочности при комнатной температуре, но, в то же время, на 75% выше по сравнению с пределом прочности чистого Al при 300 °C. Отметим также, что предел текучести  $\sigma_{0,2}$  для чистого Al составил 38 МПа, что свидетельствует о том, что чистый Al не является эффективным конструкционным материалом при повышенных температурах. При добавлении к Al 4.5 вес. % BNHT  $\sigma_{0,2}$  составил 115 МПа, что на 190% выше, чем у чистого Al при данной температуре.

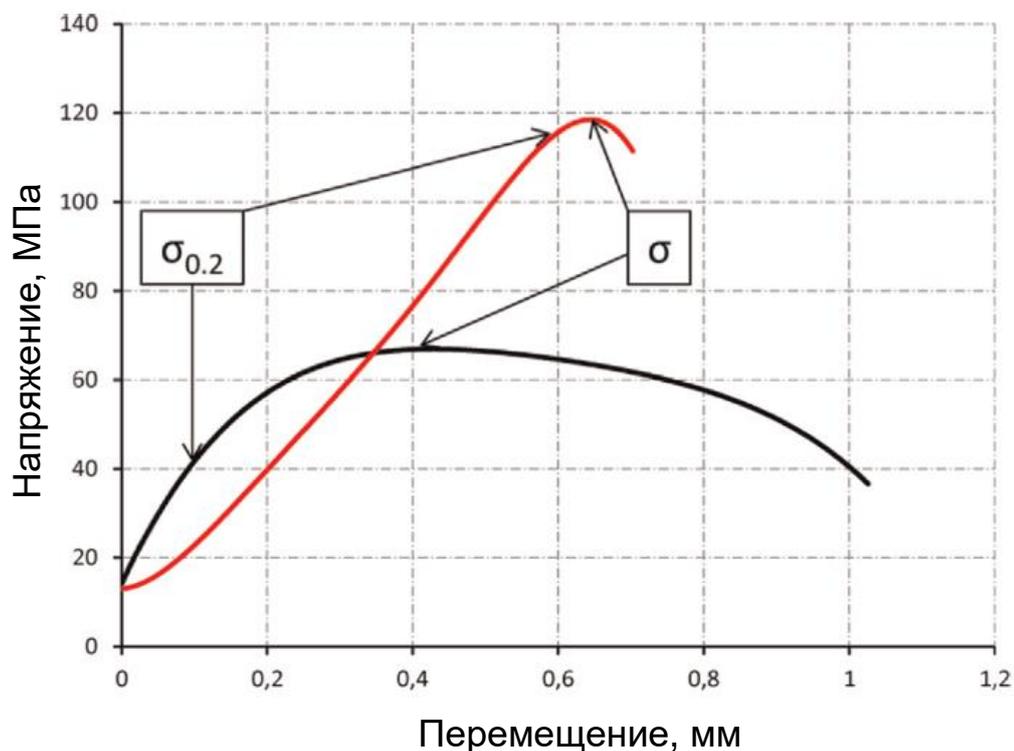


Рисунок 5.8 Кривые напряжение-деформация для ДКМ с содержанием 4.5 вес. % наночастиц BN и чистого Al, полученные при испытании на одноосное растяжение при температуре 300° С.

### 5.3 Структура дисперсионно-упрочненных композиционных материалов на основе Al, упрочненных наноструктурами BN

Структура и химический состав полученных композиционных материалов исследовались с применением методов СЭМ, ПЭМ и ЭДС. Фазовый состав изучался методом РФА.

СЭМ изображения ДКМ Al-3,0BNНТ представлены на рисунке 5.9. Как видно из рисунка на границах Al зерен присутствуют скопления нанотрубок. СЭМ исследования ДКМ Al-BNНТ позволяют сделать вывод, что ИПС данных материалов не происходит проникновения Al в межзерновое пространство и образования стабильной границы раздела Al/BNНТ, что может быть связано с недостаточной смачиваемостью BNНТ при температурах характерных для ИПС.

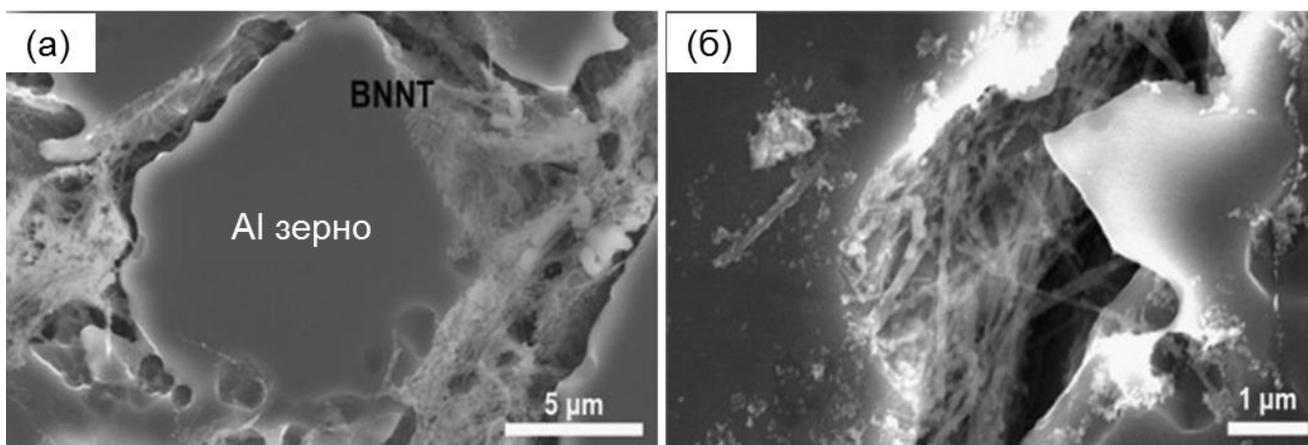


Рисунок 5.9 СЭМ изображения ДКМ Al-3,0BNNT.

На рисунке 5.10 представлены СЭМ изображения, полученные в режиме обратноотражённых электронов (фазовый контраст) и соответствующие ЭДС карты распределения элементов для образцов композиционных материалов Al-4,5BNNT спеченных при температуре 600 °C в течении 5 (5.10а и 5.10в) и 60 минут (5.10б и 5.10г).

На основании анализа СЭМ изображений можно заключить, что композит, спеченный в течение 5 минут, представляет собой неоднородный материал, в котором агломераты BNNT распределены по границам Al частиц. Большое количество наночастиц, не находящихся в контакте с Al (аналогично ДКМ Al-BNNT), служит причиной плохих механических свойств для материала с малыми временами изотермической выдержки. ЭДС анализ данного материала свидетельствует о присутствии большого количества кислорода на границах Al зерен, что можно объяснить наличием оксидного слоя, покрывающего Al частицы. Структура образца, спеченного в течение 60 минут существенно отличается (рисунок 5.10б). Видно, что частицы Al окружены двухфазным слоем, в котором BN наночастицы равномерно распределены в Al матрице. Образование двухфазного слоя можно объяснить особенностями процесса ИПС.

Согласно данным работы [128], при протекании импульсов тока через порошковую смесь возможно возникновение искрового разряда между частицами. Искровой разряд может приводить к разрушению оксидного слоя на поверхности

Al частиц (что косвенно подтверждается уменьшением количества кислорода на границах Al зерен по данным ЭДС анализа), локальному перегреву и плавлению частиц Al.

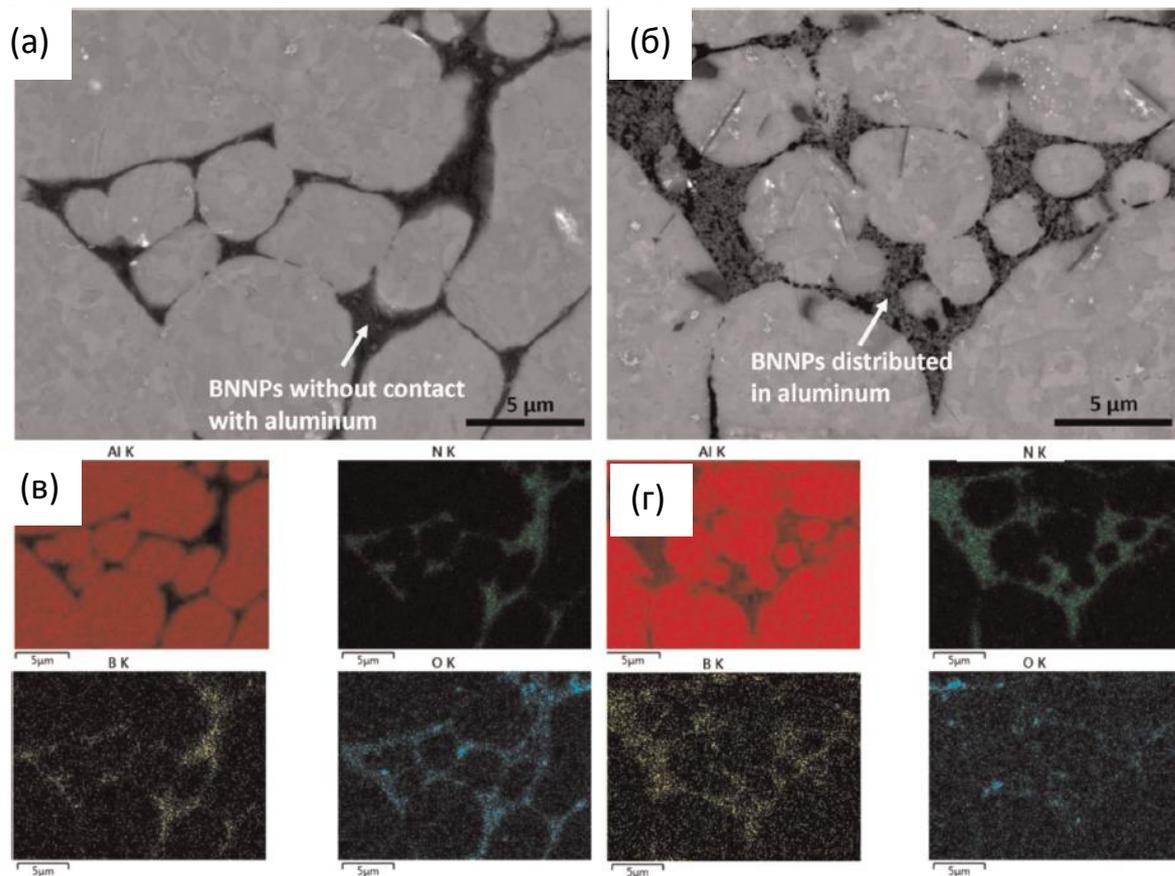


Рисунок 5.10 СЭМ изображения в режиме обратноотражённых электронов (фазовый контраст) и соответствующие ЭДС карты распределения элементов для образцов композиционных материалов спеченных при температуре 600 °С в течении 5 (а) и 60 минут (б).

В работе [91] было показано, что вследствие протекания химических реакций на границах раздела Al/BN с образованием частиц AlN и AlB<sub>2</sub>, жидкий Al хорошо смачивает массивный BN. Термодинамическая возможность образования частиц AlN и AlB<sub>2</sub> при взаимодействии Al и BN была показана в работе [104]. Значительную разницу микроструктур для ДКМ Al-BNHT и Al-BNHC можно объяснить более высокой степенью кристаллического совершенства, характерной для BNHT. Меньшее количество дефектов приводит к повышению химической

инертности, что уменьшает вероятность образования  $AlN$  и  $AlB_2$  на границах раздела  $Al/BN$ , что в свою очередь ухудшает смачиваемость нанотрубок жидким  $Al$  в сравнении с наночастицами.

Смачивание и образование промежуточных фаз может объяснить появление двухфазного слоя, в котором наночастицы  $BN$  равномерно распределены в  $Al$  матрице. Именно с образованием данного слоя можно связать упрочнение композиционного материала, по сравнению с чистым  $Al$ .

Для исследования межфазной границы  $Al/BNНЧ$  был проведен ПЭМ анализ образца ДКМ с содержанием  $BNНЧ$  4.5 вес. %, полученного при спекании в течении 60 минут. На рисунке 5.11 представлено ПЭМ изображением на котором 2 зерна  $Al$  размером около 2,5 мкм окружены композитным слоем  $Al-BNНЧ$ . ВР-ПЭМ изображение границы раздела (рисунок 5.11б) показало, что частица  $BN$  хорошо смачивается расплавленным  $Al$ , так как никакого расслоения или микротрещин на межфазной границе обнаружено не было. Промежуточные фазы на границе раздела также не наблюдались. Следует отметить, что в работе [104] промежуточные фазы были обнаружены только после выдержки при температуре  $650\text{ }^{\circ}C$  в течении одного часа и при этом размер включений был менее 1,5 нм.

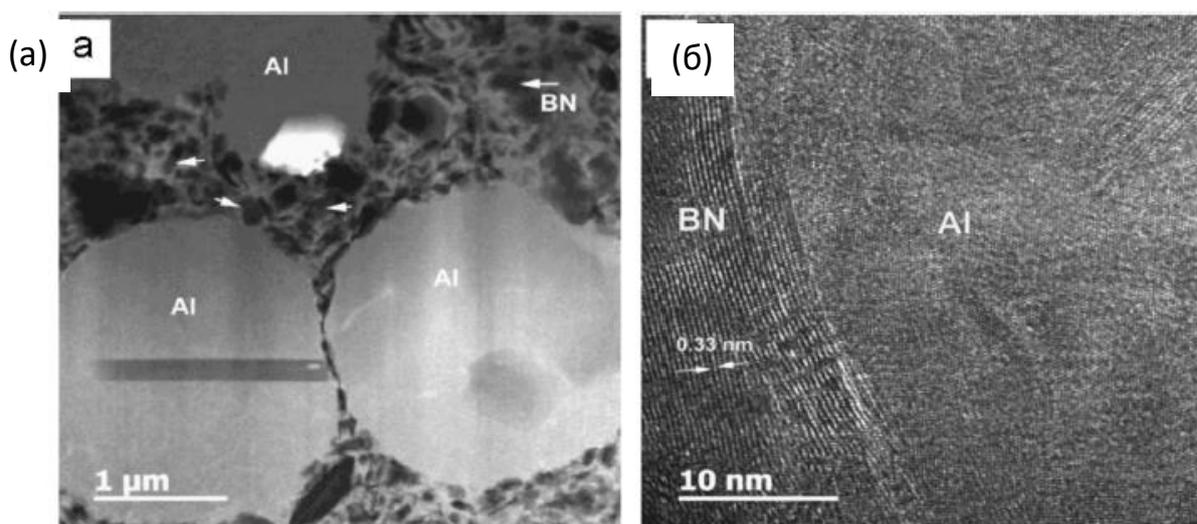


Рисунок 5.11 ПЭМ изображение композиционного материала, спеченного при температуре  $600\text{ }^{\circ}C$  в течении 60 минут. Общий план (а); граница раздела  $BN/Al$  (б).

Для проверки гипотезы об образовании промежуточных фаз был проведен РФА анализ композитов с содержанием 4,5 вес. % упрочняющей фазы. Следы AlN и AlB<sub>2</sub> фаз (рисунок 5.12) удалось обнаружить только в спектре образца после спекания в течении 300 мин.

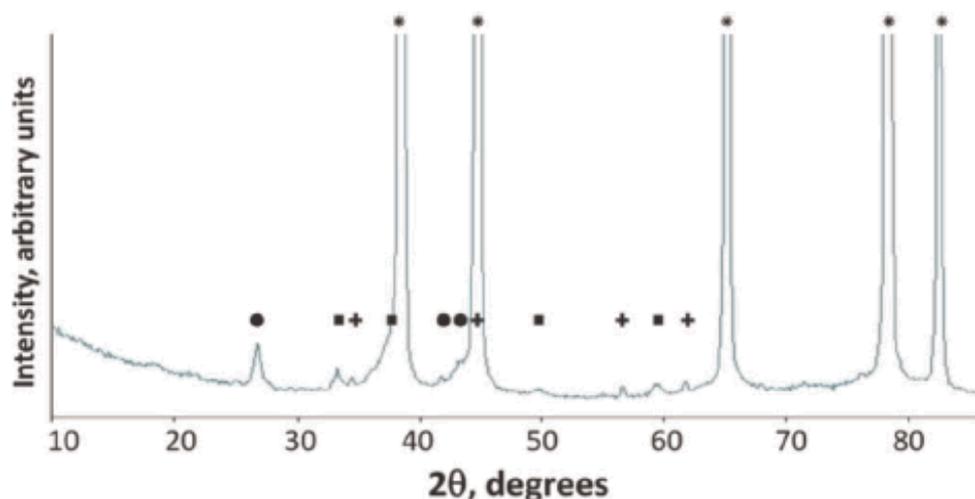


Рисунок 5.12 РФА спектр композиционного материала Al-4.5BN спеченного в течении 60 мин. \*-Al, •-BN, ■-AlN, +AlB<sub>2</sub>.

Данный результат свидетельствуют о том, что образование промежуточных фаз происходит достаточно медленно.

Чтобы пролить свет на механизм деформации и понять причины повышения прочности на растяжение были исследованы изломы образцов после испытаний на растяжение с помощью СЭМ. Микрофотографии изломов образцов с 4,5 вес. % BN наночастиц после спекания при 600 °С в течение 5 и 60 мин показаны на рисунке 5.13.

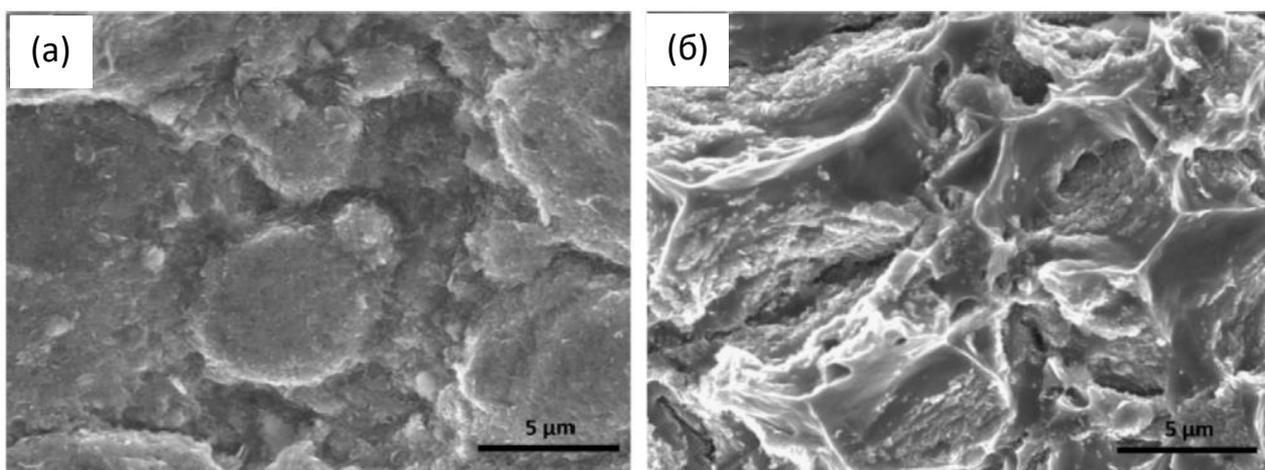


Рисунок 5.13 СЭМ изображения изломов композиционного материала Al-4.5BNHЧ спеченного в течении 5 мин (а) и 60 мин (б).

СЭМ анализ изломов показал, что образец спеченный с выдержкой 5 минут разрушается без признаков пластической деформации. На изломе данного образца можно наблюдать слой наночастиц BN непрореагировавших с Al матрицей. Подобная структура излома свидетельствует о том, что разрушение проходило по BN агломератам, расположенным на границе частиц Al. Для образца со временем выдержки 60 минут на изломе видны следы значительной пластической деформации, выражающиеся в изменение формы зерен на изломе. Поверхность излома при этом была лишь частично покрыта наночастицами, а значит наночастицы были внедрены в Al матрицу и приняли на себя часть нагрузки. Таким образом, анализ излома дополнительно подтвердил, что двухфазный Al-BN слой на поверхности частиц Al работает в качестве упрочняющего каркаса.

Результаты механических испытаний и последующих структурных исследований показывают, что Al-BN слой с равномерно распределенными наночастицами в металлической матрице обладает высокими механическими свойствами и играет роль упрочняющего каркаса внутри композита. Улучшение механических свойств, по сравнению с чистым Al, наблюдалось как при комнатной, так и при повышенных температурах. По результатам выполненных экспериментов были выявлены основные факторы, объясняющие высокие механические свойства полученных композитов: (I) наличие большого количества

наночастиц однородно распределённых в Al матрице и препятствующих движению дислокаций (механизм упрочнения по Оровану) и (II) присутствие большого количества границ раздела Al/BN, которые характеризуются высоким критическим напряжением сдвига [104], что, в свою очередь, препятствует пластической деформации и разрушению образца. Последний фактор подтверждается наблюдаемым значительным ростом прочности и пределов текучести при 300 °С по сравнению с чистым Al. При высокой температуре, зернограничное скольжение играет важную роль в процессе деформации [23]. В случае композиционных материалов Al-BN наночастицы, зернограничное скольжение осложняется из-за высокого критического напряжения сдвига на границе Al/BN [103].

#### **5.4 Механические свойства дисперсионно-упрочненных композиционных материалов на основе Al, упрочненных наночастицами BN, полученных с применением метода механической активации**

Определенным недостатком ДКМ полученных с применением метода ультразвукового смешивания исходных порошков является существенная неоднородность структуры. Кроме слоя с равномерно распределенными наночастицами в металлической матрице в структуре присутствуют крупные исходные зерна Al (рисунок 5.10б). Для существенного увеличения механических свойств желательно получить материал с более однородной структурой.

Для получения композиционного материала с однородным распределением упрочняющей BN фазы в Al матрице было решено применить метод механической активации для получения порошковой смеси. Механическая активация исходных порошков проводилась в высокоэнергетической шаровой мельнице. Данный метод может обеспечить более эффективное разрушение агломератов BNНЧ и повысить однородности распределения наночастиц в Al. Подробно методика смешивания описана в главе 2. Данным методом были получены образцы ДКМ на основе Al со следующим содержанием BNНЧ: 0,5, 1,5, 3, 4,5, 7 и 10 вес. %.

После механической активации порошковая смесь спекалась методом ИПС по методике, описанной выше. Время выдержки при максимальной температуре составило 60 минут для всех образцов. После компактирования были проведены механические испытания образцов по методу одноосного растяжения. Результаты испытаний и характерные кривые напряжение-деформация, полученные при проведении механических испытаний ДКМ представлены на рисунке 5.14а 5.14б.

Видно, что при увеличении концентрации наночастиц BN значительно увеличивается прочность композиционного материала. Максимальную прочность показал образец с содержанием наночастиц BNНЧ – 4,5 вес. %. Прочность для данного образца составила 386 МПа, что на 320% больше чем у чистого Al и на 130% больше, чем у чистого Al после механической активации. Образец с 0.5 вес. % BNНЧ показал существенный рост прочности по сравнению с чистым Al, сохранив при этом свои пластические свойства.

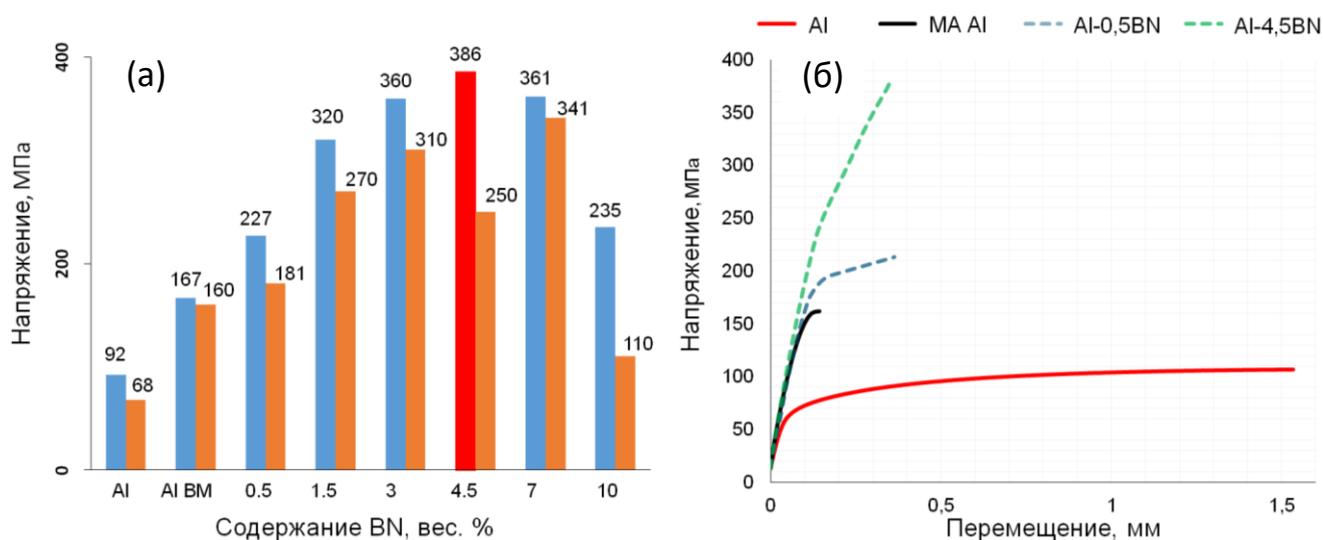


Рисунок 5.14 Результаты испытаний на одноосное растяжение ДКМ Al-BNНЧ полученных с применением метода механической активации (а). ■ – Прочность на растяжение; ■ – предел текучести  $\sigma_{0,2}$ . Характерные кривые напряжение-деформация для образцов Al-BNНЧ, полученных с применением метода механической активации.

Для данных образцов ДКМ также была измерена твердость по методу Виккерса. Результаты измерений представлены на рисунке 5.15. Как видно, с ростом концентрации твердость материала также значительно возрастала. Для образца с содержанием BN-нанопазы 10%, рост твердости по отношению к чистому Al составил 380 %.

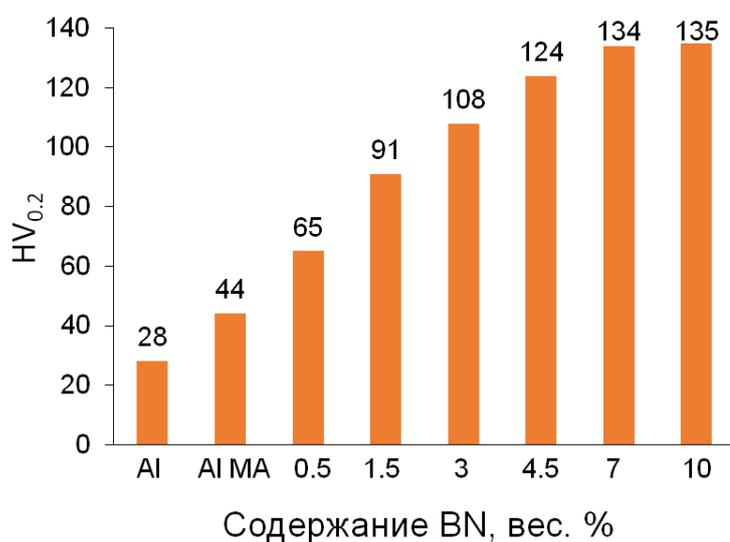


Рисунок 5.15 Гистограмма твердости композитов Al-BNНЧ, полученных с применением метода механической активации.

Также образцы полученных ДКМ были испытаны на одноосное растяжение при температуре 500 °С. Прочность при повышенной температуре является особенно важной характеристикой конструкционных материалов, существенно расширяющей их применение. Результаты испытаний на растяжение при повышенной температуре представлены на рисунке 5.16.

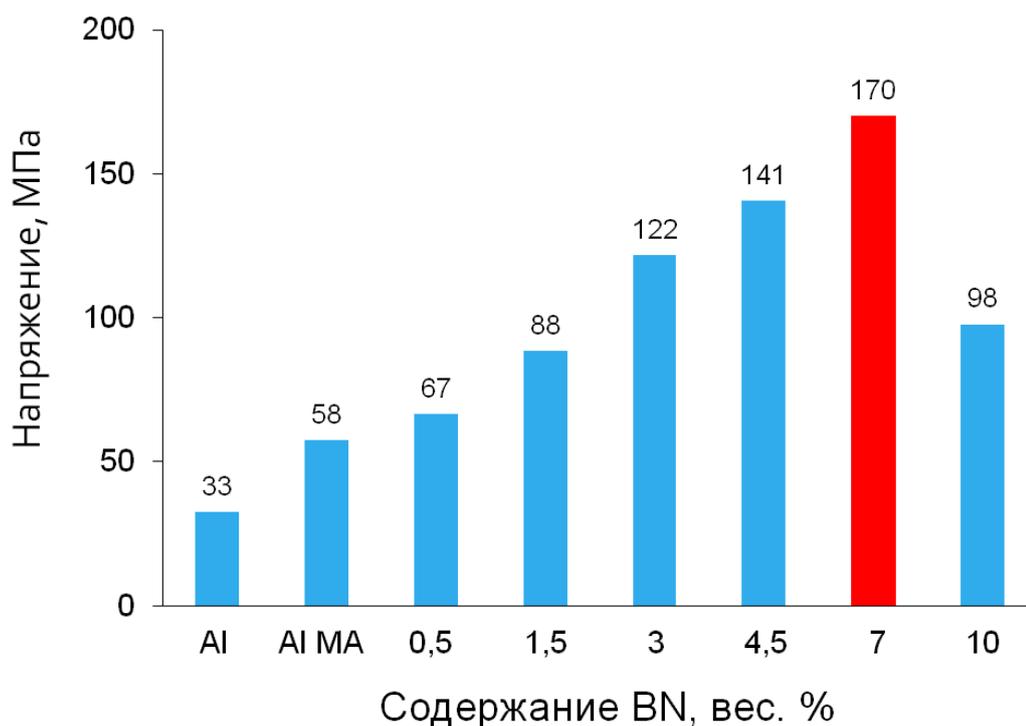


Рисунок 5.16 Гистограмма предела прочности на растяжение при 500 °С для композитов Al-BNНЧ, полученных с применением метода механической активации.

Максимальную прочность при 500° С продемонстрировал образец с содержанием 7 вес. % BNНЧ. Прочность составила 170 МПа, что 415% выше чем прочность чистого Al, испытанного при тех же условиях.

Столь значительное увеличение механических свойств для полученных композитов можно связать с тем, что в результате обработки смеси исходных компонентов в шаровой мельнице было достигнуто однородное распределение наночастиц BN в Al матрице. Благодаря однородному распределению нанофазы, образовалось большое количество границ раздела BN-Al, что способствует упрочнению композиционного материала. Также механическая активация может инициировать реакцию между Al и BN с образованием борида и нитрида Al. Наличие данных керамических соединений в металлической матрице может оказать дополнительный положительный эффект на механические свойства полученных композитов.

## **5.5 Структура дисперсионно-упрочненных композиционных материалов на основе Al, упрочненного наночастицами BN, полученных с применением метода механической активации**

Повышение прочности ДКМ полученных с применением метода механической активации в высокоэнергетической шаровой мельнице может быть связано не только с однородным распределением наночастиц в металлической матрице. Известно, что на границах раздела фаз Al и BN может происходить химическая реакция с образованием  $AlB_2$  и  $AlN$ , что может способствовать повышению адгезии между матрицей и нанофазой. Также частицы  $AlB_2$  и  $AlN$  могут служить упрочняющей добавкой и их присутствие может положительно сказываться на механических свойствах композиционного материала. Для того, чтобы прояснить механизм упрочнения данного материала были проведены исследования морфологии, кристаллической структуры и элементного состава порошковых смесей после механической активации, и спеченных композитов.

Порошковые смеси после механической активации представляли собой крупные агломераты со средним размером 200-300 мкм. Микрофотографии данных агломератов представлены на рисунке 5.17а. Анализ элементного состава данных агломератов подтвердил наличие в них фазы BN (вставка на рисунке 5.17а). СЭМ исследование поперечного сечения единичной гранулы порошковой смеси подтвердило, что данные гранулы состоят из двух фаз – BNНЧ равномерно распределенные в Al матрице (рисунок 5.17б).

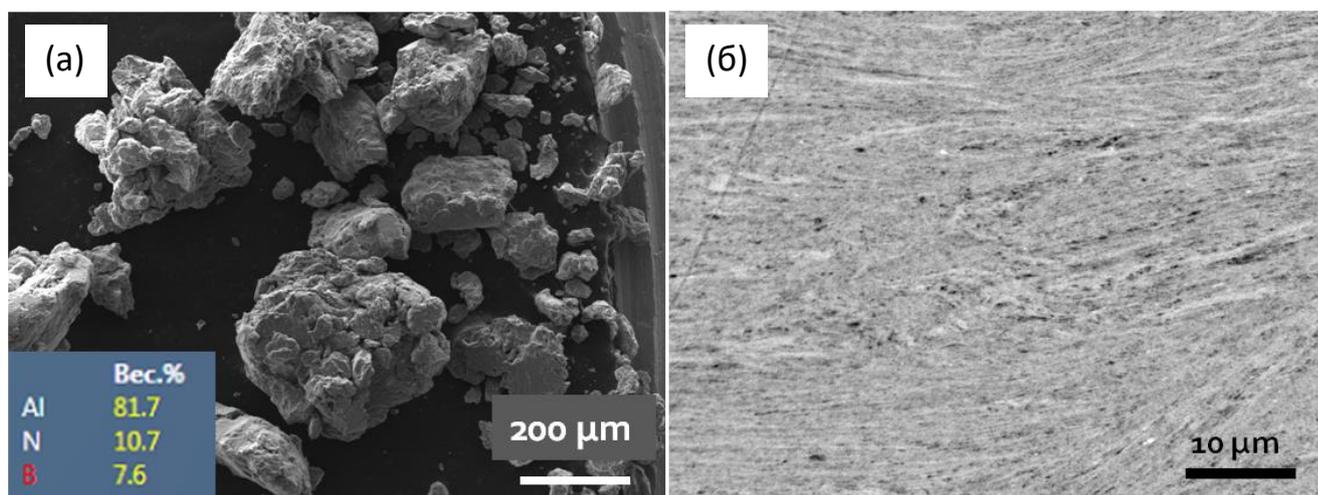


Рисунок 5.17 СЭМ микрофотография порошковой смеси Al-4,5BNНЧ (а). На вставке приведены результаты ЭДС анализа полученных агломератов; СЭМ изображение поперечного сечения единичного агломерата, полученное в режиме обратно отраженных электронов (б).

Для того, чтобы проверить возможность протекания реакции между Al и BN в процессе механической активации порошковая смесь исследовалась методами РФА и КР-спектроскопии. Перед проведением РФА анализа порошковая смесь травилась в 30% растворе HCl для того, чтобы исключить появление интенсивных пиков от Al. Результаты РФА анализа приведены на рисунке 5.18а. Согласно полученным результатам, в образце присутствовали *h*-BN и AlCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O (продукт реакции Al и HCl). Однако, с применением значительно более чувствительного метода КР-спектроскопии удалось также найти следы AlB<sub>2</sub> в порошковой смеси после механической активации (рисунок 5.18б). Таким образом, экспериментально было доказано, что механическая активация исходных порошков промотирует реакцию между Al и BN, а следы продуктов данной реакции присутствуют даже в исходной (непечённой) порошковой смеси.

Для того, чтобы определить возможность дальнейшего протекания реакции между BNНЧ и металлической матрицей с образованием борида и нитрида Al в процессе ИПС, был проведен ДСК анализ порошковой смеси. В результате проведенного анализа было установлено, что в интервале температур 475-575 °С

происходит экзотермическая реакция (рисунок 5.19), что хорошо согласуется с известными литературными данными о реакции [104]:

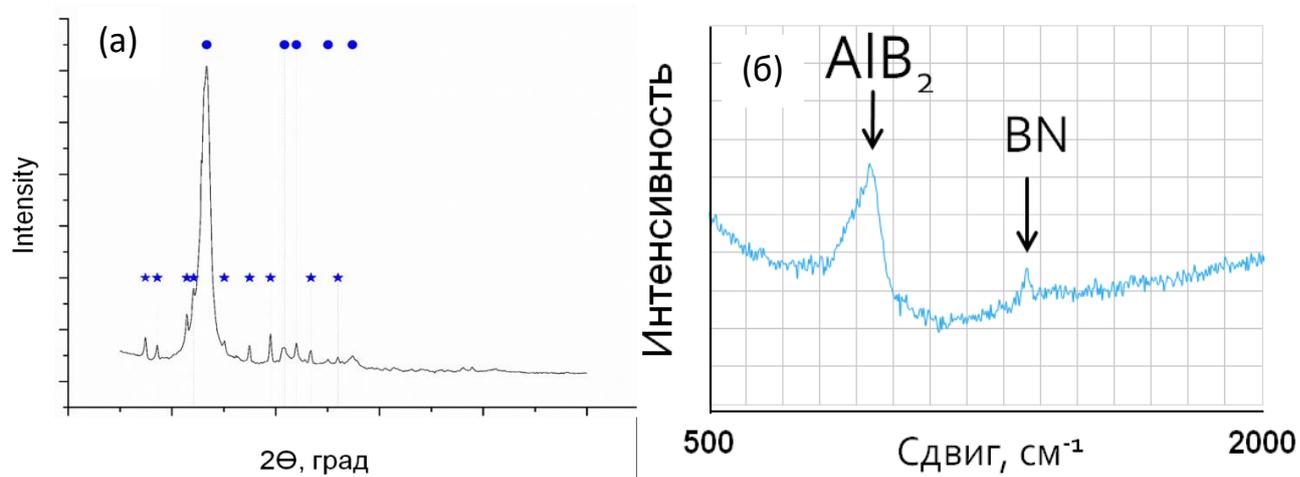
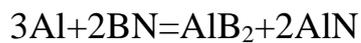


Рисунок 5.18 РФА спектр полученной на порошковой смеси Al-4,5BNНЧ после травления в HCl микрофотография порошковой смеси Al-4,5BNНЧ (а) (● – h-BN; ★ – AlCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O); КР-спектр порошковой смеси Al-4,5BNНЧ (б).

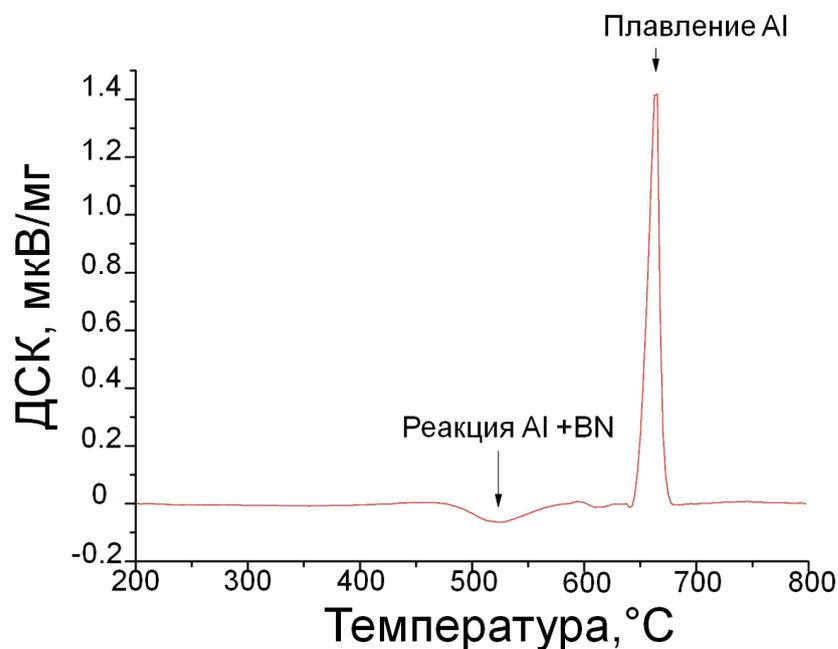


Рисунок 5.19 Результаты ДСК анализа порошковой смеси Al-4,5BNНЧ.

На основании ДСК анализа можно сделать вывод, что для порошковой смеси после механической активации, в процессе ИПС будет происходить реакция с образованием промежуточных фаз ( $AlB_2$ ,  $AlN$ ).

Чтобы определить морфологию, и распределение упрочняющих включений в Al матрице было проведено СЭМ исследование образцов спеченных композитов. Характерное изображение микроструктуры и результаты ЭДС анализа композиционного материала Al-4,5BN, полученного методом ИПС с применением механической активации представлено на рисунке 5.20

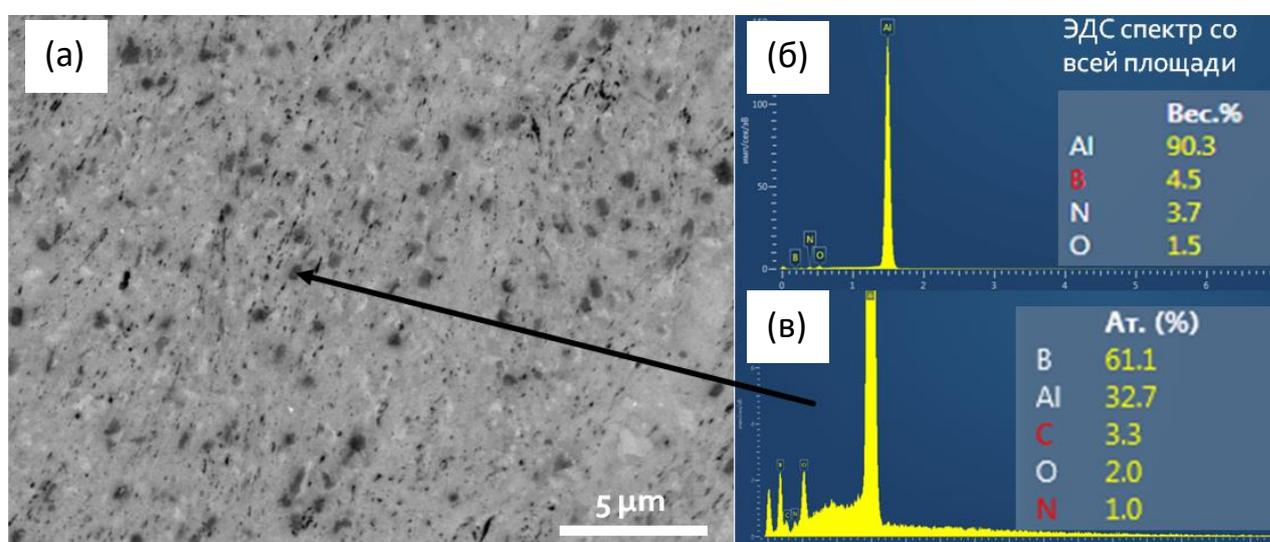


Рисунок 5.20 Микроструктура композита Al-4,5BNНЧ, полученного методом ИПС и размола в высокоэнергетической мельнице (а); ЭДС спектр, полученный со всей площади микрофотографии (б); ЭДС спектр темного включения, отмеченного стрелкой (в).

Анализ микроструктуры полученных композитов показал, что в Al матрице однородно распределены керамические включения с характерными размерами 50-500 нм (темные включения). В результате анализа СЭМ изображений всех полученных данным методом композитов можно сделать вывод о том, что при применении метода механической активации для подготовки порошковых смесей удалось избежать агломерирования керамических включений. ЭДС спектр, полученный со всей площади микрофотографии (рисунок 5.20б), подтвердил,

наличие В и N. Отметим, что небольшое количество О может быть связано с наличием оксидной пленкой на поверхности Al частиц, использованных в качестве исходного материала. Методом ЭДС можно также определить состав относительно крупной частицы, размером не менее 500 нм. Так, спектр частицы, представленной на рисунке 5.20в, соответствует бориду Al – AlB<sub>2</sub>. В структуре композита присутствуют также и включения с меньшим размером, однако определить их состав данным методом не представляется возможным.

Для определения фазового состава композитов был проведен РФА анализ. РФА спектр образца Al-4,5BNНЧ представлен на рисунке 5.21

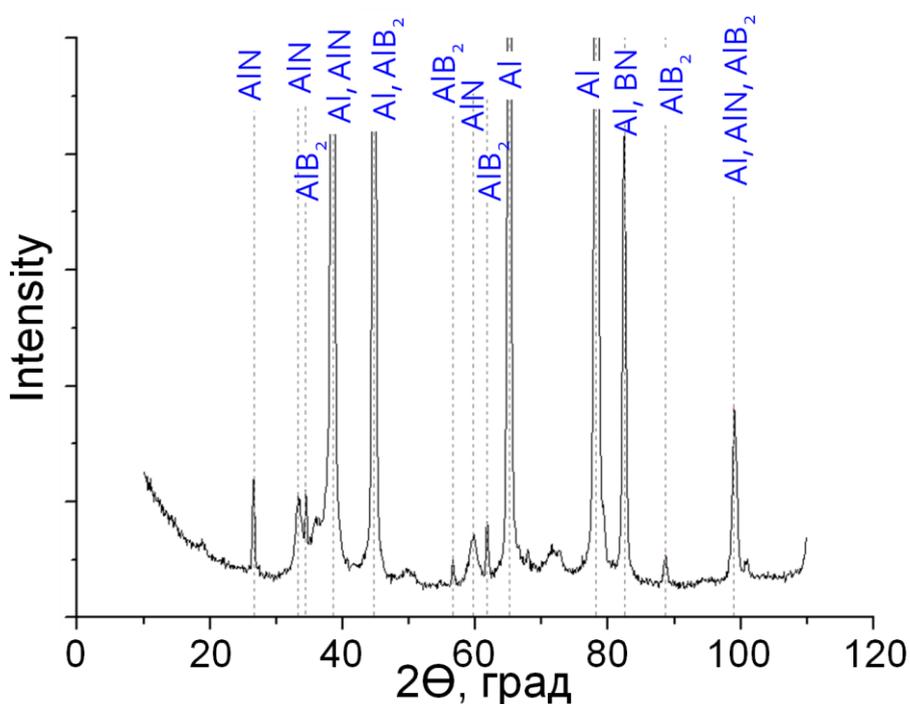


Рисунок 5.21 РФА спектр полученной на порошковой смеси Al-4,5BNНЧ после травления в HCl микрофотография порошковой смеси Al-4,5BNНЧ

РФА анализ подтвердил наличие в образце следующих фаз: Al, BN, AlB<sub>2</sub>, AlN.

Для того, чтобы определить морфологию и характер распределения всех фаз, в том числе и с размером менее 100 нм, было проведено ПЭМ исследование образца Al-4,5BNНЧ.

Результаты проведенного ПЭМ анализа приведены на рисунке 5.22. На рисунке 5.22а представлена микрофотография, полученная в режиме темнопольной сканирующей ПЭМ (ТП-СПЭМ). На данной микрофотографии более темный контраст соответствует фазе с меньшим средним атомным номером.

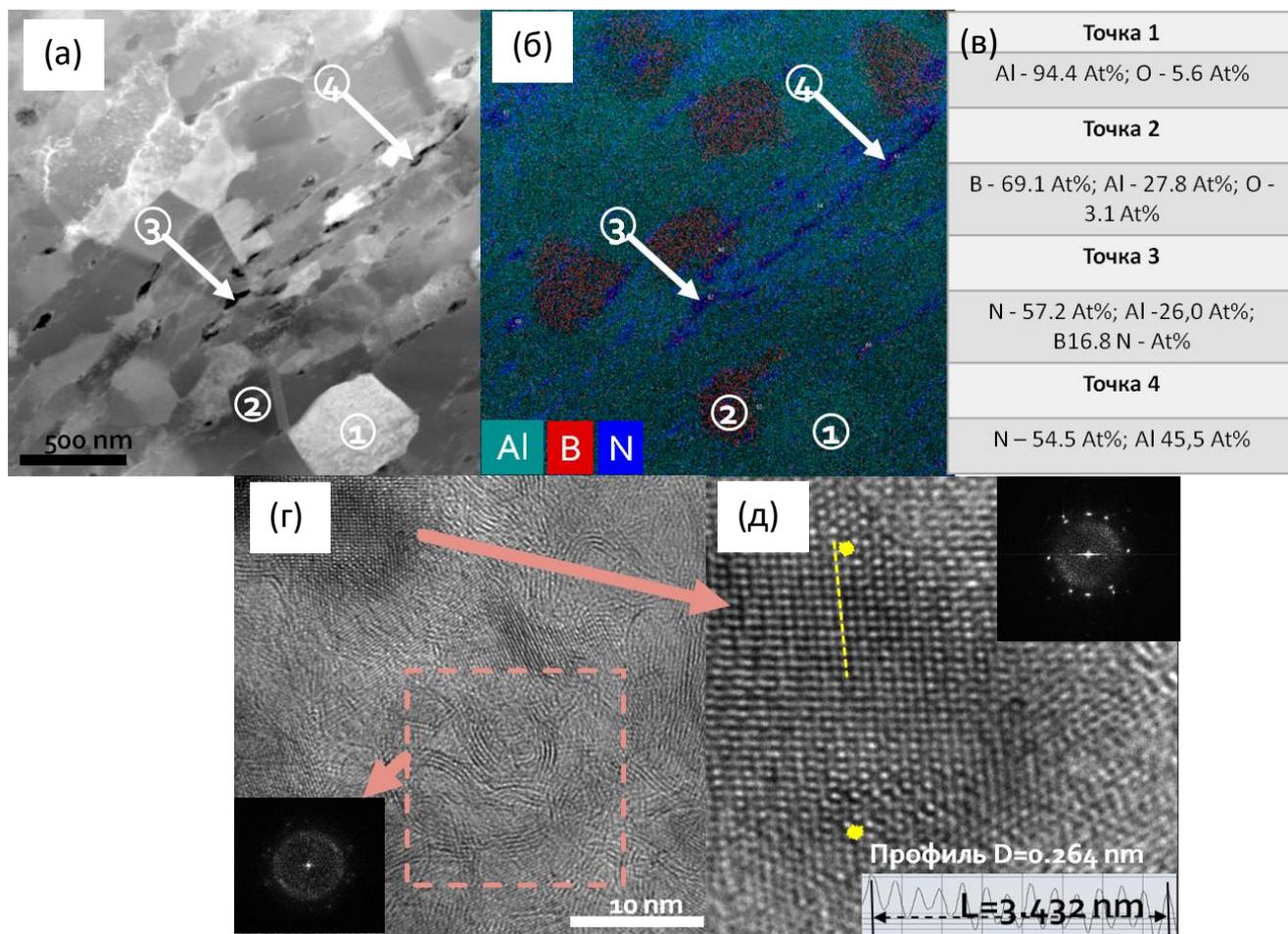


Рисунок 5.22 ТП-СПЭМ микрофотография композита Al-4,5% VNHC (а); ЭДС карта распределения элементов (б); Результаты точечного ЭДС анализа (в); ВР-ПЭМ микрофотография VN включения (г); ВР-ПЭМ микрофотография AlN включения.

В результате ПЭМ анализа, совмещенного с ЭДС было установлено, что в образе присутствуют следующие структурные составляющие: зерна Al со средним размером 500 нм (точка 1 на рисунке 5.22), включения  $AlB_2$  с размером 200-500 нм (точка 2 на рисунке 5.22), а и также включения с размером 100 нм и менее

нанометров состоящие из BN и AlN (точка 3 на рисунке 5.22). ВР-ПЭМ микрофотография участка нитрида бора представлена на рисунке 5.22г. Данное включение состоит из BN турбостратной структуры на границе которого находятся частицы AlN с размером ~10-20 нм. ВР-ПЭМ изображение AlN включения представлено на рисунке 5.22д. Межплоскостное расстояние для данной частицы соответствует 0,264, что хорошо согласуется с межплоскостным расстоянием (100) для AlN.

Отметим, что равномерное распределение в Al матрице керамических частиц с разными размерами и структурой приводит к существенному росту механических свойств.

## **5.6 Механические свойства дисперсионно-упрочненных композиционных материалов на основе сплава Д18, упрочненного наночастицами BN**

Прочность композиционного материала Al-4,5BNНЧ составила 386 МПа, что сравнимо со значениями прочности используемых на данный момент ДКМ на основе Al, например, у распространённого ДКМ, упрочненного дисперсными частицами Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (САП-3) с прочностью 375 МПа. Для дальнейшего повышения прочности было решено синтезировать композиционный материал на основе Al сплава Д18 (Al + 0,5% Mg +2,5% Cu).

Сплав Д18 армировался BNНЧ с содержанием 4,5 вес.%. Порошковая смесь для данного ДКМ была получена методом механической активации. После чего материал спекался методом ИПС по описанной ранее технологии.

Результаты испытаний на одноосное растяжение при комнатной температуре и при 500° С представлены на рисунке 5.23. Для композита на основе сплава Д18 прочность достигла 417 МПа. Прочность сплава без добавления наночастиц BN составляет 340 МПа, таким образом, добавление упрочняющей фазы обеспечивает прирост прочности на 20%. Прочность композита на основе сплава Д18 оказалась больше прочность композита на основе чистого Al на 20%.

Важной эксплуатационной характеристикой композиционных материалов на основе Al является их прочность при повышенных температурах. Основными областями применения данных материалов являются авиационная и автомобильная промышленность, где эксплуатационные температуры могут достигать 400-500° С. Критически важным является требование сохранять высокие механические свойства при таких температурах.

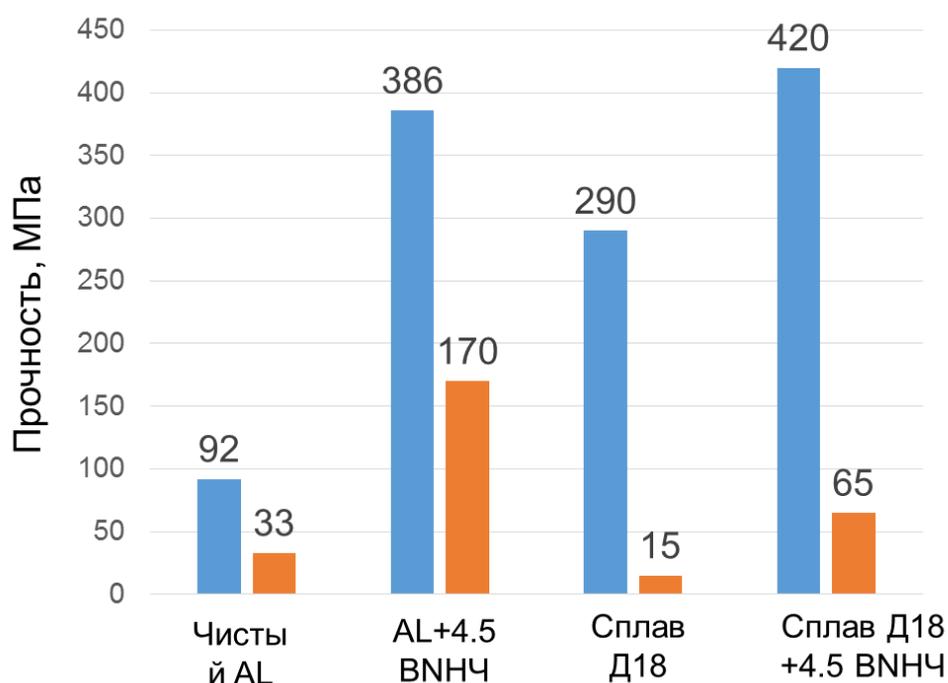


Рисунок 5.23 Гистограмма пределов прочности на растяжение при комнатной температуре (■) и при 500 °С (■) для чистого Al, ДКМ Al-4,5BNiC, сплава D18 и ДКМ D18-4,5BNiC.

Было проведено сравнение механических свойств композитов на основе чистого Al и сплава D18, с содержанием наночастиц BNiC 4,5 масс. % при температуре 500 °С. Прочность композита на основе Al при температуре 500° С составляет 187 МПа, а прочность ДКМ D18-4,5BNiC оказалась существенно меньше и составила 45 МПа. Столь низкая прочность может быть объяснена снижением температуры плавления для этого типа сплава в сравнении с чистым Al,

так как испытания на растяжение проходили при температуре близкой к температуре плавления сплава.

*Выводы по главе:*

Таким образом, методом ИПС были получены композиционные материалы на основе чистого Al и Al сплава Д18, армированных BNНЧ с концентрацией 0.5 – 10 вес. %. Порошковые смеси готовились методами УЗ смешивания и совместного размола порошков в высокоэнергетической мельнице. Структурные исследования показали, что в случае УЗ смешивания для композитов характерна неоднородность структуры. Применение метода механической активации в высокоэнергетической шаровой мельнице позволило получить однородную структуру композитов.

Было показано, что после механической активации и ИПС спекания в ДКМ происходит образования фаз  $AlB_2$  и  $AlN$ , а также сохраняется BN с турбостратной структурой. Однородное распределение данных фаз в Al матрице обеспечивает рост механических свойств.

Прочность ДКМ Al-4,5BNНЧ составила 386 МПа, ДКМ Д-18-4,5BNНЧ – 420 МПа. Прочность данных композитов при температуре 500° С составила 187 МПа и 45 МПа соответственно. Таким образом можно сделать вывод о том, что полученные композиционные материалы обладает высокими механическими свойствами, и могут рассматриваться как альтернатива известным на данный момент ДКМ на основе Al.

## ОБЩИЕ ВЫВОДЫ ПО РАБОТЕ

1. Установлено, что оксиды Li, Na, K, Ca, Sr, Ba являются катализаторами для роста BN наноструктур в процессе их химического синтеза из газовой фазы. Показано, что при использовании оксидов, Ca, Sr и Ba продукты реакции содержали бораты соответствующих металлов, а в случае использования оксидов Li, Na, K продукты реакции содержали чистый BN.
2. Установлено, что рост нанотрубок BN в процессе химического синтеза из газовой фазы, при использовании Li содержащих соединений в качестве катализаторов, происходит в узком интервале температур 1280-1320° С.
3. Предложена эмпирическая модель зарождения и роста нанотрубок BN, согласно которой рост нанофазы происходит из расплава бората Li, образованного *in situ* на стадии нагрева.
4. Предложена эмпирическая модель роста наноструктур BN, в основе которой лежит прямая реакция бората Li с аммиаком. Установлены температурные интервалы синтеза наноструктур различной морфологии: 1100-1200° С графеноподобные листы, 1250-1300° С нанотрубки, 1300-1350° С наночастицы.
5. Методом спиннингования из расплава были получены композиционные ленты на основе Al, упрочненные нанотрубками BN, с прочностью при комнатной температуре на 300% выше, чем у чистого Al. Исследование структуры полученных композиционных лент методом просвечивающей электронной микроскопии показало, что нанотрубки выполняют роль армирующего каркаса, принимающего на себя часть нагрузки при деформации.
7. Методом искрового плазменного спекания были получены массивные образцы композиционных материалов на основе алюминия, упрочненного наночастицами BN. Показано, что максимальное упрочнение достигается при концентрации наночастиц 4.5 масс. %, при котором увеличение прочности по сравнению с чистым Al составило 150 % при комнатной и 190% при температуре 300° С. Методами сканирующей и просвечивающей микроскопии показано, что увеличение прочностных характеристик композита связано с образованием по

границам Al зерен двухфазной наноструктуры Al/BN, выполняющей роль упрочняющего каркаса.

9. Использование метода механической активации на стадии подготовки порошковых смесей Al/BN позволило получить композиционные материалы на основе Al и сплава Д18 (Al + 0,5% Mg + 2,5% Cu) соответственно с прочностью 386 и 420 МПа. Прочность указанных материалов при температуре 500° С соответственно составила 187 и 45 МПа. Методами сканирующей и просвечивающей микроскопии показано, что после механической активации и ИПС спекания в ДКМ происходит образования фаз  $AlB_2$  и AlN, а также сохраняется BN с турбостратной структурой. Однородное распределение данных фаз в Al матрице обеспечивает рост механических свойств.

## СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Рыжонков Д. И., Лёвина В. В., Дзидзигури Э. Л. Наноматериалы.- М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2012.- 365с.
2. Гусев А.И. Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии.- М: Физматлит, 2005.- 416с.
3. Salvetat J.P., Bonard J.M., Thomson N.H., Kulik A.J., Forro L., Benoit W., Zuppiroli L. Mechanical properties of carbon nanotubes // Applied Physics A.- 1999.- V.69.- Issue 3.- P. 255-260.
4. Konstantatos G., Howard I., Fischer A., Hoogland S., Clifford J., Klem E., Levina L., Sargent E.H. Ultrasensitive solution-cast quantum dot photodetectors // Nature.- 2006.- V.442.- Issue 7099.- P.180-183.
5. Bera D., Qian L., Tseng T.K., Holloway P.H. Quantum dots and their multimodal applications: a review // Materials.- 2010.- V 3.- Issue 4.- P.2260-2345.
6. Dai J., Bruening M.L. Catalytic nanoparticles formed by reduction of metal ions in multilayered polyelectrolyte films // Nano Letters.- 2002.- V.2.- Issue 5.- P.497-501.
7. Li Y., Liu J., Wang Y., Wang Z.L. Preparation of monodispersed Fe-Mo nanoparticles as the catalyst for CVD synthesis of carbon nanotubes // Chemistry of Materials.- 2001.- V.13.- Issue 3, P.1008-1014.
8. Allen M.J, Tung V.C., Kaner R.B. Honeycomb carbon: a review of graphene // Chemical reviews.- 2009.- V.110.- Issue 1, P.132-145.
9. Golberg D., Bando Y., Tang C.C., Zhi C.Y. Boron nitride nanotubes // Advanced Materials.- 2007.- V.19.- Issue 18, P.2413-2432.
10. Golberg D., Bando Y., Huang Y., Terao T., Mitome M., Tang C., Zhi C. Boron nitride nanotubes and nanosheets // Acs Nano.- 2010.- V.4.- Issue 6.- P.2979-2993.
11. Андриевский Р.А., Рагуля А.В. Наноструктурные материалы.- М.: Академия, 2005.- 192 с.

12. Losurdo M., Giangregorio M.M., Capezzuto P., Bruno G. Graphene CVD growth on copper and nickel: role of hydrogen in kinetics and structure // *Physical Chemistry Chemical Physics*.- 2011.- V.13.- Issue 46, P.20836-20843.
13. Chung Y.H., Jou S. Carbon nanotubes from catalytic pyrolysis of polypropylene // *Materials chemistry and physics*.- 2005.- V.92.- Issue 1, P. 256-259.
14. Kelly P.J., Arnell R.D. Magnetron sputtering: a review of recent developments and applications // *Vacuum*.- 2000.- V.56.- Issue 3.- P.159-172.
15. Zhi C., Bando Y., Tan C., Golberg D. Effective precursor for high yield synthesis of pure BN nanotubes // *Solid state communications*.- 2005.- V.135(1), pp.67-70.
16. Huang Y., Lin J., Tang C., Bando Y., Zhi C., Zhai T., Dierre B., Sekiguchi T., Golberg D. Bulk synthesis, growth mechanism and properties of highly pure ultrafine boron nitride nanotubes with diameters of sub-10 nm // *Nanotechnology*.- 2011.- V.22.- Issue 14.- P.145602.
17. Андриевский Р.А., Глезер А.М. Прочность наноструктур // *Успехи физических наук*.- 2009.- №4.- С. 337-358
18. Wei X., Wang M.S., Bando Y., Golberg D. Tensile tests on individual multi-walled boron nitride nanotubes // *Advanced Materials*.- 2010.- V.22.- Issue 43.- P.4895-4899.
19. Lee C., Wei X., Kysar J.W., Hone J. Measurement of the elastic properties and intrinsic strength of monolayer graphene // *Science*.- 2008.- V.321.- Issue 5887.- P.385-388.
20. Gryaznov V.G., Polonsky I.A., Romanov A.E., Trusov L.I. Size effects of dislocation stability in nanocrystals // *Physical Review B*.- 1991.- V. 44.- Issue 1.- P. 42.
21. Cordero N.M., Forest S., Busso E.P., Berbenni S., Cherkaoui M. Grain size effects on plastic strain and dislocation density tensor fields in metal polycrystals // *Computational Materials Science*.- 2012.- V.52.- Issue 1.- P. 7-13.
22. Jiang B., Zhang S. The effects of strain rate and grain size on nanocrystalline materials: A theoretical prediction // *Materials & Design*.- 2015.- V.87.- P.49-52.

23. Meyers M.A., Mishra A., Benson D.J. Mechanical properties of nanocrystalline materials // *Progress in Materials Science*.- 2006.- V.51.- Issue 4.- P.427-556.
24. Roland W., Herth S., Brossmann U. Diffusion in nanocrystalline metals and alloys – a status report // *Advanced Engineering Materials*.- 2003.- V.5.- Issue 5.- P. 365-372.
25. Wang Z.B., Tao N.R., Tong W.P., Lu J., Lu K., Diffusion of chromium in nanocrystalline iron produced by means of surface mechanical attrition treatment // *Acta Materialia*.- 2003.- V.51.- Issue 14.- P. 4319-4329.
26. Srinivasan D., Chattopadhyay K. Metastable phase evolution and hardness of nanocrystalline Al–Si–Zr alloys // *Materials Science and Engineering: A*.- 2001.- V. 304.- P. 534-539.
27. Rupp J., Birringer R. Enhanced specific-heat-capacity ( $c_p$ ) measurements (150–300 K) of nanometer-sized crystalline materials // *Physical Review B*.- 1987.- V.36.- Issue 15.- P. 7888.
28. Kuru Y., Wohlschlägel M., Welzel U., Mittemeijer E.J. Crystallite size dependence of the coefficient of thermal expansion of metals // *Applied physics letters*.- 2007.- V. 90.- Issue 24, P.243113.
29. Suzuki K., Makino A., Inoue A., Masumoto T., Soft magnetic properties of nanocrystalline bcc Fe-Zr-B and Fe-M-B-Cu (M= transition metal) alloys with high saturation magnetization // *Journal of Applied Physics*.- 1991.- V.70.- Issue 10.- P. 6232-6237.
30. Андриевский Р.А. Наноструктуры в экстремальных условиях // *Успехи физических наук*.- 2014.- №184.- С. 1017-1032.
31. Pande C.S., Cooper K.P. Nanomechanics of Hall–Petch relationship in nanocrystalline materials // *Progress in Materials Science*.- 2009.- V. 54.- Issue 6.- P. 689-706.
32. Vo N.Q., Schäfer J., Averbach R.S., Albe K., Ashkenazy Y., Bellon P. Reaching theoretical strengths in nanocrystalline Cu by grain boundary doping // *Scripta Materialia*.- 2011.- V.65.- Issue.-8, P.660-663.

33. Gianola D.S., Mendis B.G., Cheng X.M., Hemker K.J., Grain-size stabilization by impurities and effect on stress-coupled grain growth in nanocrystalline Al thin films // *Materials Science and Engineering: A.*- 2008.- V.483.- P.637-640.
34. Валиев Р.З., Александров И.В. Объемные наноструктурные металлические материалы. Получение, структура и свойства / М.: Академкнига, 2007.- 398 с.
35. Gonsalves K.E., Xiao T.D., Chow G.M., Law C.C., Synthesis and processing of nanostructured M50 type steel // *Nanostructured materials.*- 1994.- V.4.- Issue 2.- P. 139-147.
36. Cain M. Morrell R., Nanostructured ceramics: a review of their potential // *Applied organometallic chemistry.*- 2001.- V.15.- Issue 5.- P.321-330.
37. Youssef K.M., Wang Y.B., Liao X.Z., Mathaudhu S.N., Kecskés L.J., Zhu Y.T., Koch C.C., High hardness in a nanocrystalline Mg 97 Y 2 Zn 1 alloy// *Materials Science and Engineering: A.*- 2011.- V528, P. 7494-7499.
38. Zhao K.Y., Li C.J., Tao J.M., Ng D.H., Zhu X.K. The synthesis, microstructure, hardness and thermal properties of bulk nanocrystalline Al produced by in situ consolidation with low-energy ball milling // *Journal of Alloys and Compounds.*- 2010.- V.504.- P. 306-310.
39. Gleiter H. Nanostructured materials: basic concepts and microstructure // *Acta materialia.*- 2000.- V.48.- Issue 1.- P 1-29.
40. Mayo M.J. Processing of nanocrystalline ceramics from ultrafine particles // *International materials reviews.*- 1996.- V.41.- Issue 3.- P. 85-115.
41. Chaim R., Levin M., Shlayer A., Estournès C. Sintering and densification of nanocrystalline ceramic oxide powders: a review // *Advances in Applied Ceramics.*- 2008.- V.107.- Issue 3.- P. 159-169.
42. Venugopal T.P. K., Rao K.P., Murty B.S. Synthesis of copper–alumina nanocomposite by reactive milling // *Materials Science and Engineering: A.*- 2005.- V.393.- P. 382-386
43. Kudashov D.V., Baum H., Martin U., Heilmaier M., Oettel H., Microstructure and room temperature hardening of ultra-fine-grained oxide-dispersion strengthened

- copper prepared by cryomilling // *Materials Science and Engineering: A.*- 2004.- V.387.- P. 768-771.
44. Nachum S., Fleck N.A., Ashby M.F., Colella A., Matteazzi P., The microstructural basis for the mechanical properties and electrical resistivity of nanocrystalline Cu–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> // *Materials Science and Engineering: A.*- 2010.- V.527.- Issue 20.- P. 5065-5071.
  45. Ďurišínová K., Ďurišín J., Orolínová M., Ďurišín M., Szabó J., Effect of mechanical milling on nanocrystalline grain stability and properties of Cu–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> composite prepared by thermo-chemical technique and hot extrusion // *Journal of Alloys and Compounds.*- 2015.- V.618.- P. 204-209.
  46. Goujon C., Goeuriot P. Influence of the content of ceramic phase on the precipitation hardening of Al alloy 7000/AlN nanocomposites // *Materials Science and Engineering: A.*- 2003.- V.356.- P. 399-404.
  47. Ferguson J.B., Aguirre I., Lopez H., Schultz B.F., Cho K., Rohatgi P.K. Tensile properties of reactive stir-mixed and squeeze cast Al/CuO np-based metal matrix nanocomposites.- *Materials Science and Engineering: A.*- 2014.- V.611.- P. 326-332.
  48. Koziol K., Vilatela J., Moisala A., Motta M., Cunniff P., Sennett M., Windle A., High-performance carbon nanotube fiber // *Science.*- 2007.- V.318.- Issue 5858.- P. 1892-1895.
  49. Miracle D.B. Metal matrix composites—from science to technological significance // *Composites science and technology.*- 2005.- V.65.- Issue 15.- P. 2526-2540.
  50. Гопиенко В.Г., Смагоринский М.Е. Спеченные материалы из алюминиевых порошков.- М.: Металлургия, 1993.- 320с.
  51. Шульга А.В. Композиты. Часть 1. Основы материаловедения композиционных материалов.- М.: НИЯУ МИФИ, 2013.- 96с.
  52. Соколовская Е. Н., Гузей П. С. Физикохимия композиционных материалов.- М.: Изд-во Московского ун-та, 1978.- 255с.
  53. Шатт В. Порошковая металлургия. Спеченные и композиционные материалы.- М.: Металлургия, 1983.- 520с.

54. Новиков И.И. Дефекты кристаллического строения металлов.- М.: Металлургия, 1983.- 232с.
55. Бернштейн М.Л., Займовский М.А. Механические свойства металлов.- М.: Металлургия, 1979.- 496с.
56. Арзамасов Б.Н., Сидорин И.И. Материаловедение.- М.: Машиностроение, 1986.- 384 с.
57. Tjong S.C., Novel nanoparticle-reinforced metal matrix composites with enhanced mechanical properties // *Advanced Engineering Materials*.- 2007.- V.9.- Issue 8.- P.639-652.
58. Tu J.P., Wang N.Y., Yang Y.Z., Qi W.X., Liu F., Zhang X.B., Lu H.M., Liu M.S. Preparation and properties of TiB<sub>2</sub> nanoparticle reinforced copper matrix composites by in situ processing // *Materials Letters*.- 2002.- V.52.- Issue 6, P. 448-452.
59. Bozic D., Stasic J., Dimcic B., Vilotijevic M., Rajkovic V. Multiple strengthening mechanisms in nanoparticle-reinforced copper matrix composites // *Bulletin of Materials Science*.- 2011.- V.34.- Issue 2.- P. 217-226.
60. Yang Y., Lan J., Li X. Study on bulk aluminum matrix nano-composite fabricated by ultrasonic dispersion of nano-sized SiC particles in molten aluminum alloy // *Materials Science and Engineering: A*.- 2004.- V.380.- Issue 1.- P. 378-383.
61. Mazahery A., Abdizadeh H., Baharvandi H.R., Development of high-performance A356/nano-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> composites // *Materials Science and Engineering: A*.- 2009.- V.518.- Issue 1.- P.61-64.
62. Casati R., Vedani M. Metal matrix composites reinforced by nano-particles—a review // *Metals*.- 2014.- V.4.- Issue 1.- P. 65-83.
63. Gibson R.F. A review of recent research on mechanics of multifunctional composite materials and structures // *Composite structures*.- 2010.- V.92.- Issue 12.- P. 2793-2810.
64. Sanaty-Zadeh A. Comparison between current models for the strength of particulate-reinforced metal matrix nanocomposites with emphasis on

- consideration of Hall–Petch effect // *Materials Science and Engineering: A*.- 2012.- 531.- P. 112-118.
65. Iijima S. Helical microtubules of graphitic carbon // *Nature*.- 1991.- V.354.- Issue 6348.- P. 56-58.
  66. Yu M.F., Lourie O., Dyer M.J., Moloni K., Kelly T.F., Ruoff R.S. Strength and breaking mechanism of multiwalled carbon nanotubes under tensile load // *Science*.- 2000.- V.287.- Issue 5453.- P. 637-640.
  67. Bakshi S.R., Lahiri D., Agarwal A. Carbon nanotube reinforced metal matrix composites-a review // *International Materials Reviews*.- 2010.- V.55.- Issue 1.- P. 41-64.
  68. Kwon H., Estili M., Takagi K., Miyazaki T., Kawasaki A. Combination of hot extrusion and spark plasma sintering for producing carbon nanotube reinforced aluminum matrix composites // *Carbon*.- 2009.- V. 47.- Issue 3.- P. 570-577.
  69. Chen W.X., Tu J.P., Wang L.Y., Gan H.Y., Xu Z.D., Zhang X.B. Tribological application of carbon nanotubes in a metal-based composite coating and composites // *Carbon*.- 2003.- V.41.-Issue 2.- P. 215-222.
  70. Goh C.S., Wei J., Lee L.C., Gupta M. Simultaneous enhancement in strength and ductility by reinforcing magnesium with carbon nanotubes // *Materials Science and Engineering: A*.- 2006.- V.423.- Issue 1.- P. 153-156.
  71. Dai P.Q., Xu W.C., Huang Q.Y. Mechanical properties and microstructure of nanocrystalline nickel-carbon nanotube composites produced by electrodeposition // *Materials Science and Engineering: A*.- 2008.- V.483.- P. 172-174.
  72. Kumar H.P., Xavier M.A. Graphene reinforced metal matrix composite (GRMMC): a review // *Procedia Engineering*.- 2014.- V.97.- P. 1033-1040.
  73. Allison J.E., Cole G.S. Metal-matrix composites in the automotive industry: opportunities and challenges // *JoM*.-1993.- V.45.- Issue 1.- P. 19-24.
  74. Rawal S.P. Metal-matrix composites for space applications // *JOM*.- 2001.- V.53.- Issue 4.- P. 14-17.
  75. Ahmad Z., Farzaneh A., Aleem B.A. Recent Trends in Processing and Degradation of Aluminium Alloys.- L: InTech, 2011.- 528p., P. 385-406.

76. Ferguson J.B., Aguirre I., Lopez H., Schultz B.F., Cho K., Rohatgi P.K. Tensile properties of reactive stir-mixed and squeeze cast Al/CuO np-based metal matrix nanocomposites // *Materials Science and Engineering: A*.- 2014.- V.611.- P. 326-332.
77. Kukuła-Kurzyniec A., Dutkiewicz J., Góral A., Coddet C., Dembinski L., Perrière L. Aluminium based composites strengthened with metallic amorphous phase or ceramic (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) particles // *Materials & Design*.- 2014.- V.59.- P. 246-251.
78. Mobasherpour I., Tofigh A.A., Ebrahimi M. Effect of nano-size Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> reinforcement on the mechanical behavior of synthesis 7075 aluminum alloy composites by mechanical alloying // *Materials chemistry and physics*.- 2013.- V.138.- Issue 2.- P. 535-541.
79. Liu Y.Q., Cong H.T., Wang W., Sun C.H., Cheng H.M. AlN nanoparticle-reinforced nanocrystalline Al matrix composites: Fabrication and mechanical properties // *Materials Science and Engineering: A*.- 2009.- V.505.- Issue 1.- P. 151-156.
80. Cao G., Kobliska J., Konishi H., Li X. Tensile properties and microstructure of SiC nanoparticle-reinforced Mg-4Zn alloy fabricated by ultrasonic cavitation-based solidification processing // *Metallurgical and Materials Transactions A*.- 2008.- V.39.- Issue 4.- P. 880-886.
81. Diaz C., González-Carrasco J.L., Caruana G., Lieblisch M. Ni<sub>3</sub>Al intermetallic particles as wear-resistant reinforcement for Al-base composites processed by powder metallurgy // *Metallurgical and materials transactions A*.- 1996.- V.27.- Issue 10.- P. 3259-3266.
82. Scudino S., Liu G., Prashanth K.G., Bartusch B., Surreddi K.B., Murty, B.S., Eckert J. Mechanical properties of Al-based metal matrix composites reinforced with Zr-based glassy particles produced by powder metallurgy // *Acta Materialia*.- 2009.- V.57.- Issue 6.- P. 2029-2039.
83. George R., Kashyap K.T., Rahul R., Yamdagni S. Strengthening in carbon nanotube/aluminium (CNT/Al) composites // *Scripta Materialia*.- 2005.- V.53.- Issue 10.- P. 1159-1163.

84. Xu C.L., Wei B.Q., Ma R.Z., Liang J., Ma X.K., Wu D.H. Fabrication of aluminum–carbon nanotube composites and their electrical properties // *Carbon*.- 1999.- V.37.- Issue 5.- P. 855-858.
85. Curtin W.A., Sheldon B.W. CNT-reinforced ceramics and metals // *Materials Today*.- 2004.- V.7.- Issue 11.- P. 44-49.
86. Yang M., Scott V.D. Carbide formation in a carbon fibre reinforced aluminium composite // *Carbon*.- 1991.- V.29.- Issue 7.- P. 877-879.
87. Vidal-Setif M.H., Lancin M., Marhic C., Valle R., Raviart J.L., Daux J.C., Rabinovitch M. On the role of brittle interfacial phases on the mechanical properties of carbon fibre reinforced Al-based matrix composites // *Materials Science and Engineering: A*.- 1999.- V.272.- Issue 2.- P. 321-333.
88. Самсонов Г.В. Нитриды.- Киев: Наукова думка, 1969.- 380с.
89. Pease R.S. Crystal structure of boron nitride // *Nature*.- 1950.- V.165.- P. 722 - 723.
90. 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 // *Materials Science and Engineering: A*.- 2015.- V. 646.- P. 306-314.
91. Fujii H., Nakae H., Okada K. Interfacial reaction wetting in the boron nitride/molten aluminum system // *Acta metallurgica et materialia*.- 1993.- V.41.- Issue 10.- P. 2963-2971.
92. Xue X.M., Wang J.T., Quan M.X. Wettability and spreading kinetics of liquid aluminium on boron nitride // *Journal of materials science*.- 1991.- V.26.- Issue 23.- P. 6391-6395
93. Kobashi M., Choh T., Synthesis of boride and nitride ceramics in molten aluminium by reactive infiltration // *Journal of materials science*.- 1997.- V.32.- Issue 23.- P.6283-6289.
94. Nicholas M.G., Mortimer D.A., Jones L.M., Crispin R.M. Some observations on the wetting and bonding of nitride ceramics // *Journal of materials science*.- 1990.- V.25.- Issue 6.- P. 2679-2689.

95. Chiaramonte F.P. Rosenthal B.N. Wettability of pyrolytic boron nitride by aluminum // *Journal of the American Ceramic Society*.- 1991.- V.74.- Issue 3.- P. 658-661.
96. Du Y., Li S., Zhang K., Lu K. BN/Al composite formation by high-energy ball milling // *Scripta Materialia*.- 1997.- V.36.- Issue 1, P.7-14.
97. Lee K.B., Ahn J.P., Kwon H. Characteristics of AA6061/BN composite fabricated by pressureless infiltration technique // *Metallurgical and Materials Transactions A*.- 2001.- V.32.- Issue 4.- P.1007-1018.
98. 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 // *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*.- 2002.- V.33.- Issue 5.- P. 709-715.
99. Dobrzański L.A., Włodarczyk A., Adamiak M. 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 // *Journal of materials processing technology*.- 2006.- V.175.-Issue 1.- P. 186-191.
100. Lahiri D., Hadjikhani A., Zhang C., Xing T., Li L.H., Chen Y., Agarwal A. Boron nitride nanotubes reinforced aluminum composites prepared by spark plasma sintering: Microstructure, mechanical properties and deformation behavior // *Materials Science and Engineering: A*.- 2013.- V.574.- P.149-156.
101. Xue Y., Jiang B., Bourgeois L., Dai P., Mitome M., Zhang C., Yamaguchi M., Matveev A., Tang C., Bando Y., Tsuchiya K. Aluminum matrix composites reinforced with multi-walled boron nitride nanotubes fabricated by a high-pressure torsion technique // *Materials & Design*.- 2015.- V.88.- P. 451-460.
102. Yamaguchi M., Tang D.M., Zhi C., Bando Y., Shtansky D., Golberg D. Synthesis, structural analysis and in situ transmission electron microscopy mechanical tests on individual aluminum matrix/boron nitride nanotube nanohybrids // *Acta Materialia*.- 2012.- V.60.- Issue 17.- P. 6213-6222.
103. Krasheninnikov A.V., Berseneva N., Kvashnin D.G., Enkovaara J., Björkman T., Sorokin P., Shtansky D., Nieminen R.M., Golberg, D. Toward Stronger Al–BN Nanotube Composite Materials: Insights into Bonding at the Al/BN Interface from

- First-Principles Calculations // The Journal of Physical Chemistry C.- 2014.- V.118.- Issue 46.- P. 26894-26901.
104. Lahiri D., Singh V., Li L.H., Xing T., Seal S., Chen Y., Agarwal A. Insight into reactions and interface between boron nitride nanotube and aluminum // Journal of Materials Research.- 2012.- V.27.- Issue 21.- P. 2760-2770.
  105. Matveev A.T., Firestein K.L., Steinman A.E., Kovalskii A.M., Sukhorukova I.V., Lebedev O.I., Shtansky D.V., Golberg D. Synthesis of boron nitride nanostructures from borates of alkali and alkaline earth metals // Journal of Materials Chemistry A.- 2015.- V.3.- Issue 41 P. 20749-20757.
  106. Zhao H., Song J., Song X., Yan Z., Zeng H. Ag/white graphene foam for catalytic oxidation of methanol with high efficiency and stability // Journal of Materials Chemistry A.- 2015.- V.3.- Issue 12.- P. 6679-6684.
  107. Oku T., Kusunose T., Niihara K., Sugauma K. Chemical synthesis of silver nanoparticles encapsulated in boron nitride nanocages // Journal of Materials Chemistry.- 2000.- V.10.- Issue 2.- P. 255-257.
  108. Belonenko M.B., Lebedev N.G. Two-qubit cells made of boron nitride nanotubes for a quantum computer // Technical Physics.- 2009.- V. 54.- Issue 3.- P. 338-342.
  109. Sukhorukova I.V., Zhitnyak I.Y., Kovalskii A.M., Matveev A.T., Lebedev O.I., Li X., Gloushankova N.A., Golberg D., Shtansky D.V. Boron Nitride Nanoparticles with a Petal-Like Surface as Anticancer Drug-Delivery Systems // ACS applied materials & interfaces.- 2015.- V.7.- Issue 31.- P. 17217-17225.
  110. Kim K.S., Kingston C.T., Hrdina A., Jakubinek M.B., Guan J., Plunkett M., Simard B. Hydrogen-catalyzed, pilot-scale production of small-diameter boron nitride nanotubes and their macroscopic assemblies // ACS nano.- 2014.- V.8.- Issue 6.- P. 6211-6220.
  111. Fathalizadeh A., Pham T., Mickelson W., Zettl A. Scaled synthesis of boron nitride nanotubes, nanoribbons, and nanococoons using direct feedstock injection into an extended-pressure, inductively-coupled thermal plasma // Nano letters.-2014.- V.14.- Issue 8.- P. 4881-4886.

112. Tang C., Bando Y., Sato T., Kurashima K. A novel precursor for synthesis of pure boron nitride nanotubes // *Chemical Communications*.- 2002.- V.12.- P. 1290-1291.
113. Bartnitskaya T.S., Lyashenko V.I., Kurdyumov A.V., Ostrovskaya N.F., Rogovaya I.G. Effect of lithium on structure formation of graphite-like boron nitride with carbothermal synthesis // *Powder Metallurgy and Metal Ceramics*.- 1995.- V.33.- Issue 7-8.- P. 335-340.
114. Ibrahim I.A., Mohamed F.A., Lavernia E.J. Particulate reinforced metal matrix composites – a review // *Journal of materials science*.- 1991.- V.26.- Issue 5.- P. 1137-1156.
115. Lloyd D.J. Particle reinforced aluminium and magnesium matrix composites // *International Materials Reviews*.- 1994.- V.39.- Issue 1.- P. 1-23.
116. Rana R.S., Purohit R., Das S. Review of recent Studies in Al matrix composites // *International Journal of Scientific & Engineering Research*.- 2012.- V.3.- Issue 6.- P. 1-16.
117. Райченко А.И. Основы процесса спекания порошков пропусканием электрического тока.- М.: Металлургия, 1987.- 128с.
118. Nygren M., Shen Z. On the preparation of bio-, nano-and structural ceramics and composites by spark plasma sintering // *Solid State Sciences*.- 2003.- V.5.- Issue 1.- P. 125-131.
119. Mordike B.L., Kaczmar J., Kielbinski M., Kainer K.U. Effect of tungsten content on the properties and structure of cold extruded Cu-W composite materials // *Powder Metallurgy International*.- 1991.- V.23.- Issue 2.- P. 91-95.
120. Nie K.B., Wang X.J., Hu X.S., Xu L., Wu K., Zheng M.Y. Microstructure and mechanical properties of SiC nanoparticles reinforced magnesium matrix composites fabricated by ultrasonic vibration // *Materials Science and Engineering: A*.- 2011.- V.528.- Issue 15.- P. 5278-5282.
121. Suryanarayana C. Mechanical alloying and milling // *Progress in materials science*.- 2001.- V.46.- Issue 1.- P. 1-184.

122. Suryanarayana C., Al-Aqeeli N. Mechanically alloyed nanocomposites // *Progress in Materials Science*.- 2013.- V.58.- Issue 4.- P. 383-502.
123. Шеламов В.А. Литвинцев А.И. Физико-химические основы производства полуфабрикатов из спеченых алюминиевых порошков.- М: Metallurgiya, 1970.- 278с.- С23.
124. Kimura Y., Wakabayashi T., Okada K., Wada T., Nishikawa H. Boron nitride as a lubricant additive // *Wear*.- 1999.- V.232.- Issue 2.- P. 199-206.
125. Tiwari D., Basu B., Biswas K. Simulation of thermal and electric field evolution during spark plasma sintering // *Ceramics International*.- 2009.- V.35.- Issue 2.- P.699-708.
126. Munir Z.A., Anselmi-Tamburini U., Ohyanagi M. The effect of electric field and pressure on the synthesis and consolidation of materials: a review of the spark plasma sintering method // *Journal of Materials Science*.- 2006.- V.41.- Issue 3.- P. 763-777.
127. Tokita M. Mechanism of spark plasma sintering // *Proceeding of NEDO International Symposium on Functionally Graded Materials*.- 1999.- V.22.- P. 1-13.
128. Santanach J.G., Weibel A., Estournès C., Yang Q., Laurent C., Peigney A. Spark plasma sintering of alumina: Study of parameters, formal sintering analysis and hypotheses on the mechanism (s) involved in densification and grain growth // *Acta Materialia*.- 2011.- V.59.- Issue 4.- P. 1400-1408.
129. Guyot P., Antou G., Pradeilles N., Weibel A., Vandenhende M., Chevallier G., Peigney A., Estournès C., Maître A. Hot pressing and spark plasma sintering of alumina: Discussion about an analytical modelling used for sintering mechanism determination // *Scripta Materialia*.- 2014.- V.84.- P. 35-38.
130. Bernard-Granger G., Guizard C. Densification mechanism involved during spark plasma sintering of a codoped  $\alpha$ -alumina material: Part I. Formal sintering analysis // *Journal of Materials Research*.- 2009.- V.24.- Issue 01.- P. 179-186.

131. Belmonte M., Osendi M.I., Miranzo P. Modeling the effect of pulsing on the spark plasma sintering of silicon nitride materials // *Scripta Materialia*.- 2011.- V.65.- Issue 3.- P. 273-276.
132. Chaim R. Densification mechanisms in spark plasma sintering of nanocrystalline ceramics // *Materials Science and Engineering: A*.- 2007.- V.443.- Issue 1.- P. 25-32.
133. Moskovskikh D.O., Lin Y.C., Rogachev A.S., McGinn P.J., Mukasyan A.S. Spark plasma sintering of SiC powders produced by different combustion synthesis routes // *Journal of the European Ceramic Society*.- 2015.- V.35.- Issue 2.- P. 477-486.
134. Hakamada M., Yamada Y., Nomura T., Chen Y., Kusuda H., Mabuchi M. Fabrication of porous aluminum by spacer method consisting of spark plasma sintering and sodium chloride dissolution // *Materials transactions*.- 2005.- V.46.- Issue 12.- P. 2624-2628.
135. Nicula R., Lüthen F., Stir M., Nebe B., Burkel E. Spark plasma sintering synthesis of porous nanocrystalline titanium alloys for biomedical applications // *Biomolecular engineering*.- 2007.- V.24.- Issue 5.- P. 564-567.
136. Suk M.J., Seo W.S. Kwon Y.S. Fabrication of graded porous structure with pore size distribution by SPS process // *Materials science forum*.- 2007.- V.534.- P. 965-968.
137. Handtrack D., Despang F., Sauer C., Kieback B., Reinfried N., Grin Y. Fabrication of ultra-fine grained and dispersion-strengthened titanium materials by spark plasma sintering // *Materials Science and Engineering: A*.- 2006.- V.437.- Issue 2.- P. 423-429.
138. Kim K.T., Cha S.I., Hong S.H. Hong S.H. Microstructures and tensile behavior of carbon nanotube reinforced Cu matrix nanocomposites // *Materials Science and Engineering: A*.- 2006.- V.430.- Issue 1.- P. 27-33.
139. Dash K., Ray B.C., Chaira D. Synthesis and characterization of copper-alumina metal matrix composite by conventional and spark plasma sintering // *Journal of Alloys and compounds*.- 2012.- V.516.- P. 78-84.

140. Ghasali E., Pakseresht A., Safari-Kooshali F., Agheli M., Ebadzadeh T. Investigation on microstructure and mechanical behavior of Al–ZrB<sub>2</sub> composite prepared by microwave and spark plasma sintering // *Materials Science and Engineering: A*.- 2015.- V.627.- P. 27-30.
141. Nieto A., Huang L., Han Y.H., Schoenung J.M. Sintering behavior of spark plasma sintered alumina with graphene nanoplatelet reinforcement // *Ceramics International*.- 2015.- V.41.- Issue 4.- P. 5926-5936.
142. Liao J.Z., Tan M.J., Sridhar I. Spark plasma sintered multi-wall carbon nanotube reinforced aluminum matrix composites // *Materials & Design*.- 2010.- V.31.- P. 96-S100.
143. Vintila R., Charest A., Drew R.A.L., Brochu M. Synthesis and consolidation via spark plasma sintering of nanostructured Al-5356/B 4 C composite // *Materials Science and Engineering: A*.- 2011.- V.528.- Issue 13.- P. 4395-4407.
144. Филонов М. Р., Аникин Ю. А, Левин Ю. Б., Теоретические основы производства аморфных и нанокристаллических сплавов методом сверхбыстрой закалки.- М.: «МИСиС», 2006.- 328с.
145. Inoue A., Ohtera K., Masumoto T. New amorphous Al-Y, Al-La and Al-Ce alloys prepared by melt spinning // *Japanese journal of applied physics*.- 1988.- V.27.- Issue 5A.- P. 736.
146. Nussbaum G., Ast D.G. Preparation of amorphous composite materials // *Journal of materials science*.- 1987.- V.22.- Issue 1.- P. 23-26.
147. Conner R.D., Dandliker R.B., Johnson W.L. Mechanical properties of tungsten and steel fiber reinforced Zr 41.25 Ti 13.75 Cu 12.5 Ni 10 Be 22.5 metallic glass matrix composites // *Acta Materialia*.- 1998.- V.46.- Issue 17.- P. 6089-6102.
148. He G., Eckert J., Löser W. Stability, phase transformation and deformation behavior of Ti-base metallic glass and composites // *Acta materialia*.- 2003.- V.5.- Issue 16.- P. 1621-1631.
149. Surappa M.K. Aluminium matrix composites. Challenges and opportunities // *Sadhana*.- 2003.-V.28.-Issue 1-2.- P .319-334.

150. Kaczmar J.W., Pietrzak K., Włosiński W. The production and application of metal matrix composite materials // *Journal of Materials Processing Technology*.- 2000.- V.106.- Issue 1.- P. 58-67.
151. 50 лет порошковой металлургии Беларуси. История, достижения, перспективы / ред.кол.:А.Ф.Ильющенко.- Минск, 2010.- С. 135-136.
152. Leichtfried G., Sauthoff G., Spriggs G. E. *Refractory, Hard and Intermetallic Materials*.- Springer: Berlin Heidelberg, 2002.- P. 129–135.
153. Kamitsos E. I., Patsis A. P., Karakassides M. A., Chryssikos G.D. Infrared Reflectance Spectra of Lithium Borate Glasses // *Journal of Non-Crystall. Solids*.- 1990.-V.126.- P. 52–67.
154. Meera B. N., Ramakrishna J. Raman Spectral Studies of Borate Glasses // *Journal of Non-Crystall. Solids*.- 1993.V.159.-P. 1–21.
155. Wakasugi T., Tsukihashi F., Sano N. Thermodynamics of Nitrogen in B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>, and B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – CaO Systems // *Journal American Ceramic Society*.- 1991.-V.74.-P. 1650-1653.
156. Wakasugi T., Sano N. The Solubilities of BN in B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Bearing Melts // *Journal of Non-Crystall. Solids*.- 1991.-V.135.- P. 139-145.
157. Kelly P.M. The effect of particle shape on dispersion hardening // *Scripta Metallurgica*.- 1972.-V.6.- Issue 8.- P. 647-656.
158. Trojanova Z., Szaraz Z., Labar J., Lukáč P. Deformation behaviour of an AS21 alloy reinforced by short Saffil fibres and SiC particles // *Journal of materials processing technology*.- 2005.- V.162.- P. 131-138.
159. Levinshstein M.E., Rummyantsev, S.L., Shur M.S. *Properties of Advanced Semiconductor Materials: GaN, AlN, InN, BN, SiC, SiGe*.- L:John Wiley & Sons. 2001.- 216P.
160. Clyne T.W., Withers P.J. *An introduction to metal matrix composites*.- L:Cambridge University Press, 1995.- 509P.
161. Li Q., Rottmair C.A., Singer R.F. CNT reinforced light metal composites produced by melt stirring and by high pressure die casting // *Composites Science and Technology*.- 2010.- V.70.-Issue 16.- P. 2242-2247.

162. Bakshi S.R., Agarwal A. An analysis of the factors affecting strengthening in carbon nanotube reinforced aluminum composites // Carbon.- 2011.- V.49.-Issue 2.- P. 533-544.