

**МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ**
**Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего
образования**
**«НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ
УНИВЕРСИТЕТ «МИСИС»»**

На правах рукописи

Нарзуллоев Умеджон Умаралиевич

**ПОЛУЧЕНИЕ НАНОМОДИФИЦИРОВАННЫХ АЛЮМОМАТРИЧНЫХ КОМПОЗИТОВ
С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ТЕРМОХИМИЧЕСКИХ И ПЛАЗМОХИМИЧЕСКИХ
in situ РЕАКЦИЙ**

Специальность 2.6.5 – Порошковая металлургия и композиционные материалы

Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук

Научный руководитель:
д.ф.-м.н., проф. кафедры ПМиФП
Штанский Дмитрий Владимирович

Москва, 2025 год

СОДЕРЖАНИЕ

ПЕРЕЧЕНЬ СОКРАЩЕНИЙ И ОБОЗНАЧЕНИЙ	6
ВВЕДЕНИЕ	7
РАЗДЕЛ 1. АНАЛИТИЧЕСКИЙ ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ	16
1.1 Преимущества Al-матричных композиционных материалов (KM) перед традиционными сплавами на основе Al	16
1.2 Области применения KM на основе Al	17
1.3 Разработка технологии получения KM на основе Al методом порошковой металлургии	20
1.3.1 Горячее прессование	20
1.3.2 Искровое плазменное спекание	22
1.4 Влияние армирующих частиц на механические свойства KM на основе Al	24
1.4.1 Карбиды	24
1.4.2 Бориды	26
1.4.3 Нитриды	27
1.4.4 Оксиды	29
1.4.5 Интерметаллиды	31
1.4.6 Высокoэнтропийные сплавы (ВЭС)	32
1.5 Механизмы упрочнения KM	34
1.5.1 Упрочнение по механизму Холла-Петча	34
1.5.2 Упрочнение по Оровану	35
1.5.3 Дисперсионное упрочнение	36
1.5.4 Деформационное упрочнение	37
1.5.5 Упрочнение границ зерен	38
1.6 Выводы по разделу 1	39
РАЗДЕЛ 2. ИСХОДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ, ОБОРУДОВАНИЕ И МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТОВ	40
2.1 Исходные материалы	40
2.2 Синтез оксидных наноструктур	40
2.3 Синтез наночастиц высокoэнтропийных оксидов (ВЭО)	41
2.4 Гомогенизация и механоактивация смесей порошков методом высокoэнергетического шарового размoла	41
2.5 Обработка порошков в микроволновой плазме	42
2.6 Консолидация порошков методом искрового плазменного спекания	42

2.7 Изучение механических свойств композитов	42
2.7.1 Твердость	42
2.7.2 Одноосное растяжение и сжатие	43
2.8 Изучение трибологических свойств композитов.....	43
2.9 Изучение стойкости композитов к циклическим, ударно-динамическим нагрузкам	43
2.10 Приготовление образцов для металлографического исследования микроструктуры	44
2.11 Исследование морфологии, микроструктуры и фазового состава образцов	44
2.11.1 Оптическая микроскопия	44
2.11.2 Растровая электронная микроскопия	44
2.11.3 Просвечивающая электронная микроскопия.....	45
2.11.4 Рентгенофазовый анализ	45
2.11.5 Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия.....	45
РАЗДЕЛ 3. СИНТЕЗ ОКСИДНЫХ НАНОСТРУКТУР НА ПОВЕРХНОСТИ ЧАСТИЦ Al И ИХ ВЛИЯНИЕ НА МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИТОВ.....	46
3.1 Рост наноструктур типа ядро-оболочка Al@Al ₂ O ₃ при нагревании окисленных частиц Al	46
3.1.1 Характеристика оксидных наноструктур.....	46
3.1.2 Наблюдения формирования оксидных наноструктур методом ПЭМ <i>in situ</i> ..	50
3.1.3 Механизм роста оксидных наноструктур	52
3.2 Образование субмикронных частиц алюмоборатов на поверхности частиц Al и их влияние на механические свойства композитов	55
3.2.1 Микроструктура субмикронных частиц Al-AlBO ₃	55
3.2.2 Механические свойства композитов Al-AlBO ₃	59
3.2.2.1 Твердость	59
3.2.2.2 Прочность на растяжение	59
3.2.2.3 Прочность на сжатие.....	61
3.2.3 Трибологические свойства композитов Al-AlBO ₃	62
3.2.3.1 Стойкость композитов к ударному износу	62
3.3 Образование нановискеров алюмината лития на поверхности частиц Al и их влияние на механические свойства композитов	63
3.3.1 Микроструктура нановискеров Al-LiAlO ₂	63
3.3.2 Механические свойства композитов Al-LiAlO ₂	70
3.3.2.1 Твердость	70
3.3.2.2 Прочность на растяжение	70

3.3.2.3 Прочность на сжатие.....	72
3.3.3 Трибологические свойства композитов Al-LiAlO ₂	73
3.3.3.1 Стойкость композитов к ударному износу.....	73
3.4 Образование нановискеров диоксида кремния на поверхности частиц Al и их влияние на механические свойства композитов.....	74
3.4.1 Микроструктура нановискеров Al-SiO ₂	74
3.4.2 Механические свойства композитов Al-SiO ₂	76
3.4.2.1 Твердость.....	76
3.4.2.2 Прочность на растяжение.....	77
3.4.2.3 Прочность на сжатие.....	79
3.5 Выводы по разделу 3.....	80
РАЗДЕЛ 4. ВЫСОКОПРОЧНЫЕ АЛЮМИНИЕВЫЕ КОМПОЗИТЫ, ПОЛУЧЕННЫЕ ИЗ ОБРАБОТАННЫХ В МИКРОВОЛНОВОЙ ПЛАЗМЕ МИКРОЧАСТИЦ Al-Al ₂ O ₃	83
4.1 Формирование гетерогенных частиц Al-Al ₂ O ₃ в микроволновой плазме.....	83
4.2 Микроструктура композитов Al-Al ₂ O ₃ , полученных методом искрового плазменного спекания с использованием гетерогенных частиц Al-Al ₂ O ₃	85
4.3 Механические свойства композитов Al-Al ₂ O ₃	87
4.3.1 Твердость.....	87
4.3.2 Прочность на растяжение.....	87
4.3.3 Прочность на сжатие.....	88
4.4 Трибологические свойства композитов Al-Al ₂ O ₃	91
4.4.1 Стойкость к абразивному износу.....	91
4.4.2 Стойкость к ударному износу.....	93
4.3 Выводы по разделу 4.....	94
РАЗДЕЛ 5. Al МАТРИЧНЫЕ КОМПОЗИТЫ, АРМИРОВАННЫЕ ВЫСОКОЭНТРОПИЙНЫМИ ОКСИДАМИ (ВЭО).....	96
5.1 Характеристика наночастиц ВЭО.....	96
5.2 Микроструктура порошковой смеси Al-ВЭО.....	98
5.3 Микроструктура композитов Al-ВЭО.....	100
5.4 Механические свойства композитов Al-ВЭО.....	108
5.4.1 Твердость.....	108
5.4.2 Прочность на растяжение.....	108
5.4.3 Прочность на сжатие.....	112
5.4 Трибологические свойства композитов Al-ВЭО.....	117
5.4.1 Стойкость к абразивному износу.....	117

5.4.2 Стойкость к ударному износу	118
5.3 Выводы по разделу 5	120
ВЫВОДЫ	122
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ	124
ПРИЛОЖЕНИЕ А_ТЕХНОЛОГИЧЕСКАЯ ИНСТРУКЦИЯ.....	146
ПРИЛОЖЕНИЕ Б_АКТ ИСПЫТАНИЙ	147
ПРИЛОЖЕНИЕ В_НОУ-ХАУ	149
ПРИЛОЖЕНИЕ Г_ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ПОЛУЧЕННЫХ РЕЗУЛЬТАТОВ В РЕАЛЬНОМ СЕКТОРЕ ЭКОНОМИКИ	151

ПЕРЕЧЕНЬ СОКРАЩЕНИЙ И ОБОЗНАЧЕНИЙ

В настоящем НКР применяют следующие сокращения и обозначения:

Al – Алюминий

Al₂O₃ – Оксид алюминия

H₃BO₃ – Борная кислота

LiNO₃ – Нитрат лития

Na₂SiO₃ – Силикат натрия

КМ – Композиционные материалы

ПМ – Порошковая металлургия

ГП – Горячее прессование

ИПС – Искровое плазменное спекание

ВЭС – Высокоэнтропийные сплавы

ВЭО – Высокоэнтропийные оксиды

ВЭШМ – Высокоэнергетическая шаровая мельница

ВЭШР – Высокоэнергетический шаровой размол

масс. % – массовый процент

ат. % – атомный процент

об. % – объемный процент

РЭМ – Растровая электронная микроскопия

ЭДРС – Энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия

ПЭМ – Просвечивающая электронная микроскопия

ПРЭМ – Просвечивающая растровая электронная микроскопия

РФА – Рентгенофазовый анализ

РФЭС – Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия

SAED – Дифракция электронов в выделенной области

HAADF – Темнопольное изображение в высокоугловых рассеянных электронах

FFT – Быстрое преобразование Фурье

ПЖТ – пар-жидкость-твердое тело

HV – Твердость по Виккерсу

ДСК – Дифференциальная сканирующая калориметрия

ВВЕДЕНИЕ

Металломатричные композиционные материалы (КМ) обладают высокими механическими свойствами и применяются в автомобильной, авиационной и др. промышленности в качестве конструкционных материалов, работающих при повышенных температурах. Одним из наиболее широко используемых материалов в качестве матрицы является алюминий (Al) и его сплавы благодаря своей низкой плотности ($2,7 \text{ г/см}^3$) и высокой коррозионной стойкости. Алюминиевые сплавы имеют высокую механическую прочность (800-900 МПа) и используются в различных несущих конструкциях, однако резкое снижение прочности с ростом температуры (250-300 °С) ограничивает их широкое применение. Улучшить термомеханические свойства Al и его сплавы можно путём добавления термически и химически стабильных дисперсных фаз в матрицу. Добавление дисперсных фаз стабилизирует свободные дислокации в матрице и субзеренной структуре, что усиливает дислокационное и субграницное упрочнение. Преимуществом этого механизма упрочнения является стабильность матрицы при повышенной температуре, что улучшает работоспособность композита при дисперсионном упрочнении вплоть до 0,95 температуры плавления матрицы (например, для Al до 620 °С). Это примерно в два раза выше, чем предельная температура эксплуатации современных алюминиевых сплавов.

На сегодняшний день получено и исследовано большое количество алюминиевых КМ, упрочнённых дисперсными фазами. В качестве дисперсных фаз были исследованы микро или наночастицы, такие как, оксиды [1], карбиды [2], бориды [3], нитриды [4-5], углеродные нанотрубки [6], их влияние на структурные и фазовые превращения, а также на механические свойства КМ. Основными недостатками многих КМ на основе Al является снижение пластичности по сравнению с металлом и заметное падение прочности при повышенных температурах. Поэтому основное внимание в диссертационной работе уделяется решению сложнейшей задачи повышения верхнего предела рабочей температуры композитов на основе Al, необходимого для применения в силовых агрегатах (головка блока цилиндров, турбокомпрессоров, днища поршней и поршневых колец двигателей внутреннего сгорания и т.д.) с конечной целью превышения 450 °С.

В диссертационной работе в качестве металломатричного материала выбран микронный и субмикронный порошок алюминия. В качестве упрочняющих добавок синтезированы наноструктуры в виде наночастиц и нановискеров в процессе высокотемпературного отжига на поверхности частиц окисленного алюминия за счет взаимодействия поверхностного оксидного слоя с растворами солей борной кислоты, нитрата лития и силиката натрия, а также две дисперсные фазы, отличающиеся

фракционным составом и реакционной способностью по отношению к алюминию: инертные и полидисперсные субмикронные частицы Al_2O_3 и реакционноспособные наночастицы высокоэнтропийных оксидов (ВЭО). Изучены составы, условия и механизмы при которых образовывались наноструктуры на поверхности частиц алюминия, а также взаимодействие Al_2O_3 и ВЭО с алюминием в процессе высокоэнергетического шарового размола (ВЭШР), микроволновой плазменной обработке и импульсного плазменного спекания (ИПС), исследованы микроструктуры, определены образующиеся фазы, изучено влияние дисперсности компонентов, концентрации Al_2O_3 и ВЭО на механические и трибологические свойства композитов, определены режимы синтеза композитов для повышения прочности при комнатной и повышенной температуры и установлены механизмы упрочнения композитов. Полученные композиты могут найти применение в машиностроении для изготовления днищ поршней и поршневых колец двигателя внутреннего сгорания.

Актуальность диссертационной работы подтверждается тем, что она выполнялась в рамках следующих проектов:

1. Проект Российского научного фонда № 22-29-01103 от 15.12.2021 г. по теме «Разработка научных основ нового способа реакционно-дисперсного упрочнения металлов».

2. Государственного задания № FSME-2023-0004 от 18.01.2023 г. по теме «Разработка теоретических и экспериментальных основ получения металломатричных композиционных материалов, упрочненных наноструктурами».

Целью диссертационной работы является разработка научных и технологических основ создания алюминиевых металломатричных композитов с высокими термомеханическими свойствами за счет дисперсного упрочнения оксидными наноструктурами.

Для достижения поставленной цели в работе решались следующие задачи:

1. Изучить образование наноструктур оксида алюминия на поверхности частиц окисленного алюминия при высокотемпературной обработке;

2. Разработать метод гомогенного распределения оксидных наноструктур в алюминиевой матрице за счет формирования на поверхности частиц алюминия наноструктур борат алюминия, алюминат лития и оксид кремния. Для этого:

2.1 изучить образование оксидных наноструктур на поверхности частиц Al при взаимодействии поверхностного оксидного слоя с борной кислотой;

2.2 изучить образование оксидных наноструктур на поверхности частиц Al при взаимодействии поверхностного оксидного слоя с нитратом лития;

2.3 изучить образование оксидных наноструктур на поверхности частиц Al при взаимодействии поверхностного оксидного слоя с силикатом натрия;

3. Изучить влияние наноструктур оксида алюминия, сформированных на поверхности частиц алюминия, на микроструктуру, термомеханические и трибологические свойства алюминия;

4. Разработать метод обработки порошков Al и Al₂O₃ в микроволновой аргоновой плазме для повышения прочности контакта между алюминием и оксидом алюминия;

5. Разработать метод синтеза наночастиц ВЭО (CrMnFeCoNi)₃O₄;

6. Разработать получения КМ на основе Al, упрочненных наночастицами ВЭО (CrMnFeCoNi)₃O₄, с использованием ВЭШР и ИПС. Исследовать влияние алюминотермических реакций на микроструктуру, фазовые и структурные превращения в КМ. Изучить влияние концентрации наночастиц ВЭО на термомеханические и трибологические свойства композитов.

Научная новизна

1. Выявлено формирование гибридных поликристаллических наноструктур типа ядро-оболочка Al@Al₂O₃ на поверхности окисленных частиц Al при их нагреве в аргоне при 900 и 1000 °С в результате образования субоксида Al₂O на внутренней границе раздела (твердый Al₂O₃)/(расплав Al) и его диффузии через нанопоры оксидной оболочки к поверхности частиц под действием избыточного давления паров Al₂O внутри частиц».

2. Установлено образование оксидных наноструктур на поверхности частиц алюминия при их термической обработке с нанесенными реакционными оксидами (H₃BO₃, LiNO₃ и Na₂SiO₃), что обеспечивает равномерное введение наноструктур в алюминиевую матрицу.

3. Установлено образование сферических гетерогенных частиц-прекурсоров Al-Al₂O₃ в результате обработки смеси порошков Al и Al₂O₃ в микроволновой аргоновой плазме.

4. Установлено, что в результате алюминотермической реакции при искровом плазменном спекании порошковых смесей Al-(Cr_{0.23}Mn_{0.22}Fe_{0.22}Co_{0.19}Ni_{0.13})₃O₄ наночастицы высокоэнтропийного оксида (ВЭО) частично восстанавливаются *in situ*, обеспечивая избыток кислорода для образования армирующих наночастиц Al₂O₃, а восстановленные металлы реагируют с алюминием с образованием интерметаллических соединений Al₉Me₂, Al₅Me₂ и Al₂Me, которые, помимо ВЭО, служат вторичными упрочняющими фазами.

5. В композитах Al-Al₂O₃ и Al-ВЭО установлено формирование бимодальной структуры, состоящей из микронных и субмикронных зерен алюминия, обеспечивающих пластичность, окруженных металлокерамическим каркасом, состоящим из нанозерен алюминия и керамических армирующих наночастиц, обеспечивающих высокую прочность, износостойкость и ударопрочность.

6. Обнаружена новая гексагональная фаза AlMe_x (Me = Fe, Co, Cr, Ni и Mn) с параметрами решетки $a = c = 1,76$ нм, образующаяся при искровом плазменном спекании порошковой смеси Al+(CrMnFeCoNi)₃O₄.

Практическая значимость

1. Разработан способ получения нановискеров алюминатов на частицах алюминия, зарегистрированный в Депозитарии ноу-хау НИТУ МИСИС, Свидетельство о регистрации секрета производства (ноу-хау) № 24-774-2023 ОИС от 17 ноября 2023 года.

2. Разработан способ получения наночастиц высокоэнтропийных оксидов (CrMnFeCoNi)₃O₄, зарегистрированный в Депозитарии ноу-хау НИТУ МИСИС, Свидетельство о регистрации секрета производства (ноу-хау) №13-774-2024 ОИС от 15 октября 2024 года

3. Разработана и зарегистрирована технологическая инструкция на процесс получения заготовок для композиционных поршневых колец на основе алюминия, упроченных наночастицами высокоэнтропийных оксидов (ТИ 63-11301236-2024).

4. Разработан способ гомогенизации и механоактивации порошков методом высокоэнергетического шарового размла, внедренный в ООО «Фопро-М».

5. В ООО «Фопро-М» проведены механические испытания при температурах 25 и 500 °С, по результатам которых материал Al-5%(CrMnFeCoNi)₃O₄ рекомендован для изготовления днищ поршней и поршневых колец двигателей внутреннего сгорания.

Основные положения, выносимые на защиту

1. Механизм образования наноструктур типа ядро@оболочка Al@Al₂O₃ на поверхности окисленных частиц Al при их нагреве в аргоне при 900 и 1000 °С.

2. Метод гомогенного распределения оксидных наноструктур (субмикронных частиц AlBO₃, нановискеров LiAlO₂ и SiO₂) в алюминиевой матрице, основанный на взаимодействии окисленных частиц порошка Al с реакционными оксидами (H₃BO₃, LiNO₃ и Na₂SiO₃), нанесенными на их поверхность.

3. Установленные зависимости прочности на растяжение и сжатие, а также стойкости к циклическим, ударно-динамическим нагрузкам композитов Al-AlBO₃ и Al-LiAlO₂ от их микроструктуры и содержания субмикронных частиц AlBO₃ и нановискеров LiAlO₂.

4. Установленные зависимости прочности на растяжение и сжатие композитов Al-SiO₂ от их микроструктуры и содержания нановискеров SiO₂.

5. Установленные зависимости прочности на растяжение, сжатие, износостойкости и стойкости к циклическим, ударно-динамическим нагрузкам композитов Al-Al₂O₃ от их микроструктуры, содержания субмикронных частиц Al₂O₃ и режимов СВЧ плазменной обработки порошковых смесей.

6. Установленные зависимости прочности на растяжение, сжатие, износостойкости и стойкости к циклическим, ударно-динамическим нагрузкам композитов Al-BЭО от их микроструктуры и содержания наночастиц ВЭО.

Апробация работы

Основные результаты и материалы диссертационной работой докладывались и представлены на следующих российских и международных научных конференциях: Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов-2022», Россия, Москва, 11-22 апреля 2022 г.; Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов-2023», Россия, Москва, 10-21 апреля 2023 г.; XXVI всероссийская конференция молодых учёных-химиков (с международным участием), Россия, Нижний Новгород, 18-20 апреля 2023 г.; Международная научно-методическая конференция на тему «Прогресс науки химии, технологии и экологии» посвященная 20-летию образования кафедры «Химической технологии и экологии» и «Двадцатилетию изучения и развития естественно-математических и точных дисциплин в области науки и образования», Таджикистан, Душанбе, 12-13 мая 2023 г.; XI Международная молодежная научная конференция, посвященная 75-летию основания Физико-технологического института, Россия, Екатеринбург, 20-25 мая 2024 г.; XXII Менделеевского съезда по общей и прикладной химии, Россия, Федеральная территория «Сириус» 7-12 октября 2024 г.; XXI Российская ежегодная конференция молодых научных сотрудников и аспирантов «Физико-химия и технология неорганических материалов», Россия, Москва, 15-18 октября 2024 г.

Публикации по теме диссертации

Материалы диссертационной работы представлены в 14 публикациях, в том числе в 4 статей в журналах, рекомендованных ВАК и входящие в базы данных Scopus и Web of Science, 8 тезисов в сборниках трудов научно-технических российских и международных конференций и 2 «Ноу-хау» зарегистрированных в депозитарии ноу-хау НИТУ МИСИС.

Список опубликованных статей в журналах, рекомендованных ВАК и входящих в базы данных Scopus и Web of Science:

1. Pressure-assisted Al₂O₃-intermediate diffusion-controlled growth of Al@δ-Al₂O₃ core-shell nanowires by heating oxidized Al particles / **U.U. Narzulloev**, A.T. Matveev, M.K. Kutzhanov, A.S. Konopatsky, I.V. Shchetinin, P.A. Loginov, L.A. Varlamova, J.J. Pais Pereda, P.B. Sorokin, D.V. Shtansky // Applied Surface Science, V. – 664, P. – 160223, 4 May 2024, Импакт-фактор 6.3, Квартиль **Q1**, <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2024.160223>.

2. Growth of needle-like nanocrystals on the surface of oxidized Al and their effect in strengthening the Al-matrix composite / **U.U. Narzulloev**, M.K. Kutzhanov, I.V. Shchetinin, P.A. Loginov, D.V. Shtansky, A.T. Matveev // Technical Physics Letters, V. – 50, № 5, P. – 33-36, 5 February 2024, Импакт-фактор 0,704, Квартиль **Q2**, DOI: [10.61011/TPL.2024.05.58418.19847](https://doi.org/10.61011/TPL.2024.05.58418.19847).

3. Microwave plasma-produced Al/Al₂O₃ microparticles as precursors for high-temperature high-strength composites / Magzhan K. Kutzhanov, Andrei T. Matveev, **Umedjon U. Narzulloev**, Konstantin A. Kuptsov, Alexander N. Sheveyko, Dmitry V. Shtansky // Journal of Alloys and Compounds, V. – 972, P. – 172879, 13 November 2023, Импакт-фактор 5.8, Квартиль **Q1**, <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2023.172879>.

4. Aluminum matrix composites reinforced with high-entropy oxides and *in situ* formed Al₂O₃ and intermetallic compounds through aluminothermic reactions during spark plasma sintering / **Umedjon U. Narzulloev**, Danil V. Barilyuk, Ksenia A. Kokina, Mariya N. Fatykhova, Pavel A. Loginov, Artem A. Korol, Anton S. Konopatsky, Andrei T. Matveev, and Dmitry V. Shtansky // Journal of Alloys and Compounds, V. 1010, 177329, 29 October 2024, Импакт-фактор 5.8, Квартиль **Q1**, <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2024.177329>.

Список результатов интеллектуальной деятельности:

1. «Ноу-хау» Способ получения нановискеров алюминатов на частицах алюминия / Матвеев А.Т., Штанский Д.В., **Нарзуллоев У.У.** зарегистрировано в Депозитарии ноу-хау НИТУ МИСИС, №24-774-2023 ОИС от 17 ноября 2023 года.

2. «Ноу-хау» Способ получения наночастиц высокоэнтропийных оксидов $(\text{CrMnFeCoNi})_3\text{O}_4$ / Барилюк Д.В., **Нарзуллоев У.У.**, Кокина К.А., Матвеев А.Т., Штанский Д.В. зарегистрировано в Депозитарии ноу-хау НИТУ МИСИС №13-774-2024 ОИС от 15 октября 2024 года.

Список опубликованных тезисов в сборниках трудов научно-технических конференций:

1. Разработка метода синтеза структур ядро@оболочка: $\text{Al}@\text{Al}_2\text{O}_3$ / **Нарзуллоев У.У.**, Кутжанов М.К., КORTE Ш., Штанский Д.В., Матвеев А.Т. // Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов-2022». Москва, 11-22 апреля 2022 года.

2. Формирование нановискероv алюмината на поверхности частиц Al в результате взаимодействия поверхностного оксидного слоя с нитратом лития / **Нарзуллоев У.У.**, Кутжанов М.К., Штанский Д.В., Матвеев А.Т. // Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов-2023». Москва, 10-21 апреля 2023 года.

3. Создание композиционных частиц $\text{Al}-\text{Al}_2\text{O}_3$ с нановискерами / **Нарзуллоев У.У.**, Штанский Д.В., Матвеев А.Т. // XXVI всероссийская конференция молодых учёных-химиков (с международным участием). Нижний Новгород, 18-20 апреля 2023 года. – С. – 487.

4. Синтез наноструктур алюмината бора при кристаллизации борной кислоты на поверхности окисленного алюминия / Мирзодавлатов С.С., **Нарзуллоев У.У.**, Штанский Д.В., Матвеев А.Т. // Международная научно-методическая конференция на тему «Прогресс науки химии, технологии и экологии» посвященная 20 летию образования кафедры «Химической технологии и экологии» и «Двадцатилетию изучения и развития естественно-математических и точных дисциплин в области науки и образования». Душанбе, 12-13 мая 2023 года. – С. – 87.

5. Влияние бимодальной структуры на механические свойства алюминия / Кутжанов М.К., **Нарзуллоев У.У.**, Матвеев А.Т., Штанский Д.В. // XI Международная молодежная научная конференция, посвященная 75-летию основания Физико-технологического института. Екатеринбург, 20-25 мая 2024 года. – С. – 510-511.

6. Рост нановискероv на поверхности окисленного Al и их влияние на упрочнение Al-матричного композита / **Нарзуллоев У.У.**, Кутжанов М.К., Штанский Д.В., Матвеев А.Т. // XXII Менделеевского съезда по общей и прикладной химии. Федеральная территория «Сириус» 7-12 октября 2024 года. Том 1. – С. – 493.

7. Высокопрочные Al/Al₂O₃ композиты, полученные комбинацией методов порошковой металлургии / Кутжанов М.К., Нарзуллоев У.У., Матвеев А.Т., Штанский Д.В. // XXII Менделеевского съезда по общей и прикладной химии. Федеральная территория «Сириус» 7-12 октября 2024 года. Том 1. – С. – 448.

8. Композиционные материалы Al-Al₂O₃ / Кутжанов М.К., Нарзуллоев У.У., Матвеев А.Т., Штанский Д.В. // XXI Российская ежегодная конференция молодых научных сотрудников и аспирантов «Физико-химия и технология неорганических материалов». Москва, 15-18 октября 2024 года.

Достоверность полученных результатов

Достоверность полученных результатов диссертационной работы подтверждается использованием современного научно-исследовательского оборудования с применением специализированного программного обеспечения и аттестованных методик исследований согласно межгосударственным стандартам, значительным количеством теоретических и экспериментальных данных и сопоставлением полученных результатов с данными других авторов.

Личный вклад автора

Диссертационная работа 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 полученных результатов принадлежит автору диссертационной работы. Обсуждение и интерпретация полученных результатов проводилась совместно с научным руководителем и соавторами публикаций. Основные положения и выводы диссертационной работы сформулированы автором.

Благодарности

Автор выражает особую благодарность научному руководителю, д.ф.-м.н. Дмитрию Владимировичу Штанскому и со-руководителю, к.ф.-м.н. Андрею Трофимовичу Матвееву за постоянную поддержку и обсуждение результатов.

Автор признателен сотрудникам НИЦ «Неорганические наноматериалы» и кафедры «Порошковой металлургии и функциональных покрытий» НИТУ МИСИС.

Структура и объем диссертационной работой

Диссертационная работа состоит из введения, 5 разделов, общих выводов, списка использованных источников и 4 приложений. Диссертация изложена на 152 страницах, включая 13 таблиц, 67 рисунков, список использованной литературы содержит 204 наименования.

РАЗДЕЛ 1. АНАЛИТИЧЕСКИЙ ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

1.1 Преимущества Al-матричных композиционных материалов (КМ) перед традиционными сплавами на основе Al

В последнее время возник большой спрос в разработке нового сплава на основе Al со значительно высокой прочностью при повышенных температурах для изготовления конструкционных деталей, работающих при повышенных температурах благодаря своей низкой плотности. Были изучены возможность образования икосаэдрической однофазной структуры в системе Al-Fe-Cr-Ti, поскольку данная фаза обладает высокой термической стабильностью. Предел прочности при растяжении объемного сплава $Al_{93}Fe_3Ti_2Cr_2$ составляет 650 МПа при комнатной температуре и 360 МПа при 300 °С [7, 8]. В работе [9] авторы изучали влияние добавок Sc и Zr на механические свойства сплавов Al-Zn-Mg-Cu при комнатной температуре и при 300 °С. Предел прочности сплавов ($Al_{88,64}Zn_{7,11}Mg_{2,14}Cu_{1,56}Sc_{0,38}Zr_{0,17}$) с добавлением небольшого количества Sc и Zr составляет 736 МПа при комнатной температуре. Однако при температуре 300 °С предел прочности при растяжении этих сплавов снизился заметно и составлял 118 МПа [9].

Следует отметить, что сплавы на основе Al выше 300 °С теряют значительную прочность. Чтобы преодолеть это ограничение, были разработаны алюминиевые КМ, упрочнёнными различными керамическими структурами, которые могут заменить титан и даже сталь. КМ на основе Al привлекли большое внимание современного материаловедения благодаря своим превосходным свойствам. Рост производства металоматричных композитов на основе Al был обусловлен потребностью в легких и высокоэффективных конструкционных материалах, работающих при повышенных температурах, применяемых в автомобильной, аэрокосмической, авиационной, электронной и в других промышленности [10]. Из-за их высоких термомеханических характеристик и необходимости материалов с высокой прочностью и жесткостью, спрос на алюмоматричные КМ вырос в несколько раз за последние 20 лет. Благодаря своим превосходным физико-механическим характеристикам, таким как высокая прочность, низкая плотность и коррозионная стойкость, КМ на основе Al стали идеальным кандидатом для аэрокосмической, военной, автомобильной промышленности и др. [11]. Оксид алюминия (Al_2O_3) и карбид кремния (SiC) являются армирующими материалами, которые наиболее часто используются для получения КМ на основе Al [12]. Al_2O_3 является широко используемым армирующим материалом, который демонстрирует превосходную коррозионную и термомеханическую свойства, следуя за SiC. Сложной задачей при

изготовлении КМ армированными керамическими частицами является обеспечение равномерного распределения армированных частиц без агломерации и с минимальным количеством межфазных реакций [13]. Свойства алюмоматричные КМ могут быть изменены путем изменения состава и объемного процентного содержания упрочняющей фазы. По сравнению с традиционными сплавами на основе Al, основными преимуществами алюмоматричные КМ являются [14]:

- Высокая прочность;
- Высокая жесткость;
- Низкая плотность;
- Высокие механические свойства при повышенных температурах;
- Высокая теплопроводность;
- Низкий коэффициент теплового расширения;
- Большой срок эксплуатации;
- Высокие и адаптированные электрические характеристики;
- Высокая стойкость к абразивному износу;
- Высокая стойкость к ударному износу.

На протяжении многих лет КМ на основе Al используются во многих конструкционных, не конструкционных и функциональных областях техники. Например, использование алюмоматричных КМ в автомобильной промышленности обусловлено преимуществами производительности, экономичности и экологичности, которые приводят к снижению шума, уменьшению расхода топлива являются основными преимуществами КМ на основе Al. В различных областях применения КМ на основе Al призваны заменить монолитные материалы, такие как композиты на основе полимеров, черные сплавы, титановые сплавы и алюминиевые сплавы. Кроме того, благодаря выборочному армированию и методом получения, алюмоматричные КМ могут стать коммерчески оправданным решением для широкого спектра применений [15, 16].

1.2 Области применения КМ на основе Al

КМ на основе Al обладают хорошими характеристиками по сравнению с традиционными сплавами на его основе, которые широко применяются в автомобильной, авиационной, аэрокосмической, электронной промышленности благодаря своей высокой прочности, высокой коррозионной стойкости, низкой стоимости и плотности [17-20].

Автомобильная промышленность. Применение КМ на основе Al в автомобильной промышленности позволяет добиться высоких эксплуатационных характеристик изделий,

снижения веса, высоких механических свойств, которые используются для изготовления поршней двигателей, поршневых колец, шатунов, автомобильных тормозных систем (тормозных роторов, тормозных поршней, тормозных колодок и суппортов), автомобильных приводных валов и др. (рисунок 1). В 1980 года Японская компания Toyota из КМ на основе изготовили поршневые кольца, шатуны и другие детали [21]. Поршень работает при очень высокой температуре и давлении в цилиндре, поэтому материал, который используется для изготовления поршня, должен обладать высокой теплопроводностью и износостойкостью. Для этого можно использовать КМ на основе Al, которые обеспечивают высокие механические и трибологические свойства, низкую стоимость, а также позволяют снизить вес поршня. Использование КМ на основе Al для изготовления шатуна снижает нагрузку на вал, что приводит к уменьшению расхода топлива в двигателе и повышению мощности двигателя [22].



Рисунок 1 – Тормозные роторы изготовленный из алюминиевых композитов [23]

Авиационная промышленность. КМ на основе Al нашли широкое применение в авиационной промышленности для производства крыльев, рулей, закрылков, фюзеляжа, а также других детали самолетов, вертолетов и других крупных летательных аппаратов благодаря низкой плотности, высокой удельной прочности, высокой теплопроводности, высокой коррозионной стойкости и износостойкости [24]. В газотурбинном двигателе Al КМ используются для изготовления направляющих лопаток выхода вентилятора. Они также используются в качестве втулок вращающихся лопастей в вертолетах и в качестве брюшных плавников и дверей крышки доступа к топливу в военных самолетах [25]. КМ на

основе Al, упрочнённый бором, применяется в двигательных установках спутников и самолетов, который является экономически эффективным решением для замены титановых лопаток турбин и лопаток вентиляторов компрессоров. Эти композиты не только легче титановых композитов, но и значительно снижают стоимость эксплуатации, обладают хорошей ударопрочностью и обеспечивают стабильность размеров при высоких температурах [26-28].

Электронная промышленность. Современное электронное оборудование нового поколения выделяет больше тепла. Поэтому отвод тепла в электротехнических устройствах становится одной из главных проблем. Тепло является основной причиной выхода из строя любого электронного устройства, поэтому отвод тепла или рассеивание его из системы в наибольшей степени необходимы. Теплоотводы широко используются в электронных устройствах и стали практически необходимыми в компьютерных устройствах, как в процессорах. Небольшой изъём в коэффициенте теплового расширения между материалом и теплоотводом приводит к термической усталости. Материал, идеально подходящий для электрических и электронных приложений, должен обладать термомеханическими и теплофизическими свойствами, обеспечивающими максимальную теплопередачу в сочетании с минимальными тепловыми деформациями. Развитие металломатричных композитов с высокой теплопроводностью и низким коэффициентом теплового расширения является одним из последних достижений в области новых материалов и стало ключом к решению проблем быстрой теплопередачи и теплоотвода в электронных устройствах. Многие упрочняющие материалы, в том числе нитриды, оксиды и карбиды, имеют низкий коэффициент теплового расширения, и при их соединении с Al получается материал с низким коэффициентом теплового расширения и высокой теплопроводностью. КМ на основе Al упрочнённые SiC, имеют низкой коэффициентом теплового расширения, низкой плотности и хорошей теплопроводности, который в настоящее время в электронных приложениях используются для электронной упаковки и в теплоотводах. Материалы для электронной упаковки должны конструктивно поддерживать электронные компоненты, защищать от вредного воздействия атмосферы и рассеивать избыточное тепло электронных компонентов. Важнейшими характеристиками таких материалов являются высокая жесткость, высокая теплопроводностью, низкий коэффициент теплового расширения и низкая плотность [17, 29, 30].

1.3 Разработка технологии получения КМ на основе Al методом порошковой металлургии

КМ на основе Al изготавливаются с использованием различных технологий, такие как твердофазные [31, 32], жидкофазные [33-36], аддитивное производство [37, 38], а также методы порошковой металлургии (ПМ) [39-42]. Каждая технология имеет определенные преимущества, ограничения и недостатки. Согласно литературным данным, метод ПМ является наиболее подходящий метод для изготовления КМ на основе Al и имеет ряд преимуществ перед другими методами изготовления КМ, таких как более низкая температура процесса, низкое энергопотребление и возможность изготовления сложных деталей, которые другие методы не позволяют получить. Метод ПМ позволяет получать КМ с высокой плотностью и низкой пористостью, обеспечивая однородное распределение частиц, что повышает прочность, твердость и износостойкость материала [43].

1.3.1 Горячее прессование

Горячее прессование (ГП) широко используемый метод ПМ для получения более плотных материалов при относительно низких температурах спекания, и он стал наиболее распространенным методом для изготовления КМ [44]. Суть метода состоит в получения компактного материала из порошка под высоким давлением, при высокой температуре и низкой скорости деформации. Технология ГП одновременно совмещает в себе процессы спекания и прессования (рисунок 2). Такое совмещение процессов позволяет реализовать наблюдаемый при повышении температуры рост текучести рабочего материала и получать практически беспористые и плотные материалы. Как правило, уплотнение происходит за счет перегруппировки частиц, пластической деформации, диффузии по границам зерен и ликвидации пор. Например, Янг и др. [45, 46] приготовили КМ на основе Al армированного частицами SiC методом ГП и изучили влияние содержания частиц SiC на механические свойства композитов. Результаты исследований показали, что содержание SiC и размер частиц влияют на характеристики композитов. Вследствие этого исследователи тщательно изучили влияние размера и объемной доли частиц SiC на сложную микроструктуру композитов Al-SiC. Кроме того, они тщательно исследовали, как размер частиц SiC влияет на механические свойства и деформационное поведение этих КМ [46].

Наибольшее распространение в промышленности получил способ одноосного ГП порошков в токопроводящих матрицах, которые одновременно служат и нагревателями. Для изготовления таких матриц чаще всего используется мелкозернистый графит, однако

при температурах прессования ниже 1000 °С используют также металлические матрицы из жаропрочных сплавов (рисунок 3). При более высоких температурах наряду с графитовыми, также применяют матрицы из тугоплавких оксидов, боридов, карбидов и других соединений. Для предотвращения взаимодействия прессуемого материала со стенками матрицы внутреннюю поверхность последней покрывают инертными составами (нитрид бора, жидкое стекло, эмаль и др.). Для защиты прессуемого материала от окисления процесс прессования проводят в защитной атмосфере или вакууме [47-50].

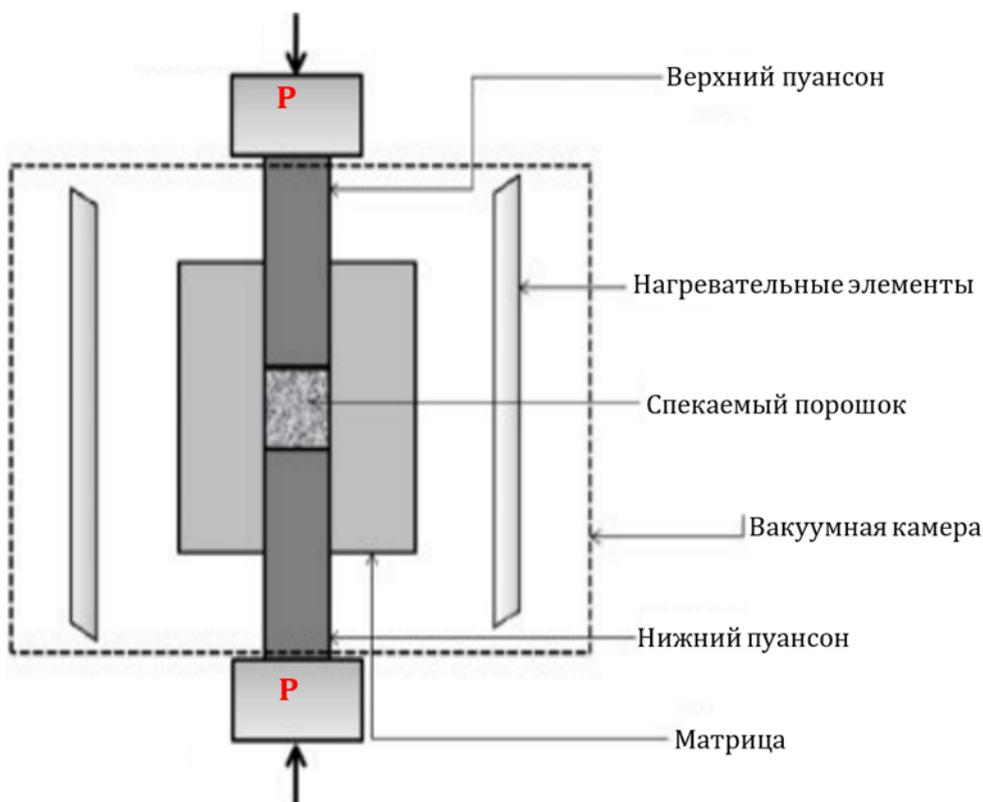


Рисунок 2 – Схема процесса формирования порошков методом ГП [45]

Преимуществом технологии ГП является высокая производительность. Данную технологию в основном применяют для формирования твердых сплавов, высокоэнтропийных сплавов и хрупких материалов при изготовлении алмазно-режущих инструментов и технической керамики. Назвать этот метод экономически выгодным также достаточно сложно ввиду высокой стоимости пресс-оснастки и больших затрат при изготовлении изделий с малыми допусками [51, 52].



Рисунок 3 – Графитовая (а, б) и металлическая (в, г) матрица для формования порошков методом ГП [45]

1.3.2 Искровое плазменное спекание

Искровое плазменное спекание (ИПС) – это новая технология спекания для уплотнения сплавов [53, 54], керамики [55], композитов [56-58] и др. В отличие от традиционных методов ГП, которые требуют тепла, генерируемого электрическим током, проходящим через нагревательные элементы, технология ИПС не требует никаких нагревательных элементов. Вместо этого ИПС генерирует тепло, пропуская высокоимпульсный постоянный ток через токопроводящую матрицу и образец, подлежащий спеканию. Процесс ИПС нагревает порошковый компакт непосредственно импульсными дуговыми разрядами, что позволяет достичь очень высокой тепловой эффективности. Таким образом, данная технология позволяет получать более чистые и плотные материалы. В результате плотность материала в процессе ИПС обычно достигается очень быстро (т.е. в течение нескольких минут) и может быть достигнута при температурах на 200-500 °С ниже, чем при обычном методе ГП. Процессу спекания способствует давление, которое способствует пластическому течению материала, а также генерируемая плазма, что ускоряет процесс спекание. Метод ИПС также контролирует микроструктуру, обеспечивая уменьшение зерен и однородную дисперсию армирующей фазы. Контролируемая микроструктура способствует улучшению механических, термических, физических и других свойств спеченной массы [59-61]. На рисунке 4 показана схематическая конфигурация формования порошков методом ИПС.

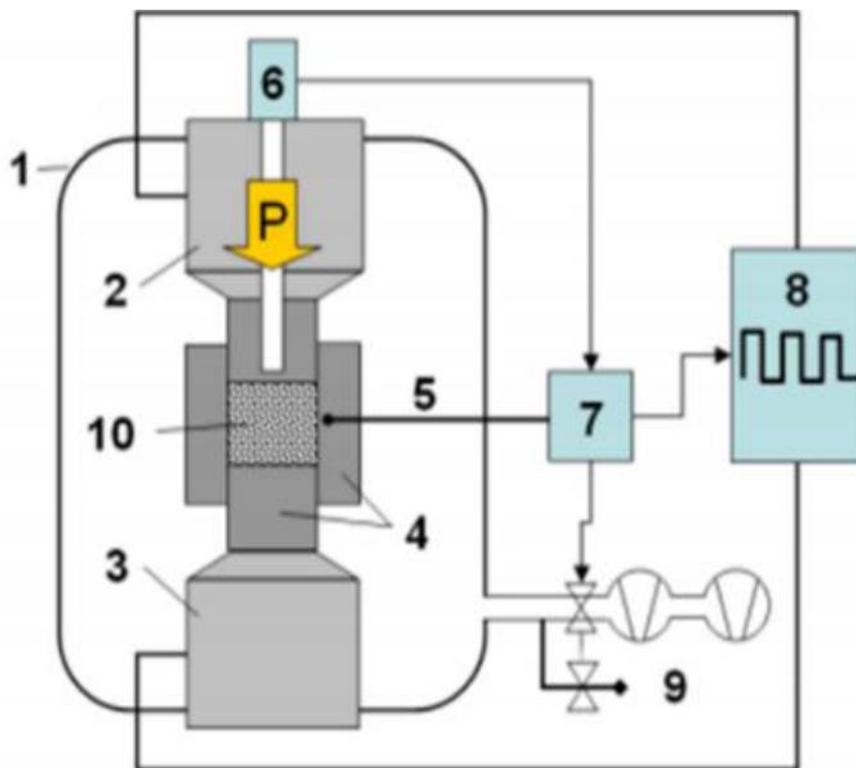


Рисунок 4 – Схема процесса формования порошков методом ИПС [62, 63]
 1-рабочая зона, 2-верхний пуансон, 3-нижний пуансон, 4-графитовая матрица, 5-термопара, 6-пирометр, 7-контроллер системы, 8-генератор импульсов тока, 9-модули создания печной атмосферы, 10-спекаемый порошок

К преимуществам технология ИПС относятся: (1) объединение этапов упрочнения и спекания в одну операцию, (2) короткое время спекания, (3) высокая диффузия микро- и макрочастиц, (4) высокая плотность и контролируемая пористость материала, (5) минимальный рост зерен, (6) равномерное спекание одно- и многокомпонентных материалов, (7) равномерное распределение тепла, (8) позволяет работать при температуре выше 2000 °С и т.д. [64]. Метод ИПС был достаточно хорошо изучен и широко применяется для спекания различных материалов, в том числе для получения КМ на основе Al [65, 66]. ИПС придает превосходные механические свойства консолидированным металломатричным КМ. Эффективность данной технологии была продемонстрирована в ряде работ. Например, в результате метода ИПС Al композит упрочнёнными углеродными нанотрубками, проведенного в работе [67], прочность на разрыв составила 158 МПа, что выше, чем при использовании метода индукционного плавления [68], (прочность на разрыв 115 МПа) и метода плазменного напыления [69] (прочность на разрыв 83 МПа).

Следует отметить, что среди методов консолидации порошков, технология ИПС является наиболее перспективным методом, придавая материалам превосходные свойства, поскольку ИПС подавляет рост зерен, удаляет примеси и обеспечивает полное уплотнение

композита ближе к теоретическому, которое осуществляется за счет подачи постоянного тока, в отличие от других традиционных методов спекания, таких как ГП.

1.4 Влияние армирующих частиц на механические свойства КМ на основе Al

Механические свойства КМ на основе Al в значительной степени зависят от размера частиц, их объемной доли и распределения упрочняющих добавок в матрице. В частности, механические свойства возрастают с увеличением объемной доли частиц и/или уменьшением их размера при условии равномерного распределения в матрице. Наиболее распространёнными видами армирующих частиц являются: частицы оксидов (Al_2O_3 , SiO_2 , TiO_2) [70, 71], карбидов (SiC , TiC) [72], нитридов (AlN , BN , Si_3N_4) [73, 74], боридов (AlB_2) [75] углеродные нанотрубки [76], интерметаллиды [77], высокоэнтропийные сплавы [78] и др. Правильный выбор армирующих материалов обусловлен условиями эксплуатации полученных КМ.

1.4.1 Карбиды

Карбиды являются тугоплавкими высокотвердыми и высокомодульными керамическими соединениями, и присутствие в Al матрице таких керамических частиц, не растворяющихся в ней, вызывает значительное улучшение механических свойств, в том числе в условиях повышенных температур при сохранении малого удельного веса, и других значимых свойств алюминия. SiC [79], TiC [80], а также B_4C [81] являются наиболее эффективными и часто используемыми керамическими соединениями, армирующими КМ на основе Al.

Основными способами получения данных композитов являются литейные методы и методы ПМ. Крайне важными являются вопросы обеспечения достаточно сильной адгезионной межфазной связи между наполнителем и матрицей, а также равномерного распределения частиц армирующей фазы по объему композита. Однако решение этих проблем является большой технологической проблемой, особенно в случае наноразмерных частиц армирующей фазы. Керамические материалы, в том числе и карбид титана (TiC), не смачиваются расплавом чистого алюминия при температурах ниже $1000\text{ }^\circ\text{C}$, так как в этих условиях краевой угол смачивания у них больше 90° . В связи с этим приходится принимать дополнительные меры для обеспечения смачивания, например, повышение температуры и времени контакта компонентов композита, покрытие армирующих частиц другими элементами (Cu , Ni или Si), легирование расплава алюминия кремнием, медью, титаном,

магнием, которые могут вступать в химические реакции, разрушая поверхностные оксидные пленки или препятствуя их образованию. Существуют и другие способы улучшения смачиваемости между компонентами КМ. В работе [79] было предложено проводить окислительную обработку частиц SiC (для сравнения нано и микронного размера) для улучшения межфазного сцепления и механических свойств. Для этого их подвергали шаровому размолу при 200 об/мин в течение 4 ч, после чего прокаливали при 1100 °С на воздухе в трубчатой печи и совместно с порошком Al подвергали процессу механического легирования в шаровой мельнице с последующим уплотнением методом ИПС в течение 20 мин при температуре 580 °С и 30 МПа для получения спеченных цилиндров. Затем спеченные цилиндры подвергали горячей прокатке с деформацией высоты 40 % после 3 проходов. Результаты исследования показывают, что после прокаливания сырых микро-SiC и нано-SiC, эффект упрочнения, окисленного SiC выше, чем у сырого, что в первую очередь объясняется более заметным эффектом механизма упрочнения Орована. Анализ влияния размера частиц на свойства КМ показал, что упрочняющий эффект композита с частицами нано-SiC несколько выше, чем с микро-SiC при содержании армирующих частиц менее 7 об. %, но уступает ему при содержании более 7 об. %. Помимо этого, важно отметить, что в структуре были выявлены скопления агломератов [79].

Проблема склонности к агломерации частиц армирования, особенно, если говорить о наноразмерных частицах, является достаточно распространенным явлением. Это происходит вследствие возрастания величины межчастичных адгезионных сил с уменьшением размера частиц армирующего материала. На равномерное распределение наночастиц может оказывать влияние и количество легирующего компонента. В работе [82] авторы изучали предварительно легированные порошки 6711, смешанные с SiC в диапазоне от 5 до 20 % по объему. Композитный материал спекался в вакууме при температуре 630 °С. Благодаря равномерному распределению частиц SiC плотность материала, а также предел текучести, износостойкость и коррозионная стойкость возрастали, но только до содержания 10 % SiC по объему. Свыше 10 %, SiC вызывал агломерацию, негативно влияя на уплотнение и механические свойства [82]. В работе [83] удалось добиться равномерного диспергирования частиц β -TiC вдоль границ частиц α -Al. Включение наночастиц TiC оказало значительное влияние на полученную микроструктуру, способствуя созданию хорошо распределенной сети армирования в матрице. Кроме того, введение 6%TiC обеспечило повышение твердости композитов Al-6%TiC до 51 HV, относительной плотности до 4%, а также, за счет образования защитных оксидных слоев, износостойкости. Значительное повышение износостойкости также было достигнуто путем введения частиц

карбида бора B_4C (5, 10 и 15 об. %) в алюминиевый сплав Al6061 методом трения с перемешиванием [84]. Результаты исследования микроструктуры показали равномерное распределение частиц армирования без образования агломератов. Прочность композита на разрыв увеличивалась с увеличением процентного содержания частиц карбида бора, максимальная прочность 347 МПа была достигнута при содержании 15 % B_4C [84].

Ориентирование на улучшение межфазного сцепления может привести и к нежелательным последствиям в виде протекания реакции между армирующим компонентом и материалом матрицы. Так, в результате улучшения межфазного взаимодействия и прохождения реакции между SiC и Al матрицей образуется гексагональная пластинчатая фазы Al_4C_3 и кремния. Становясь причиной хрупкого разрушения, данная фаза приводит к снижению механических свойств КМ [85, 86].

1.4.2 Бориды

Бориды – это бинарные соединения бора с более электроположительными химическими элементами, в частности с металлами. Эти соединения характеризуются прочными связями между атомами бора, причем стремление к образованию и усилению этих связей увеличивается с повышением содержания бора в боридных фазах. Анализ влияния частиц TiB_2 на эволюцию микроструктуры, механические и трибологические свойства КМ на основе Al путём ВЭШР с последующим ИПС представлен в работе [87]. Твердость по Виккерсу композитов возрастает с увеличением содержания TiB_2 . Композит с содержанием 15 об. % TiB_2 имеет самую высокую твердость 301,7 HV, что на 66,8 % выше, чем у неармированного материала. Износостойкость композитов значительно увеличилась за счет увеличения твердости и образования трибопленок, богатых оксидами. Однако скорость износа композита с содержанием 15 об. % TiB_2 выше, чем у композита с содержанием 10 об. % TiB_2 , что свидетельствует о снижении износостойкости. Механизм износа изменяется от сильного расслоения и испарывания в неармированном сплаве Al2024 до износа с преобладанием истирания в КМ [87].

В работе [88] авторы изучали влияние армирования TiB_2 на механические и трибологические свойства композита на основе алюминиевого сплава 5052 методом литья с перемешиванием. Анализ влияния частиц TiB_2 на механические и трибологические свойства алюмоматричного 5052- TiB_2 композита показал, что с увеличением концентрации борида титана до 7,5 масс. % твердость композита линейно увеличивается. Износостойкость композита увеличилась на 28 % (нагрузка 10 Н) и на 36 % (нагрузка 50 Н) при высокой скорости скольжения 3 м/с.

Композиты на основе Al, армированные частицами ZrB_2 , были получены методом ПМ и исследовано равномерное распределение частицы ZrB_2 и их влияние на механические свойства Al композита. Результаты показали, что увеличение содержания ZrB_2 способствует росту неоднородности распределения армирующего компонента в матрице и, как следствие, негативно сказывается на механических характеристиках КМ. Анализ на износостойкость продемонстрировал почти линейный рост износа и коэффициента трения образцов с увеличением приложенной нагрузки. Другое исследование [89] было направлено на получение гибридных композитов на основе Al с различными массовыми соотношениями частиц ZrB_2 и B_4C методом литья с перемешиванием. Микроструктурный анализ показал равномерное распределение армирующих частиц в матрице, однако, увеличение концентрации плотных частиц ZrB_2 приводило к увеличению пористости, максимально зарегистрированное значение которой 11,18 %, было зафиксировано для двойного армирования с 20 масс.%. Отмечается, что использование двойного армирования приводит к повышению твердости на 31,86 % по сравнению со сплавом AA2014. Максимальное увеличение значения прочности на разрыв (44,1 %) было достигнуто при 20 масс. % двойного армирования, однако прирост прочности сопровождался потерей удлинения на 25,6 % по сравнению с чистым сплавом AA2014. Было отмечено, что твердость, прочность на разрыв и стойкость к истиранию незначительно улучшаются при добавлении 5 масс. % B_4C отдельно, но в значительной степени с комбинацией B_4C и ZrB_2 [89].

1.4.3 Нитриды

Нитридами являются соединения азота с менее отрицательными элементами, например, металлами, образующиеся при высоких температурах. Нитриды обладают рядом важных свойств, такими, как высокая механическая прочность, высокая термостойкость, высокая теплопроводность, высокая химическая и термическая и огнеупорность. BN [90] и Si_3N_4 [91] являются наиболее часто встречающимися армирующими добавками, применяемыми для КМ на основе Al.

Существуют различные модификации BN, в зависимости от которых изменяются и его свойства. Из всех возможных вариантов модификаций отдельно стоит выделить следующие: гексагональная h -BN, в виде разнообразных аморфных модификаций, нанотрубок и монослоев. BN отличается хорошими смазочными свойствами, как при низких, так и при высоких температурах, высокой теплопроводностью (1700-2000 Вт/мК), прочностью (предел прочности при растяжении составляет 30 ГПа) и низкой плотностью

(2,7 г/см³). Все эти свойства делают BN перспективным армирующим материалом для упрочнения Al [90].

Помимо различных морфологических структур BN, применяемых в качестве упрочняющих добавок для КМ на основе алюминия, возможно образование таких промежуточных фаз, как AlN и AlB₂, оказывающих положительный эффект на прочность композита [92, 93]. В работе [94] методом ИПС были получены КМ на основе Al, упрочненные 5 об. % BN. Анализ микроструктуры показал, что, помимо зерен BN, композиты Al-BN содержат два типа армирующих фаз, а именно, AlB₂ частицы которой расположены внутри зерен Al, и AlN, образовавшаяся вдоль границ зерен Al в виде тонких слоев. Полученные результаты показывают структурные изменения, происходящие в композитах Al-BN и несомненно влияющие на свойства КМ.

Наноллисты BN обладают высокой удельной поверхностью, высокой прочностью и теплопроводностью с исключительными электроизоляционными свойствами, а также стойкостью к окислению [95, 96]. Однако наноллисты с высокой поверхностной энергией склонны к агломерации, поэтому важной и в то же время сложной задачей является равномерное их распределение в Al матрице. В работе [97] были получены композиты на основе Al, упрочнённые наноллисты BN, полученные путем ВЭШР со скоростью с постепенным добавлением наноллисты BN и последующим спеканием при температуре 600 °C в вакууме, давление спекания и скоростью нагрева составили 50 МПа и 50 °C/мин, соответственно. Такой метод позволил увеличить площадь поверхности порошка и обеспечил однородное распределение наноллистов в Al матрице. Прочность при растяжении образца Al с 2,0 об. % наноллистов BN была повышена на 69 % по сравнению с чистым Al и составила 220 МПа. Исследование подтвердило, что наноллисты BN являются отличными армирующими фазами для улучшения механических свойств Al [97].

Нанотрубки BN являются термически стабильным материалом, выдерживающим температуры до 950-1000 °C. Помимо этого, по сравнению с углеродными нанотрубками, которые подвергаются окислению уже при 500 °C, нанотрубки на основе BN начинают окисляться при значительно более высоких температурах (около 950 °C). Высокая прочность на разрыв (до 61 ГПа) и модуль упругости вместе с вышеперечисленными высокими свойствами делают данный материал перспективной армирующей добавкой в качестве упрочнителя для КМ [98]. В работе [99] был получен КМ на основе Al, упрочнённые нанотрубками BN методом ПМ, включающий в себя мокрое смешивание с последующим синтезом методом ИПС. Результаты исследования показывали, что полученные КМ демонстрируют превосходную плотность 98-99 %. Прочность на сжатие была повышена на 50 % при добавлении 5 об. % нанотрубок BN в Al матрицу. Для оценки

деформируемости материал был подвергнут холодной прокатке. Последующий микроструктурный анализ показал, что толщина образца после 1 цикла холодной прокатки была уменьшена на 75 %, при этом трещин или разрушения выявлено не было, что говорит о высокой деформируемости полученного Al композита, упрочнённого нанотрубками BN [99].

Благодаря высоким механическим, термическим свойствам и химической стойкости при высоких температурах Si_3N_4 является одним из основных материалов, используемых в тяжелых условиях эксплуатации, включая режущие инструменты, компоненты двигателей и электронную упаковку, а также в качестве упрочняющей добавок в КМ [100]. В работе [101] были получены композиты на основе AA6351, упрочненные частицами Si_3N_4 методом литья с перемешиванием. Проведенный анализ микроструктуры показал равномерное распределение армирующих частиц Si_3N_4 в матрице AA6351. Значения микротвердости линейно возрастают от 67 HV при 0 масс. % до 94 HV при 3 масс. % с увеличением концентрации частиц Si_3N_4 . Помимо этого, композит AA6351- Si_3N_4 показал повышение прочности на разрыв до пикового значения 210 МПа при 3 масс. % Si_3N_4 , что на 57,89 % выше, чем у чистого сплава AA6351. Твердость, ударная вязкость и предел текучести линейно возрастали с увеличением концентрации Si_3N_4 , при этом скорость износа непрерывно снижалась. Таким образом, данное исследование показало исключительно положительное влияние частиц Si_3N_4 на структуру и механические свойства полученного КМ [101].

1.4.4 Оксиды

Оксиды – это бинарное соединение химических элементов с кислородом, обладающими превосходными физическими, химическими, механическими, трибологическими и др. свойствами, который используется в качестве упрочняющих добавок для получения КМ. Наиболее распространёнными оксидами, который применяются для изготовления КМ на основе Al являются: оксид алюминия (Al_2O_3), диоксид циркония (ZrO_2), диоксид титана (TiO_2), диоксид кремния (SiO_2), оксид иттрия (Y_2O_3) и др. Оксид алюминия (Al_2O_3) является одной из наиболее распространённых армирующих добавок, используемой для введения в КМ на основе Al [102]. Al_2O_3 обладает такими полезными свойствами, как высокие температуры плавления, твердость и прочность, износостойкость и химическая устойчивость [103]. Al_2O_3 активно используется для получения КМ на основе Al методами ПМ. В работе [104] были получены композиты с содержащие 10 15 и 20 об. %, Al_2O_3 . Композиты были получены путем механического

легирования и последующего спекания методом ГП при давлении 200 кН и температуре 630 °С. Механические свойства, включая твердость, прочность на растяжение и сжатие композитов увеличиваются с увеличением объемной доли Al_2O_3 . В работе [105] показано, что механизм Орована вносит основной вклад в упрочнение, поскольку в процессе деформации происходит активное взаимодействие наночастиц и дислокаций, а также интенсивное торможение дислокаций наночастицами. Кроме того, увеличению прочности способствуют несколько других механизмов, включая зернограничное и дисперсионное упрочнения, а также дислокационное, вызванное несоответствием модулей упругости [105].

В работе [106] нанокompозиты готовили на основе сплава 7475 с добавкой 10 и 20 масс. % частиц ZrO_2 , который привело к уменьшению размера зерен твердого раствора Al после измельчения примерно до 40 нм. Композиты были консолидированы методом ГП в вакууме при температуре 380 °С и давлении 600 МПа. Механические свойства полученных композитов, таких как, твердость и прочность на сжатие были выше, чем у образца без содержания ZrO_2 за счет измельчения размера зерна [106].

В работе [107] были изготовлены композиты из сплава AA7075 с дисперсными частицами TiO_2 методом механического легирования с последующим ГП. Механические свойства полученных композитов увеличиваются с увеличением объемной доли частиц TiO_2 . Работа [108] была посвящена изучению влияния температуры спекания и доли TiO_2 на механические свойства и микроструктуру композитов Al- TiO_2 . Композиты сначала измельчали в шаровой мельнице в течение 1 часа. Далее полученные смеси осаживали на гидравлической прессе при нагрузке 400 кН. Затем осуществляли процесс спекания с использованием электрической муфельной печи при трех температурах: 350, 450 и 550 °С в течение 3 часов. В результате исследования установлено, что при увеличении массовой доли TiO_2 от 3 до 12 %, а температуры спекания от 350 до 550 °С наблюдается повышение прочности на сжатие на 8,22 % и твердости на 19,76 % по сравнению с чистым Al. В другой работе [109] анализировали влияние TiO_2 на износостойкость и микротвердость КМ на основе Al. Исследование микроструктуры КМ показало равномерное распределение TiO_2 по всей матрице. Анализ свойств показал, что износостойкость и микротвердость возрастают с увеличением содержания TiO_2 [109].

В работе [110] были получены композиты на основе Al, армированные частицами SiO_2 методом высокоэнергетического шарового размола, с последующим компактированием при в 200 МПа. Полученные компактные композиты подвергали спеканию в атмосфере аргона при 610 °С в течение 1 ч. Анализ механических свойств композитов, армированных наночастицами SiO_2 , показал, что добавление всего 1 масс. %

наночастиц SiO_2 увеличивает твердость и прочность на разрыв на 41,8 % и 24,8 %, соответственно. Однако дальнейшее увеличение массовой доли частиц приводило к снижению механических свойств [110].

На сегодняшний день Y_2O_3 не получил широкого распространения в качестве армирующего компонента для получения КМ на основе Al. Однако в литературе представлены некоторые работы, свидетельствующие о его положительном влиянии на свойства КМ. В работе [111] исследовали влияние времени измельчения на морфологию и распределение частиц, а также на выявление способов упрочнения КМ на основе Al сплава AA7075, упрочненного частицами Y_2O_3 (0,5 масс. %) путём механического легирования с последующим ГП. Увеличение времени размола (2-10 ч) способствовало повышению однородности распределения Y_2O_3 в матрице AA7075, однако отрицательно сказалось на прочности при растяжении. На это повлияло отсутствие прочного межфазного взаимодействия, вызванного снижением способности к спеканию из-за высокой твердости частиц. Механическое легирование в течение 10 ч позволило увеличить твердость композитов на 164 % по сравнению с образцом без упрочнения Y_2O_3 [111].

1.4.5 Интерметаллиды

Интерметаллические соединения (интерметаллиды) – это соединение двух, трёх или более металлов. Интерметаллиды имеют высокую температуру плавления, относительно низкую плотность, сильную устойчивость к окислению и высокую теплопроводность. Интерметаллиды применяются как магнитные и жаропрочные конструкционные материалы, а также в качестве упрочняющей добавок для получения КМ. В сплавах с высоким содержанием Al, легированных Ni, образуется интерметаллическая фаза Al_3Ni . Эта твердая фаза является потенциальным армирующим материалом для упрочнения КМ на основе Al благодаря своим уникальным механическим свойствам [112].

В работе [113] КМ на основе Al упрочнённые нанокристаллическими интерметаллическими частицами Ni_3Al , были синтезированы методами ПМ. Результаты измерений твердости показали, что содержание 4 об. % нанокристаллического Ni_3Al повышает твердость композитов ($96,5 \pm 6 \text{ HV}_{0,1}$, в три больше чем чистого Al). Авторы в работе [114] исследовали термическую стабильность композита на основе Al упрочнённого 5 об. % Ni_3Al . Результаты показали, что Ni_3Al стабилен при температурах до 300 °C. После этого происходит растворение частиц с образованием фаз Al_3Ni и Al_3Ni_2 . Чтобы сохранить нанокристаллическую структуру порошка, процесс спекания должен быть быстрым по времени и с низким тепловыделением.

В работе [115] изучали влияние интерметаллических соединений Al-Ni, на микроструктурные, механические и трибологические свойства матрицы Al. Композиты на основе Al, армированные интерметаллическим соединением Al₃Ni были получены последовательными этапами высокоэнергетическим механическим легированием и спеканием без давления. Максимальный предел прочности на сжатие демонстрировал композиты с добавлением 10 масс. % Ni (485 МПа). При увеличении содержания Ni до 20 масс. % предел прочности на сжатие уменьшился до 391 МПа, однако скорость износа композитов значительно снизилась [115].

Fathy и др. [116] исследовали микроструктуру, механические и магнитные свойства КМ на основе Al, упрочнённые частицами Fe. Было замечено, что порошки Fe были равномерно распределены в Al матрице и было достигнуто значительное увеличение твердости, прочности на сжатие и пластичности. Максимальная твердость и прочность на сжатие композита Al-15%Fe составляло 65 HV и 550 МПа, при сохранении значительной деформации около 65 %. Механические свойства композитов увеличились за счёт равномерного распределения частиц Fe в Al матрице с образованием интерметаллической фазы Al₁₃Fe₄ и измельчения зерна [116].

Kumar и Devi [117] исследовали механическое поведение сплава Al6061, армированного частицами меди различной массовой концентрации. Микроструктурный анализ показал, что частицы меди были равномерно распределены в матрице Al6061. Микроструктуры также состояли из крупных зерен Al с интерметаллическими частицами Cu на границах зерен. Значения твердости и прочности на растяжение композитов увеличивались по мере увеличения содержания частиц Cu до 8 масс. % за счёт образования интерметаллических соединений [117].

1.4.6 Высокоэнтропийные сплавы (ВЭС)

Уникальная и сложная микроструктура ВЭС отличает их от обычных сплавов. Микроструктура ВЭС является ключевым фактом, определяющим их исключительные физико-механические свойства. В зависимости от используемых составов, ВЭС могут иметь однофазную структуру, в которой все элементы, равномерно распределены по всему сплаву, или многофазную структуру, в которой имеются отдельные области с различными фазами [118]. Фазовая стабильность ВЭС влияет на микроструктуру: некоторые ВЭС сохраняют свою микроструктуру при высоких температурах, что делает их пригодными для высокотемпературных применений, в то время как некоторые ВЭС не стабильны при высоких температурах [119]. Знание и контроль микроструктуры ВЭС очень важны для

адаптации их свойств к конкретным условиям применения [120]. В отличие от обычных сплавов, которые изготавливаются на основе одного металла, ВЭС состоят из нескольких основных элементов - обычно 5 и более элементов. ВЭС демонстрируют исключительное сочетание прочности и пластичности, хорошую коррозионную стойкость, высокую вязкость разрушения и т.д. [121, 122]. Благодаря своим уникальным свойствам ВЭС применяются в качестве упрочняющей добавки для получения металломатричных КМ, в частности композитов на основе Al [123, 124].

В работе [124] были получены КМ на основе Al, упрочнённые ВЭС: $\text{Cr}_{20}\text{Mn}_{20}\text{Ni}_{20}\text{Cu}_{20}\text{Nb}_{10}\text{Co}_{10}$. Этот ВЭС был получен комбинацией шарового размола с последующим ИПС. в результате образовались фазы со структурами ОЦК и ГЦК, а также интерметаллиды при добавлении ВЭС в Al матрицу. Новые фазы интерметаллидов образуются в результате реакции между матрицей и элементами, образующими ВЭС. Микротвердость композитов при комнатной температуре значительно увеличивалась с ростом содержания ВЭС до 10 масс. % (96 HV), в то время как чистый Al имел значение микротвердости 35,8 HV. Увеличение твердости композитов связано с наличием образования количества фаз ОЦК в композите с 10 масс. % ВЭС, поскольку материалы с преобладанием ОЦК фазы имеют тенденцию демонстрировать более высокую твердость по сравнению с материалами с ГЦК фазой [124].

Tan и др. [125] использовали метод ИПС для консолидации композитов на основе Al, упрочнённых частицами $\text{Al}_{0,6}\text{CoCrFeNi}$ ВЭС. Полученные композиты демонстрировали высокой предел текучести при сжатии по сравнению с чистого Al. В аналогичном исследовании, проведенном Liu и др. [126], метод ИПС был использован для изготовления композитов на основе Al матрицей упрочнённых частицами AlCoCrFeNi ВЭС. Результаты исследования показали, что повышение температуры спекания композитов привело к увеличению межфазного слоя, также наблюдалось значительное улучшение пластичности и предела текучести композитов. Yuan и др. [127] в своем исследовании изучили структурные и механические свойства, композитов на основе Al матрицы, упрочнённых частицами CoCrFeMnNi ВЭС, полученных методом ИПС. Твердость композитов составляло 131 HV, что примерно на 64 % выше по сравнению с твердостью чистого Al. Увеличение твердости композита объясняется образованием интерметаллического диффузионного слоя толщиной около 6 мкм. Очевидно, что атомы в диффузионном слое диффундируют равномерно в течение всего процесса ИПС [127].

1.5 Механизмы упрочнения КМ

Для объяснения увеличения механических свойств КМ предложены различные механизмы упрочнения: (1) механизм упрочнения Холла-Петча за счет измельчения зерна; (2) механизм упрочнения Орована за счет расклинивания дислокаций наполнителями; (3) дисперсионное упрочнение за счет торможения дислокаций; (4) деформационное упрочнение за счет образования множества дислокаций; (5) упрочнение границ зерен за счет препятствия движения дислокаций на границах зерен [128, 129]

1.5.1 Упрочнение по механизму Холла-Петча

Эффект Холла-Петча, который является хорошо известным механизмом упрочнения, обусловлен влиянием размера зерна на прочность материала (за счет уменьшения размера зерна прочность увеличивается (рисунок 5)). Общую форму для описания упрочнения по механизму Холла-Петча можно оценить с помощью следующего уравнения [130]:

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

где: σ_0 – исходная прочность материала;

k – постоянная Холла-Петча;

d – размер зерна.

Для КМ размер зерна матрицы зависит от размера частиц и их объемной доли (при уменьшении размера частиц или увеличении объемной доли наночастиц размер зерна матрицы уменьшается). Из-за того, что наноразмерные наполнители препятствуют движению дислокаций, в металломатричные композиты обычно получается более высокий σ_0 . Кроме того, упрочнение металломатричных композитов является результатом более высокой константы Холла-Петча, k , из-за увеличения модуля упругости. Было показано, что при добавлении в матрицу большого количества упрочняющего материала Y_2O_3 приводит к измельчению зерна. Такое поведение обусловлено более высокой частотой закрепления границ зерен, который предотвращают их рост [128-130].

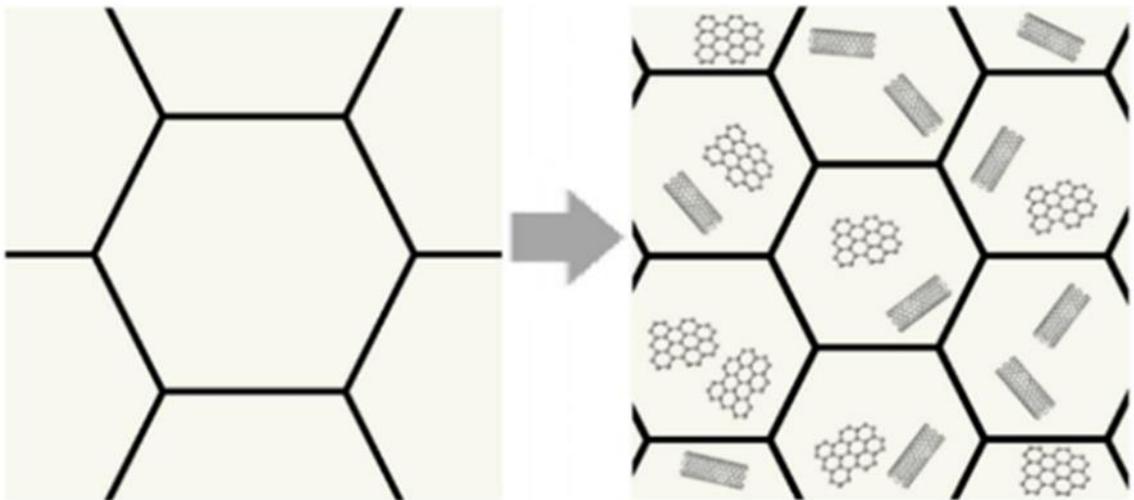


Рисунок 5 – Механизм упрочнения Холла-Петча за счет уменьшения размер зерна [128]

Было показано, что механизм упрочнения Холла-Петча является наиболее важным фактором независимо от типа армирования для композитов с металлической матрицей. Кроме того, этот эффект в большей степени зависит от объемной доли упрочняющих элементов по отношению к размеру частиц [130].

1.5.2 Упрочнение по Оровану

Упрочнение по Оровану описывает влияние твердых наночастиц таких как оксиды, нитриды, карбиды и др. с дислокациями на прочность композита. Было показано, что в композитах несоответствие коэффициента теплового расширения и модуля упругости приводит к появлению геометрически необходимых дислокаций вокруг каждой частицы (петли Орована) под действием внешней силы, которые приводят к высокой скорости упрочнения композитов (рисунок 6) [131, 132].

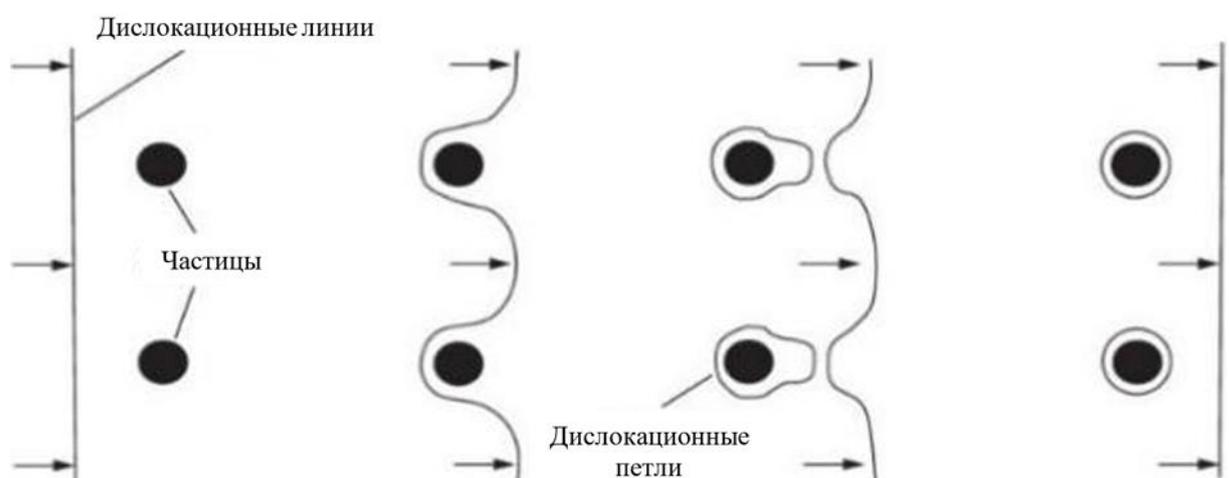


Рисунок 6 – Механизм упрочнение по Оровану [133]

Механизм упрочнение по Оровану можно оценить с помощью следующего уравнения [131, 132]:

$$\sigma_{\text{Orowan}} = \frac{0.13G_m b}{d_p[(1/2v_p)^{1/3}] \ln\left(\frac{d_p}{2b}\right)} \quad (2)$$

где: d_p – диаметр частиц;

G_m – модуль сдвига матрицы;

b – вектор Бюргера;

v_p – объемная доля частиц.

КМ упрочненные микрочастицами, усиление по Оровану незначительно, поскольку частицы упрочнения крупные, а межчастичное расстояние велико и имеет тенденцию к сегрегации на границы зерна. В отличие от этого, благодаря присутствию в металлической матрице высокодисперсных наноразмерных частиц наполнителя (размером менее 100 нм), в КМ упрочнение по Оровану становится более благоприятным. Хорошо известно, что наличие дисперсии наноразмерных (~100 нм) нерастворимых частиц в металле может значительно повысить сопротивление ползучести, даже при небольшой объемной доле (<1%), из-за того, что изгиб Орована необходим для того, чтобы дислокации обходили частицы. Для композитов, содержащих наночастицы, упрочнение часто объясняется механизмом Орована [131, 134].

1.5.3 Дисперсионное упрочнение

Дисперсионное упрочнение достигается путем добавления стабильных частиц (дисперсных частиц) и равномерного распределения частиц внутри крупнозернистой металлической матрицы, обеспечивая высокую прочность при комнатной и повышенной температуре, поскольку это препятствует скольжению и подъему дислокаций [135]. Относительный вклад зависит от конкретной системы сплавов и металлов, но, как правило, существует критическая дисперсия, при которой упрочнение достигает максимума. В режиме мелких частиц преципитаты, или частицы, являются связными и деформируемыми, когда дислокации проходят через них, в то время как в режиме крупных частиц частицы являются бесвязными и недеформируемыми, когда дислокации обходят их. Для деформируемых частиц, когда дислокации проходят сквозь частицу, важны внутренние свойства частицы, и прочность металла/сплава слабо зависит от размера частицы. Для

недеформируемых частиц, когда дислокации обходят частицы, прочность металла/сплава не зависит от свойств частиц, но сильно зависит от размера частиц и дисперсности, уменьшаясь с увеличением размера частиц или дисперсности. Переход от деформируемой к недеформируемой деформации, контролируемой частицами, легко распознать по изменению микроструктуры, поскольку «ламинарное» невозмущенное течение дислокаций в первом случае контрастирует с турбулентным пластическим течением в случае недеформируемых частиц. Последнее приводит к образованию высокой плотности дислокационных петель, диполей и других обломков, что приводит к высокой скорости упрочнения. Эта высокая скорость упрочнения является отличительной особенностью всех дисперсионно-упрочненных систем [135, 136].

Дисперсионное упрочнение является одним из важных механизмов упрочнения металлов и сплавов в частности Al и его сплавов. В особом случае дисперсионное упрочнение алюминиевых композитов осуществляется путем введения керамическими частицами оксидов, боридов, карбидов и др. (например, Al_2O_3 , SiC, TiC, B_4C , TiB_2). Количество таких частиц может варьироваться в значительных пределах (от нескольких до 70 об. %). Такие КМ во многом обусловлены уникальным сочетанием высоких прочностных характеристик и низкой плотности, что позволяет получать легкие и прочные изделия, обладающие стойкостью к разрушению в различных условиях эксплуатации [137-138].

1.5.4 Деформационное упрочнение

Деформационное упрочнение – это эффективный процесс упрочнения металлов/сплавов, когда в процессе пластической деформации образуется множество дислокаций. Дислокации образуются на границах зерен, свободных поверхностях, а также на границах раздела между решеткой матрицы и частицами второй фазы. Для образования дислокаций необходимо, чтобы к металлу было приложено напряжение, превышающее предел текучести. Это заставляет дислокации двигаться вдоль плоскостей скольжения до тех пор, пока они не встретят препятствие, которое закрепит концы дислокационной линии. Наиболее распространенным препятствием, которое зажимает дислокации, является наличие твердых частиц второй фазы внутри зерна. Дислокация пытается продолжить движение под действием приложенного напряжения, но только не защемленный участок линии способен двигаться, в то время как защемленные концы остаются неподвижными. Это приводит к изгибу дислокации в центре. Дислокация может изгибаться настолько сильно, что закручивается вокруг частиц, вызывающих защемление. Когда петляющая

дислокация касается самой себя, образуется новая дислокация. Новая дислокация может свободно перемещаться, в то время как зажатая дислокация остается в ловушке, и этот процесс образования новых дислокаций повторяется много раз [139-141].

При пластической деформации может образоваться огромное количество дислокаций: плотность дислокационных линий может увеличиться с 10^5 - 10^6 см⁻³ до 10^{12} - 10^{14} см⁻³. Однако создание большого количества дислокаций само по себе недостаточно для значительного повышения прочности. Для деформационного упрочнения необходимо, чтобы дислокации взаимодействовали и препятствовали движению друг друга. Поле деформации, окружающее дислокацию, отталкивает другие дислокации, и эти силы препятствуют движению дислокаций, когда они находятся в тесном контакте. Поскольку движение дислокаций становится более ограниченным, приложенное напряжение, необходимое для деформации металла, должно быть увеличено, что приводит к повышению прочности. Кроме того, при пересечении двух дислокационных линий они запутываются, что препятствует их движению и тем самым повышается прочность. Поскольку сопротивление движению дислокаций возрастает с увеличением их плотности, прочность металла повышается. Однако большое количество дислокаций может образоваться и вырасти небольшая трещина, которая приведет к разрушению металла. По этой причине повышение прочности путем дислокационного упрочнения обычно приводит к соответствующему снижению пластичности, а при очень высокой плотности дислокаций металл становится хрупким [139-141].

1.5.5 Упрочнение границ зерен

При зернограничном упрочнении границы зерен действуют как точки прижатия, препятствующие дальнейшему распространению дислокаций. Поскольку структура решетки соседних зерен отличается по ориентации, дислокации требуется больше энергии, чтобы изменить направление и переместиться в соседнее зерно. Граница зерна также гораздо более неупорядочена, чем внутри зерна, что также препятствует движению дислокаций в непрерывной плоскости скольжения. Препятствуя этому движению дислокаций, можно замедлить наступление пластичности и, следовательно, увеличить предел текучести материала [142-144].

Под действием напряжения существующие дислокации и дислокации, генерируемые источниками Франка-Рида, перемещаются по кристаллической решетке до тех пор, пока не встретят границу зерен, где большое атомное несоответствие между различными зернами создает отталкивающее поле напряжений, противостоящее

дальнейшему движению дислокаций. По мере распространения дислокаций к этой границе происходит накопление дислокаций, поскольку скопление дислокаций не может переместиться за границу. Дислокации генерируют отталкивающие поля напряжений, каждая следующая дислокация будет прикладывать отталкивающую силу к дислокации, находящейся на границе зерен. Эти силы отталкивания действуют как движущая сила, снижающая энергетический барьер для диффузии через границу, так что дополнительное нагромождение вызывает диффузию дислокаций через границу зерен, обеспечивая дальнейшую деформацию материала. Уменьшение размера границ зерен уменьшает количество возможных скоплений на границе, увеличивая величину приложенного напряжения, необходимого для перемещения дислокации через границу зерен. Чем выше приложенное напряжение для перемещения дислокации, тем выше предел текучести. Таким образом, между размером границ зерен и пределом текучести существует обратная зависимость, что подтверждается уравнением Холла-Петча. Однако при значительном изменении ориентации двух соседних зерен дислокация может не обязательно переместиться из одного зерна в другое, а вместо этого создать новый источник дислокаций в соседнем зерне. Теория остается прежней: большее количество границ зерен создает большее противодействие движению дислокаций и, в свою очередь, упрочняет материал. [142-144].

1.6 Выводы по разделу 1

В литературном обзоре проведен анализ научно-технической литературы, посвященной общей информации о КМ на основе Al, рассмотрены основные физико-механические характеристики, структурные составляющие, преимущества Al-матричных КМ перед традиционными сплавами на основе Al, области применения алюмоматричных КМ, технологии получения КМ на основе Al методами ПМ, влияние упрочняющих добавок на механические свойства КМ на основе Al, а также механизмов упрочнения КМ на основе Al и его сплавов. Согласно анализу, литературных данных можно отметить, что комбинации ВЭШР, микроволновой плазменной обработке и ИПС позволяют разработать металломатричные КМ с улучшенными термомеханическими и трибологическими свойствами, за счет равномерного распределения и плотного контакта между частицами, а также образования вторичных фаз в результате взаимодействия Al с дисперсными фазами.

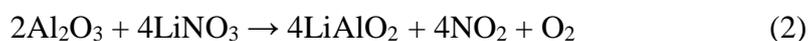
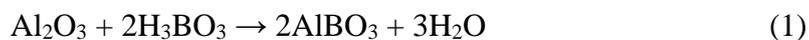
РАЗДЕЛ 2. ИСХОДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ, ОБОРУДОВАНИЕ И МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТОВ

2.1 Исходные материалы

В диссертационной работе использовались сферические субмикронные порошки Al (чистота $\geq 99,8$ %) с диаметром частиц в диапазоне от 50 до 280 нм (ООО «Эквилибриум», Россия) и микронные порошки Al (чистота $\geq 99,7$ %) марки АСД-1 с диаметром частиц в диапазоне от 1 до 20 мкм (ООО «Плазмотерм», Россия). Наночастицы Al_2O_3 были получены путем испарения нанопорошка Al (чистота 99,5 %) в индуктивно-связанной воздушно-кислородной плазме с последующей конденсацией паров (ООО «Плазмотерм», Россия). H_3BO_3 (АО «ЧИП и ДИП»), $Na_2SiO_3 \cdot 5H_2O$, $LiNO_3 \cdot 3H_2O$, $(Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O)$, $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, $Cr(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$, $Mn(NO_3)_3 \cdot 4H_2O$ (все с чистотой $\geq 99,8$ %) были приобретены в компании АО «ЛенРеактив», Россия.

2.2 Синтез оксидных наноструктур

Проведены серии экспериментов по синтезу оксидных наноструктур на поверхности термически окисленного Al при его взаимодействии с растворами солей. Для этого был выбран порошок Al (марки АСД-1), окисленный при 600 °С в течение 180 мин (содержания оксида 18,7 масс. %). В качестве растворов солей были выбраны и изучены соединения H_3BO_3 , $LiNO_3$ и Na_2SiO_3 , которые при взаимодействии с оксидом алюминия дают алюмобораты, алюминаты лития, натрия и кремния (алюмосиликаты), обладающие высокими значениями термомеханических свойств (уравнение 1-3).



Растворов солей были получены следующим образом: 0,5 г H_3BO_3 , $LiNO_3$ и Na_2SiO_3 (8,1 ммоль H_3BO_3 , 7,2 ммоль $LiNO_3$ и 4,1 ммоль Na_2SiO_3) растворяли с 10 мл дистиллированной воды. В раствор борной кислоты добавлялось небольшое количество гидроксида лития для повышения растворимости и образования бората лития. Затем 5 г окисленного Al смачивались каждым из растворов в количестве 5 мл раствора, образцы тщательно перемешивались и высушивались при 80 °С. Затем полученный порошок

нагревали в аргоне при температурах от 900 °С до 1200 °С и выдерживали в течении 60 мин, для получения оксидных наноструктур.

2.3 Синтез наночастиц высокоэнтропийных оксидов (ВЭО)

Наночастицы ВЭО $(\text{CrMnFeCoNi})_3\text{O}_4$ были получены методом золь-гель. К эквимольной водной смеси солей $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ при интенсивном перемешивании добавляли 2 М водный раствор аммиака до значения рН 7. Полученный осадок отфильтровывали под вакуумом и тщательно промывали дистиллированной водой. Затем осадок прокачивали при 630 °С.

2.4 Гомогенизация и механоактивация смесей порошков методом высокоэнергетического шарового размол

Высокоэнергетический шаровой размол (ВЭШР) смесей порошков с различными содержаниями упрочняющей добавок проводился в высокоэнергетической шаровой мельнице (ВЭШМ) E_{max} (Retsch GmbH, Германия). Скорость размол порошков составляла 400 и 800 об/мин в течении 30 мин и 3 ч. Соотношение массы шаров к порошку составляло 10:1. Размол проводился в инертной среде аргона для минимизации окисления порошков во время размол. После размол стаканы открывали и выдерживали 30 минут в боксе, наполненным аргоном, чтобы избежать окисления материала. Каждые 30 мин прекращали обработку и очищали стенки стаканов от налипшего порошка для улучшения гомогенизации порошковых смесей. Затем налипший порошок очищали со стенок стакана на воздухе, далее стаканы снова наполняли аргоном и продолжали ВЭШР. Параметры ВЭШР приведены таблице 1.

Таблица 1 – Параметры режимов ВЭШР порошковых смесей.

Матрица	Упрочняющая добавка	Содержание упрочняющей добавки, масс. %	Скорость размол, об/мин.	Время размол, мин.	Соотношение массы шаров к порошку	Атмосфера
Al	Al_2O_3	1, 3, 5, 10	800	30	10:1	Ar
Al	ВЭО	1, 2, 3, 5	400	180	10:1	Ar

2.5 Обработка порошков в микроволновой плазме

После ВЭШР смеси Al-Al₂O₃ обрабатывали в микроволновой аргоновой плазме. Плазменная установка состоит из кварцевого трубчатого реактора, микроволнового генератора, системы подачи порошка и системы подачи/контроля газа. Параметры микроволнового плазменного процесса были следующими: мощность генератор 2 кВт, давление в реакторе 25 мбар, скорость потока газа Ar вдоль стенки реактора и в центральной части реактора 5 л/мин и 2 л/мин, соответственно. Смеси порошков Al и Al₂O₃ подавались в плазму со скоростью примерно 100 мг/мин. Расчетное время пребывания порошков в горячей зоне плазмы (1000-3000 К) составляет 30-50 мс [145].

2.6 Консолидация порошков методом искрового плазменного спекания

Полученные смеси Al с упрочняющими добавками консолидировали методом ИПС на установке Labox 650 (Sinter Land Inc., Япония) при температуре 630 °С при давлении прессования 50 МПа в течении 10 минут. Спекание проводилось в вакууме, чтобы предотвратить взаимодействие порошковых формовок с кислородом и избежать попадания нежелательных газов, которые в дальнейшем могут привести к образованию пор. Помимо этого, в вакууме адсорбированные порошком газы удаляются значительно легче и при более низких температурах, чем в других газовых средах (таких, как водород, диссоциированный аммиак, аргон и другие), что очень важно, так как при быстром нагреве интенсивное выделение газов оказывает тормозящее действие на формирование свойств спекаемых изделий и может привести к разрушению формовки. Порошковые смеси помещали в цилиндрическую графитовую матрицу диаметром 30 мм и высотой 60 мм, после чего прикладывали давление 2 МПа. Для удаления влаги и летучих примесей матрицу с образцом нагревали в вакууме и выдерживали при температурах 130, 280 и 430 °С. Спекание проводили при 630 °С в течение 10 минут с приложением давления 50 МПа.

2.7 Изучение механических свойств композитов

2.7.1 Твердость

Твердость консолидированных композитов определяли методом Виккерса с помощью автоматического микротвердомера DuraScan 70 (EMCO-TEST Prüfmaschinen GmbH, Австрия). Принцип действия твердомера по Виккерсу основан на статическом

вдавливании наконечника – алмазной пирамиды Виккерса, с последующим измерением длины диагоналей отпечатка, пропорциональным значениям чисел твердости. Испытания проводили с использованием алмазного индентора при приложенной нагрузке 5 Н в течении 15 секунд. Средние значения твердости определяли на основе пяти измерений и усредняли.

2.7.2 Одноосное растяжение и сжатие

Механические испытания образцов на одноосное растяжение и сжатие испытывали при 25 °С и 500 °С на универсальной испытательной машине AG-X 20 kN (Shimadzu Corp., Япония), оснащенной высокотемпературной печью. Скорости деформации на одноосное растяжение и сжатие составляло $8,3 \times 10^{-5}$ и $1,16 \times 10^{-5}$ м/с, соответственно. Для проведения высокотемпературных испытаний образцы предварительно нагревали в печи испытательной машины в течение двух минут. На протяжении всего цикла испытаний температура в зоне нагрева и на образце контролировали с помощью термопар. Значения деформации рассчитывали с учетом калиброванной жесткости испытательной машины, определенной на стандартном алюминиевом образце. Образцы для испытаний вырезали с помощью электроэрозионной проволочно-вырезного станка CHMER GX-320L (Chmer EDM, Тайвань). Для испытаний на растяжение образцы вырезали из 30-миллиметровых таблеток в виде гантелей длиной от 24 до 30 мм. Для испытания на одноосное сжатие вырезали прямоугольные бруски размером $3 \times 3 \times 5$ мм.

2.8 Изучение трибологических свойств композитов

Исследование трибологических характеристик образцов проводились на трибометре Tribometer (CSM Instruments, Швейцария) по схеме «шарик-диск» (pin-on-disc). В качестве контр-тела использовали шарик из стали 100Cr6 диаметром 6 мм. Испытания проводили на воздухе, при нагрузке 2 Н и линейной скорости скольжения – 10 см/с. Исследование профилей дорожек износа осуществляли с использованием бесконтактного оптического профилометра WYKO-NT1100 (Veeco Instruments Inc., США).

2.9 Изучение стойкости композитов к циклическим, ударно-динамическим нагрузкам

Для определения ударной износостойкости образцы подвергали циклическим ударно-динамическим нагрузкам при 500 Н, 700 Н и 800 Н с помощью ударного тестера

(CemeCon, Германия). Испытания проводили в течение 10^4 и 10^5 циклов при частоте 50 Гц с использованием шарика WC-Co диаметром 5 мм. Профили следов износа и ударных полостей анализировали с помощью оптического профилометра WYKO-NT1100 (Veeco Instruments Inc., США).

2.10 Приготовление образцов для металлографического исследования микроструктуры

Образцы после ИПС для металлографического исследования микроструктуры подвергали традиционным металлографическим способом на приборе Tegamin (Struers Inc. Дания). Шлифование образцов и их дальнейшая полировка проводилась по режиму, подобранному экспериментальным путем, и включающему в себя обработку на карбидокремниевой бумаге (SiC) с различной зернистостью – 320, 600, 800, 1000, 1200, 2000 и 4000 диаметром 300 мм при скорости вращения круга 300 об/мин в течении 5 мин с последующей полировкой на сукне Struers MD-Chem диаметром 300 мм с использованием суспензии Struers OPS-и в течение 5 минут при скорости 200 об/мин.

2.11 Исследование морфологии, микроструктуры и фазового состава образцов

2.11.1 Оптическая микроскопия

Микроструктура шлифованных образцов исследовали с помощью оптического микроскопа BX51 (Olympus, Япония). Полученные результаты были проанализированы для определения размера зерен композитов, полученных методом ИПС. Размеры зерен измеряли с помощью шкалы на окуляре микроскопа и с помощью программного обеспечения для анализа изображений.

2.11.2 Растровая электронная микроскопия

Микроструктура и морфология исходных порошков, порошковые смеси после ВЭШР, а также микроструктура поверхности излома композитов после испытаний на растяжение и сжатие проанализировали методом растровой электронной микроскопии (РЭМ) и энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (ЭДРС) на установке JSM F7600 (JEOL Ltd. Япония), оснащенной детектором X-max EDS (Oxford Instruments, Великобритания).

2.11.3 Просвечивающая электронная микроскопия

Для визуализированных отдельных атомов, кристаллографические дефекты, а также интерфейсы внутри материала использовался метод просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) на следующих приборах: Tecnai Osiris 200 кВ (FEI, США), оснащенном высокоугловым кольцевым темнопольным детектором для сканирующей просвечивающей электронной микроскопии (STEM) и ЭДРС анализатором, Tecnai G2 30 UT (FEI, Нидерланды) при напряжении 300 кВ и JEM 2100 (JEOL Ltd.), оснащенном энергодисперсионным детектором рентгеновских лучей X-MAX 80 TLE (Oxford Instruments). Для подготовки тонких фольг для ПЭМ исследований использовалась система пробоподготовки Gatan PIPS II.

2.11.4 Рентгенофазовый анализ

Фазовый состав исходных порошков, порошковых смесей после ВЭШР и плазменной обработки, а также полученные композиты методом ИПС определяли на дифрактометре SmartLab (Rigaku, Япония) при ускоряющем напряжении 20 кВ и токе 20 мА, с использованием Cu-K α излучения и графитового монохроматора с длиной волны 0,1542 нм, ДРОН-3 (АО «ИЦ Буревестник», Россия) при ускоряющем напряжении 40 кВ и токе 20 мА, используя излучение Cu K α с длиной волны 0,1542 нм, ДРОН-4 (АО «ИЦ Буревестник», Россия) при ускоряющем напряжении 40 кВ и токе 19 мА, используя излучение Co K α с длиной волны 0,1789 нм.

2.11.5 Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия

Химическое состояние элементов анализировали методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) на приборе VersaProbeIII (ULVAC-PHI), оснащенном источником рентгеновского излучения Al K α ($h\nu = 1486,6$ эВ) с монохроматором. Полученные РФЭС спектры обрабатывались с помощью программного обеспечения CasaXPS после вычитания фона по методу Ширли. Шкала энергии связи калибровалась путем отнесения положения пика C1s к 285,0 эВ.

РАЗДЕЛ 3. СИНТЕЗ ОКСИДНЫХ НАНОСТРУКТУР НА ПОВЕРХНОСТИ ЧАСТИЦ Al И ИХ ВЛИЯНИЕ НА МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИТОВ

3.1 Рост наноструктур типа ядро-оболочка Al@Al₂O₃ при нагревании окисленных частиц Al

3.1.1 Характеристика оксидных наноструктур

На рисунке 7 представлены РЭМ изображения порошков Al после окисления (далее Al_{oxi}) (а), после высокотемпературного отжига при 900 °С (далее Al₉₀₀) (б), при 1000 °С (далее Al₁₀₀₀) (в) и при 1100 °С (далее Al₁₁₀₀) (г). Порошок Al_{oxi} состоит из сферических частиц размером от 1 до 15 мкм (рисунок 7а). После высокотемпературной обработки при 900 и 1000 °С на поверхности частиц наблюдаются наноструктуры шириной от 50 до 160 нм и длиной от 0,1 до 1,1 мкм (рисунок 7б, в) и увеличенные изображения отдельных участков (рисунок 7д, е), соответственно. При повышении температуры от 900 до 1000 °С наноструктуры становятся длиннее, а их диаметр увеличивается (рисунок 7ж). При температуре 1100 °С частицы разрушаются (рисунок 7г). Рентгеновские дифракционные картины образцов Al, Al_{oxi} и Al₁₀₀₀ представлены на рисунке 7з. На дифракционной картине исходного порошка видны только пики Al (номер карты ICDD 03-065-2869). После окисления (Al_{oxi}) заметен широкий максимум от аморфной фазы в диапазоне от 25 до 35 2 θ градусов. Небольшие и широкие пики, наблюдаемые примерно при 46 и 67 2 θ градусах, относятся к γ -Al₂O₃ (номер карты ICDD 01-074-4629). Это согласуется с ранее полученными результатами по изучению кинетики окисления алюминия [147]. При окислении при температуре ≥ 600 °С сначала образуется аморфный глинозем, который затем превращается в γ -Al₂O₃. Образец после высокотемпературной обработки (Al₁₀₀₀) содержит γ -Al₂O₃ (номер карты ICDD 01-074-4629) и хорошо закристаллизованный корунд (номер карты ICDD 01-088-0826); объемные доли этих фаз составляют 7,6 и 2,1 % соответственно. Размеры областей когерентного рассеяния, определенные с помощью уравнения Дебая-Шеррера и величины микродеформации ($\Delta d/d$, %) для фаз Al, корунда и γ -Al₂O₃ в образце Al₁₀₀₀, составляют 70 нм (0,016 %), 87 нм (0,01 %) и 13 нм (0,58 %), соответственно.

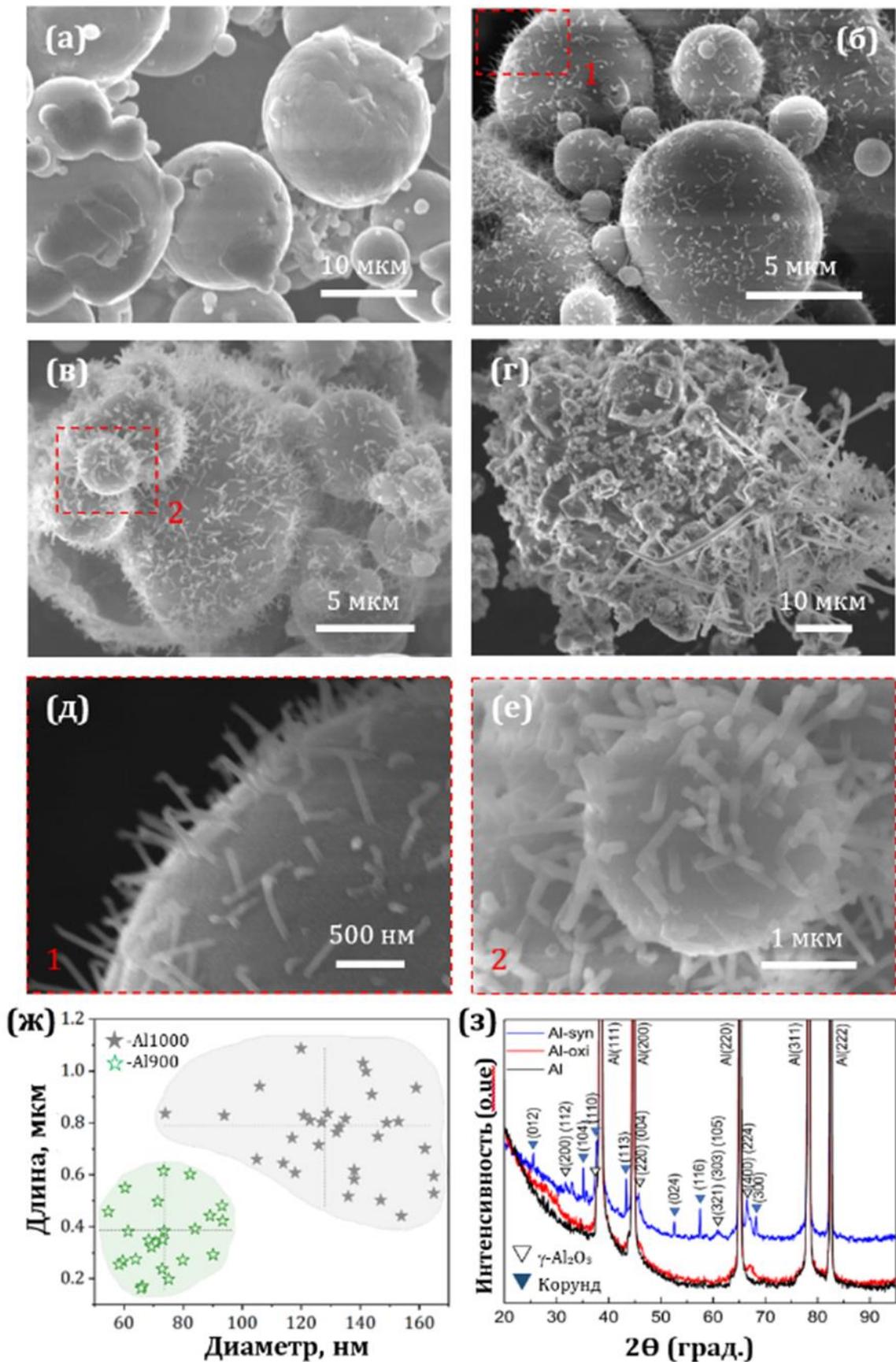


Рисунок 7 – РЭМ изображения образцов Al_{oxi} (а), Al900 (б, д), Al1000 (в, е) и Al1100 (г).
 Диаграмма распределения наноструктур по длине и диаметру при температурах 900 и 1000 °С (ж). Рентгенограмма образцов исходного Al, Al_{oxi} и Al1000 (з)

Результаты РФЭС анализа образца Al1000 представлены на рисунке 8. Обзорный спектр (рисунок 8а) показывает наличие Al, O, N, C и In (сигнал индия исходит от подложки, а присутствие азота объясняется предварительным окислением порошка на воздухе). Атомные доли Al, O, C и N составляют 15,0, 64,1, 18,2 и 2,7 ат. %, соответственно. Спектр РФЭС C1s высокого разрешения показывает, что адсорбированный углерод находится в двух химических состояниях: C-O и C-HxOy [148]. Отметим, что поверхность глинозема сильно взаимодействует с H₂O и, следовательно, покрыта OH-группами. Относительно сильный сигнал C указывает на высокую сорбционную способность поверхности Al1000, что, по-видимому, связано с образованием наноструктур.

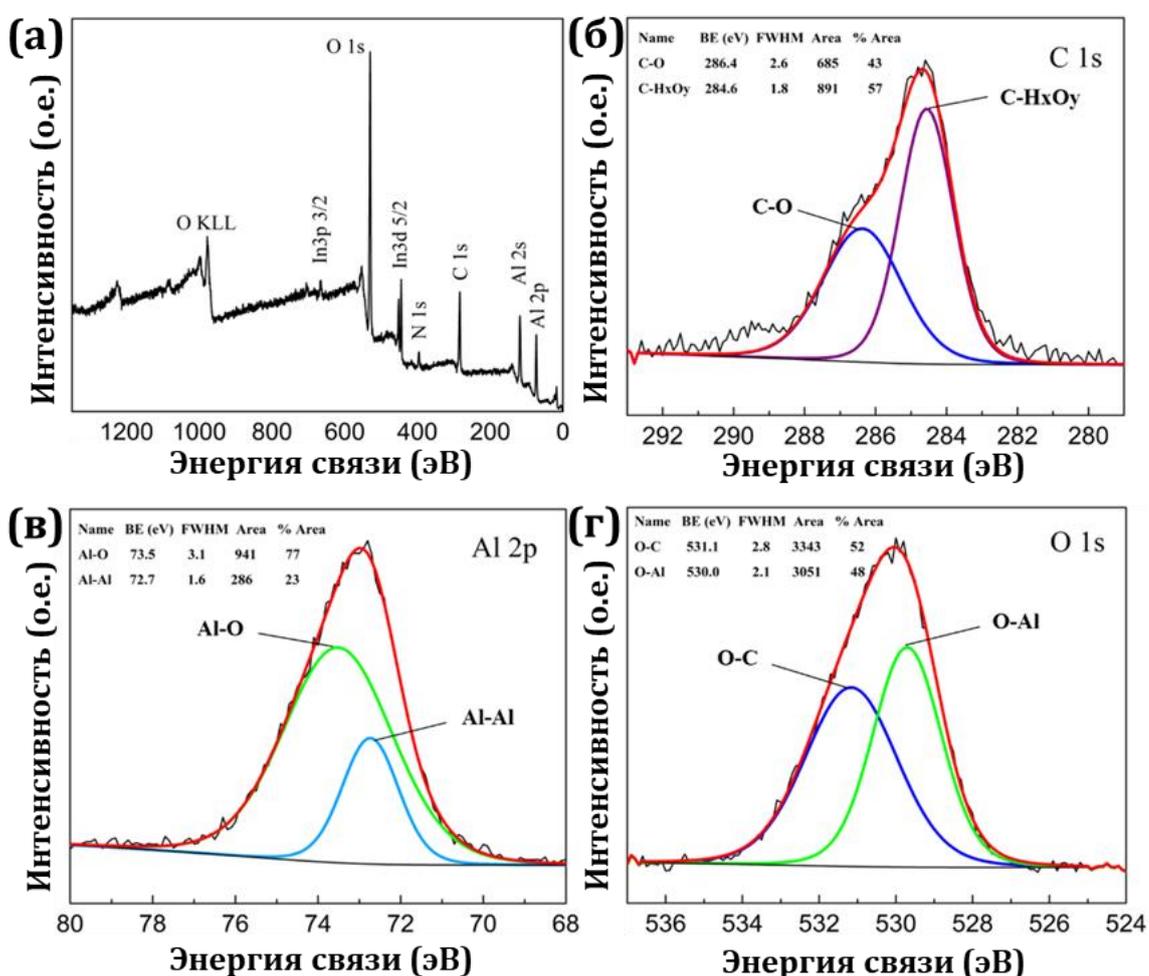


Рисунок 8 – Обзор (а) и РФЭС высокого разрешения C1s (б), Al2p (в) и O1s (г) образца Al1000

Элементные карты ЭДРС показывают, что наноструктуры содержат Al, а их внешние оболочки обогащены кислородом (рисунок 9а). Это свидетельствует о формировании наноструктур Al@Al₂O₃ типа ядро-оболочка. Этот вывод подтверждается и результатами ПЭМ анализа (рисунок 9б). Внутри ядра наноструктуры виден полосчатый

контраст с характерным расстоянием 0,28 нм, соответствующие плоскостям (111) Al. На краю наноструктур хорошо видны проекции атомных плоскостей, происходящие от (112) плоскостей орторомбического δ -Al₂O₃ (номер карты ICDD 46-1215) с межплоскостными расстояниями 0,42 нм. Выбранная область для дифракции электронов от нескольких наложенных друг на друга наноструктур показана на рисунке 9в. На соответствующей электронограмме видны одиночные дифракционные рефлексы, соответствующие отражениям от плоскостей с межплоскостными расстояниями 0,32, 0,28, 0,26, 0,25, 0,22, 0,19 и 0,17 нм, которые можно отнести к орторомбической фазе δ^* -Al₂O₃ (карточка ICDD 46-1215). Для полноты картины следует отметить, что также была идентифицирована тетрагональная δ -Al₂O₃ также была зарегистрирована (карточка ICDD 46-1131). Обе структуры имеют сложную кристаллографическую структуру с большим количеством совпадающих межплоскостных расстояний и высокой степенью структурного беспорядка. Кристаллографические модели всех вариантов δ -Al₂O₃ обсуждаются в недавнем обзоре [149].

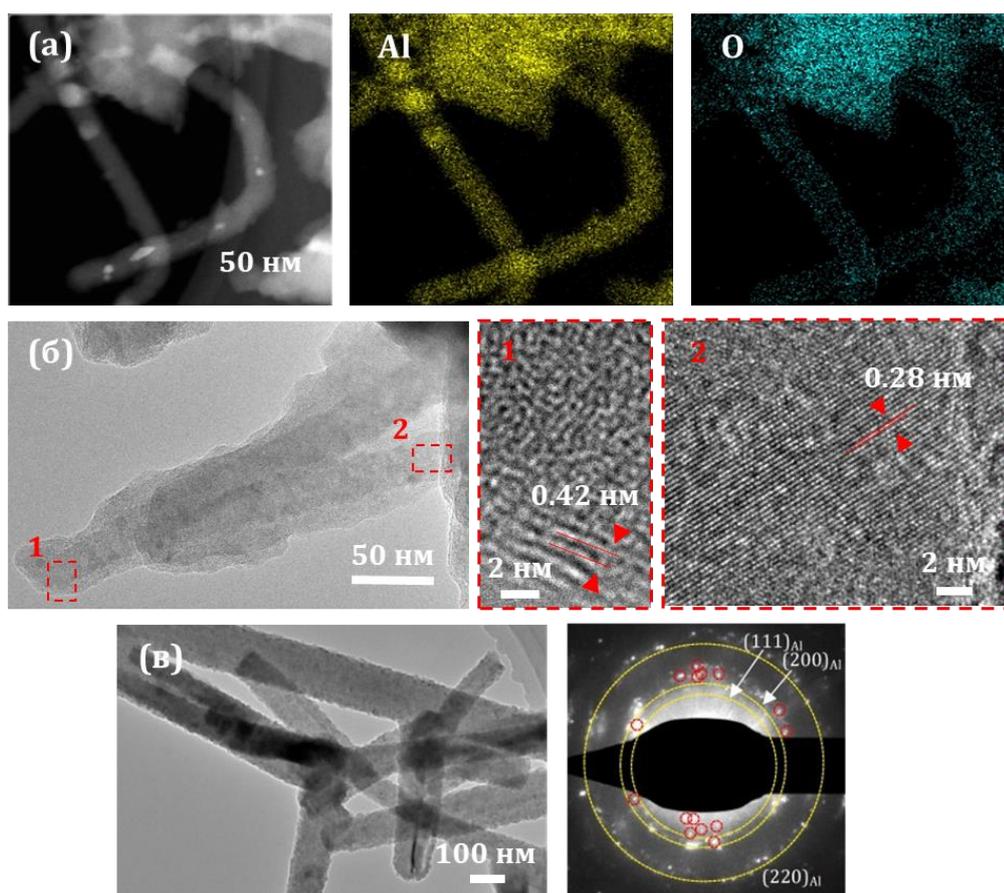


Рисунок 9 – РЭМ изображение и соответствующие элементные карты ЭДРС (а). ПЭМ изображения и ПЭМ высокого разрешения (б). ПЭМ изображение и соответствующая электронограмма, показывающая отражения Al, отмеченные желтыми точечными кольцами, и отражения Al₂O₃, некоторые из которых отмечены красными кружками (в)

На ПЭМ изображении (рисунок 10а) видно, что оболочка наноструктуры состоит из доменов Al_2O_3 размером в несколько нанометров с гранеными краями. Эти наноразмерные домены ориентированы относительно тетрагонального искажения для минимизации энергии деформации [149]. Наблюдаемое межплоскостное расстояние между кристаллами глинозема около 0,35 нм хорошо согласуется с плоскостью (120) орторомбической фазы δ^* - Al_2O_3 . В сердцевине наноструктуры наблюдаются решетчатые бахромки, которые приписываются металлическому Al. HAADF, соответствующие карты ЭДРС Al и O, а также распределение элементов по сечению наноструктуры показаны на рисунке 4в. Профиль Al имеет максимум в центре наноструктуры, в то время как интенсивность сигнала O увеличивается к краям. Это свидетельствует о формировании наноструктуры $\text{Al}@\text{Al}_2\text{O}_3$ с ядром-оболочкой.

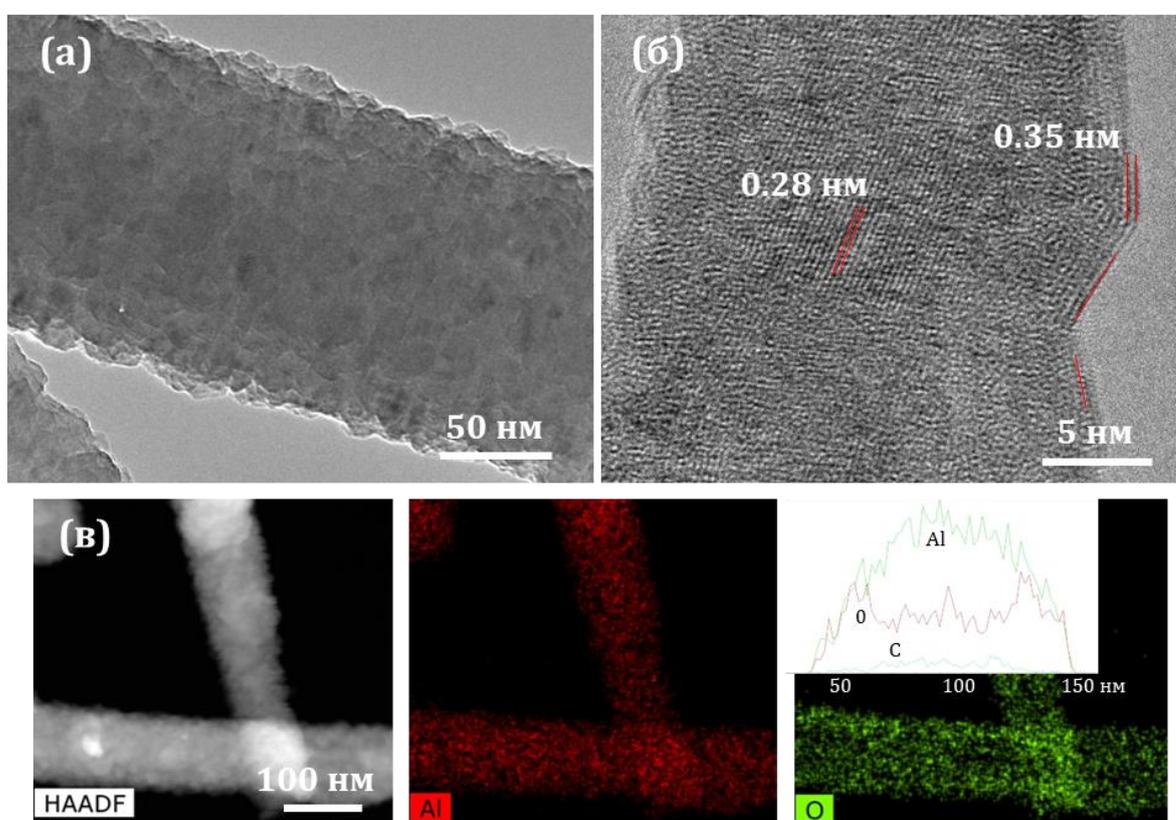


Рисунок 10 – ПЭМ (а), ПЭМ высокого разрешения (б) и HAADF (в) изображения наноструктур с соответствующими картами элементов ЭДРС и распределением элементов по сечению наноструктуры (вставка в (в))

3.1.2 Наблюдения формирования оксидных наноструктур методом ПЭМ *in situ*

Чтобы определить механизм, рост наноструктур изучали непосредственно *in-situ* в ПЭМ (рисунок 11). Образец AlOx сначала быстро нагревали до 900 °C (100 °C/мин), затем

наблюдали структуру материала при 900, 950 и 1000 °С. Общее время выдержки при высоких температурах составило около 1 ч.

В процессе быстрого нагрева до 900 °С оксидная оболочка некоторых частиц разрушалась, и алюминий выливался/испарялся, оставляя пустую оболочку (рисунок 11а). Дифракция электронов от пустой оболочки показала, что она состоит из кубической фазы γ -Al₂O₃ (рисунок 11б). При температурах 900 и 950 °С заметных изменений в микроструктуре микрочастиц Al₂O₃/Al_{расп} не наблюдалось. При выдержке образца при температуре 1000 °С на внешней поверхности оболочки γ -Al₂O₃, окружающей расплав Al, постепенно образуются капельки алюминия размером 30-150 нм (рисунок 11в). Это указывает на то, что процесс их образования контролируется медленной диффузией Al-содержащих веществ через оксидную оболочку. Интересно, что при изотермической выдержке в условиях высокой температуры и вакуума наноклапты не испаряются, а стабилизируются на поверхности, по-видимому, благодаря тонкой оксидной пленке. При дальнейшей выдержке при этой температуре на поверхности микрочастиц Al₂O₃/Al_{расп} образуются наноструктуры шириной от 85 до 100 нм и длиной до 250 нм (рисунок 11г). Поскольку алюминий находится в расплавленном состоянии, рост наноструктур возможен только за счет образования твердых оксидных стенок, удерживающих расплав. Для этого необходим кислород, который, однако, отсутствует в окружающей среде в условиях ПЭМ. Поэтому предполагается, что лимитирующим фактором роста наноструктуры Al@Al₂O₃ является поток промежуточного продукта, субоксида AlO_x, наружу через оболочку Al₂O₃. Таким образом, этот процесс принципиально отличается от роста наноструктур Al₂O₃ при высокотемпературном окислении NiAl, который контролируется диффузией катионов Al³⁺ наружу и диффузией анионов O²⁻ из атмосферы O₂ внутрь к границе раздела NiO/ γ -Al₂O₃ [150]. Тот факт, что наноструктуры не вырастают до 1 мкм, может быть объяснен различными условиями роста: например, 1 бар Ar в трубчатой печи и высокий вакуум (~10⁻⁵ Па) при наблюдении *in-situ* в ПЭМ. В последнем случае одновременно могут происходить два процесса: испарение и диспропорционирование промежуточных продуктов. Судя по контрастности изображения, большинство наноструктур имеют микроструктуру Al@Al₂O₃ типа ядро-оболочка. В некоторых случаях наночастица Al располагается на конце короткой нанотрубки оксида алюминия (рисунок 11в (вставка)). Это свидетельствует о диффузии жидкого алюминия внутрь оксидной нанотрубки по направлению к ее вершине.

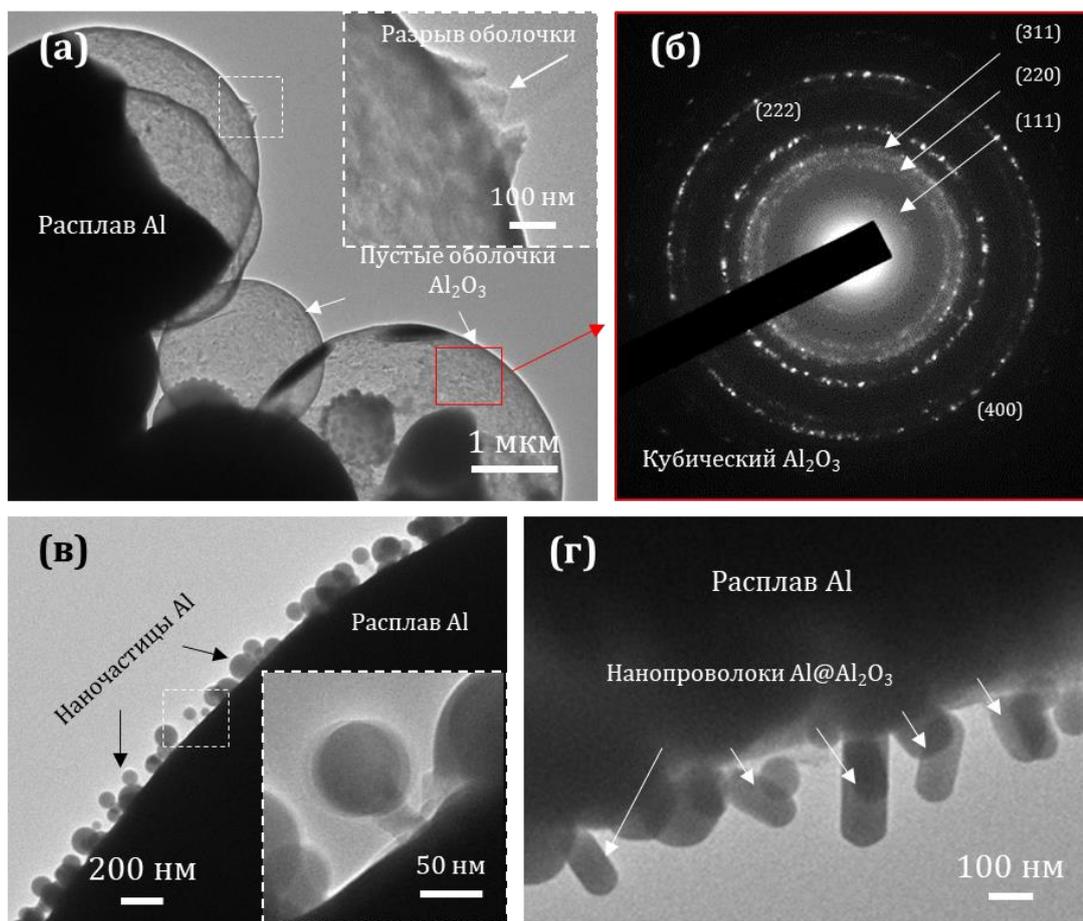


Рисунок 11 – Эволюция микроструктуры и рост наноструктур на поверхности окисленных частиц Al при нагреве *in-situ* в ПЭМ. Пустые и неполностью заполненные сферы Al_2O_3 с расплавом алюминия вследствие его утечки и испарения (а). Повреждение оксидной оболочки (вставка в (а)). Электронограмма, полученная с пустой оболочки Al_2O_3 (б). Формирование наночастиц Al (в) и наноструктур $\text{Al@Al}_2\text{O}_3$ (г)

3.1.3 Механизм роста оксидных наноструктур

Обсуждая механизм роста наноструктур, стоит отметить их специфическую морфологию. Полученные наноструктуры имеют цилиндрическую форму и практически одинаковый диаметр по всей длине. Такая морфология позволяет исключить несколько известных механизмов роста наноструктур. Так, наноструктуры с цилиндрической морфологией не могли сформироваться под действием тепловых напряжений из-за разницы в коэффициентах теплового расширения алюминиевой сердцевины и оксидной оболочки [146]. Мы также не наблюдали холмообразных микроструктурных особенностей на поверхности алюминия, обычно наблюдаемых при возникновении напряжений [146, 151], которые служат центрами зарождения для роста наноструктур (рисунок 7г). Впервые стехиометрические наноструктуры $\text{Al/Al}_2\text{O}_3$ были синтезированы методом «пар-жидкость-твёрдое тело» (ПЖТ) [152]. В отличие от классического механизма ПЖТ, в качестве затравки использовалась капля Al. Однако механизм роста ПЖТ также следует исключить

из рассмотрения, поскольку кристаллизованные капли жидкости, характерные для процесса ПЖТ, не наблюдаются на кончике наноструктур.

Поэтому мы предполагаем, что в наших экспериментах наноструктуры $Al@δ-Al_2O_3$ при 900 и 1000 °C растут «снизу-вверх» (в английской литературе этот механизм называется «hear-growth» - «рост волос»): зарождаются на поверхности оксидной оболочки частиц Al и направленно растут от поверхности за счет постоянного притока составляющих их элементов. Оболочка наноструктуры состоит из фазы $δ-Al_2O_3$, которая требует меньшей термической активации по сравнению с высокотемпературным полиморфом $θ-Al_2O_3$, обычно образующимся при температуре выше 800 °C (чуть выше диапазона стабильности $γ-Al_2O_3$), поэтому значительная доля $δ-Al_2O_3$ может оставаться стабильной даже после длительного воздействия высоких температур [42]. В типичном CVD-процессе «снизу-вверх» молекулы из окружающей атмосферы адсорбируются как на растущей поверхности, так и на подложке, а затем атомы мигрируют к основанию наноструктуры посредством поверхностной диффузии. В нашем случае промежуточные соединения, такие как AlO_x , образуются внутри окисленных частиц алюминия на границе раздела Al_2O_3/Al и диффундируют к внешней поверхности из объема. Сообщалось о различных газообразных модификациях оксида алюминия: Al_2O , Al_4O_3 , AlO , Al_2O_2 , Al_8O_9 , Al_3O_4 , Al_4O_6 и AlO_2 [153-155]. Хотя существование всех этих фаз в виде стабильных соединений не было строго доказано, существование Al_2O и AlO в виде газообразных оксидов хорошо описаны в работе [155]. Al_2O образуется при нагревании Al_2O_3 с Al или другим восстанавливающим металлом, а AlO является одним из основных промежуточных соединений Al при испарении Al_2O_3 [154]. В нашем случае при нагревании окисленной частицы алюминия Al_2O может образоваться в результате следующей реакции:



(l, s и v обозначают жидкость, твердое тело и пар соответственно), которая происходит между алюминием и Al_2O_3 при температуре выше 1050 °C [156]. Ниже этой температуры реакция (1) идет в обратном направлении, и Al_2O диспропорционирует на алюминий и оксид алюминия. В наших экспериментах интенсивное образование наноструктур наблюдалось при температурах 900 и 1000 °C. Известно, что рост наноструктур зависит от термодинамических условий, включая температуру, давление и время [152]. Различия в этих параметрах могут влиять на нижний температурный предел образования фазы Al_2O . При нагревании алюминиевое ядро расширяется сильнее, чем оболочка из оксида алюминия, из-за более высокого значения коэффициента теплового

расширения. Кроме того, объема Al увеличивается при его плавлении (~12 об. %), что также приводит к значительному повышению давления внутри частицы ядро-оболочка Al@Al₂O₃ [157]. Повышение давления приводит к стабилизации фазы Al₂O при более низкой температуре. Молекулы Al₂O диффундируют из зоны реакции к внешней поверхности через дефекты в оксидном слое. На внешней поверхности оксидной оболочки избыточное давление отсутствует и Al₂O теряет стабильность и распадается на Al и Al₂O₃, что приводит к образованию наноструктур Al@Al₂O₃. Согласно уравнению (1), объемное соотношение Al/Al₂O₃ составляет 1,6 (при объемной плотности Al 2,7 г/см³ и Al₂O₃ 4,0 г/см³). Распределение Al и O по сечению наноструктуры (рисунок 10в (вставка)) позволяет приблизительно оценить диаметр наноструктуры в 110 нм и толщину оксидной оболочки в 22 нм, что соответствует объемному соотношению $V_{Al}/V_{Al_2O_3} = 1.77$, которое хорошо коррелирует с соотношением, предсказанным по формуле (1).

Направленный рост в виде наноструктур можно объяснить радиальным потоком Al₂O под действием градиента давления (рисунок 12). Такой процесс роста наноструктуры можно назвать «промежуточным диффузионно-контролируемым ростом Al₂O под действием давления», и он предложен впервые. Рост наноструктур Al@Al₂O₃ со структурой ядро-оболочка происходит при температуре ниже нижнего предела стабильности фазы Al₂O. Это означает, что повышение температуры обработки выше определенного предела будет препятствовать росту наноструктур, что и наблюдается при температуре 1100 °С (рисунок 7г).

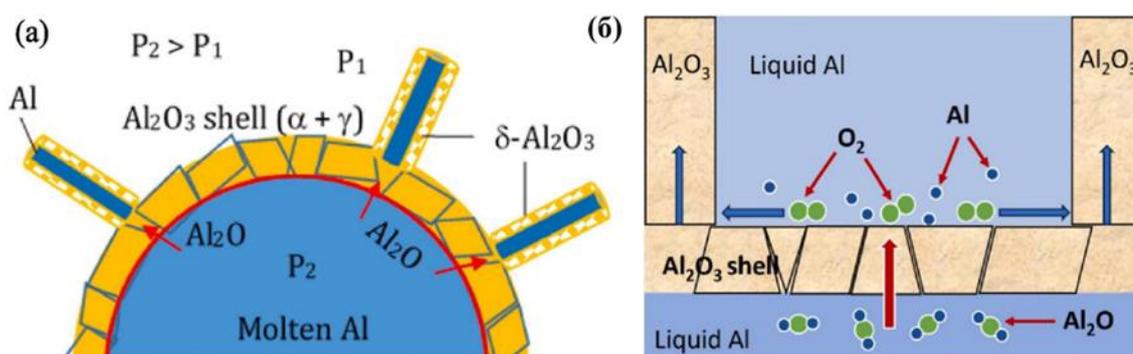


Рисунок 12 – Схемы роста оксидных наноструктур Al@δ-Al₂O₃ на поверхности окисленной частицы Al (а) и роста отдельных наноструктур (б), контролируемого промежуточной диффузией Al₂O под давлением

Следует отметить, что наноструктуры Al@Al₂O₃ и гибриды (наноструктур Al@Al₂O₃)/(Al₂O₃@Al частица), характеризуются высокой удельной поверхностью. Эти наногриды могут быть использованы в качестве прекурсоров для изготовления металломатричных композитов, предназначенных для высокотемпературных применений. Достижение равномерного распределения упрочняющей фазы в основной массе композита

- сложная задача, которую можно решить, используя наноструктуры $\text{Al@Al}_2\text{O}_3$, в которых фаза $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$, стабильная при высокой температуре, равномерно распределена по поверхности частиц, что обеспечивает ее равномерное распределение в матрице алюминия при компактировании таких порошков без стадии размола.

3.2 Образование субмикронных частиц алюмоборатов на поверхности частиц Al и их влияние на механические свойства композитов

3.2.1 Микроструктура субмикронных частиц Al-AlBO₃

После окисления порошки Al смачивали водным раствором борной кислоты, высушивались до полного испарения воды и подвергались высокотемпературному отжигу в течение 60 мин при различных температурах. На рисунке 13 приведены РЭМ изображения, окисленного Al и дополнительного высокотемпературного отжига при температуре от 900 до 1200 °С. В этой системе наблюдались образование субмикронных кубических частиц на поверхности Al (рисунок 13а). При увеличении температуры с 900 до 1000 °С количество частиц увеличилось, их размер не превышал 500 нм (рисунок 13б). При дальнейшем увеличении температуры до 1100 и 1200 °С образовались более крупные частицы размером более 1 мкм (рисунок 13в, г). На рисунке 14 приведены РЭМ изображения, окисленного Al после высокотемпературного отжига при 1000 °С в течение 60 минут (а), карта распределения элементов (б) и ЭДРС (в). ЭДРС анализ показал, что полученные частицы состоит из следующих элементов: Al, O, и B при их соотношении $\text{Al:O:B}=70,3:22,3:7,4$: (ат. %).

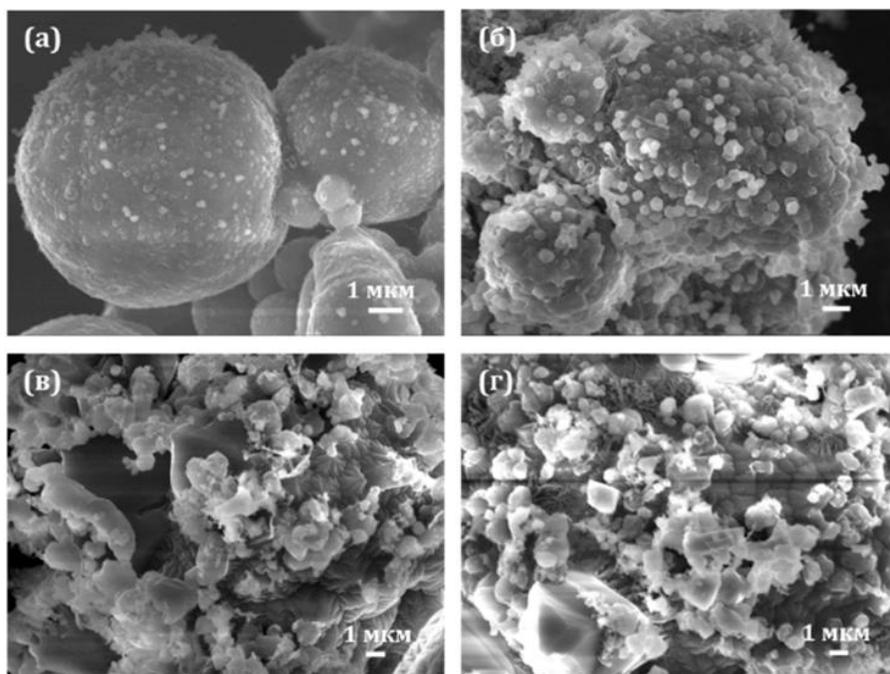


Рисунок 13 – РЭМ изображения образца Al с субмикронными частицами после высокотемпературного отжига в течении 60 мин при 900 °C (а), 1000 °C (б), 1100 °C (в) и 1200 °C (г)

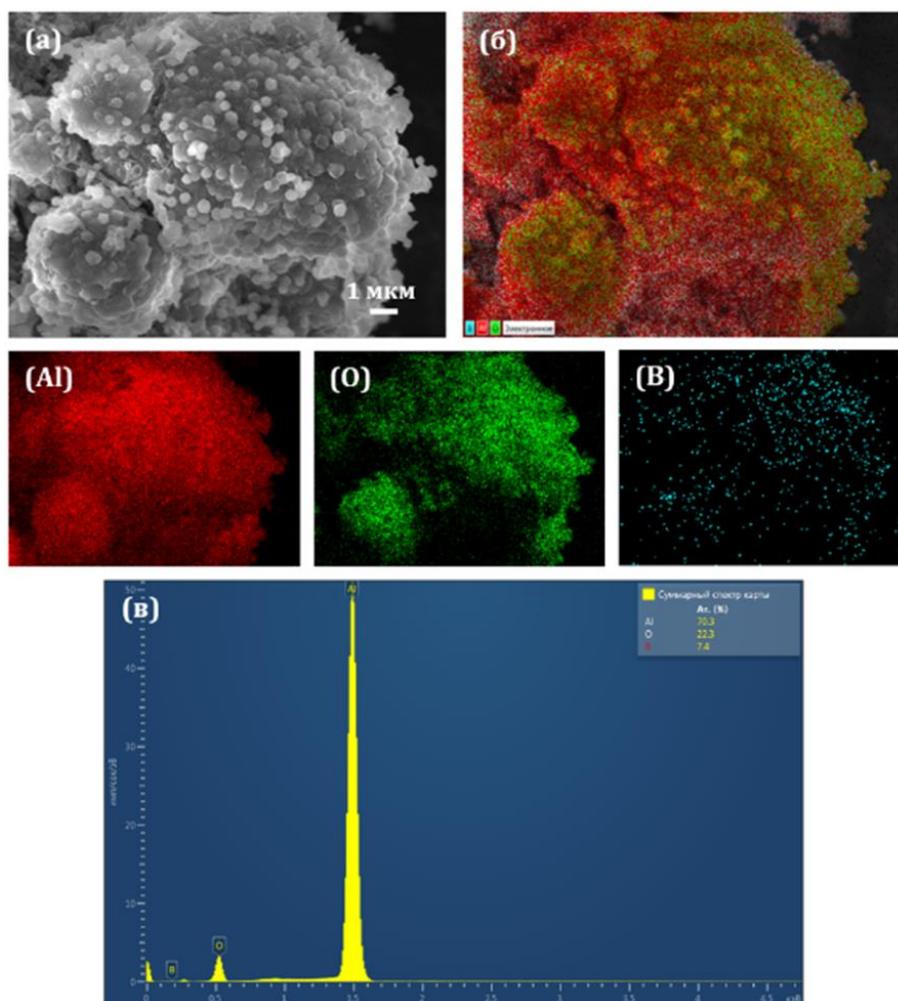


Рисунок 14 – РЭМ изображения порошка, окисленного Al после высокотемпературного отжига при 1000 °C (а). Карты распределение элементов (б) и ЭДРС (в)

На рисунке 15 приведены результаты РФА анализа образцов: (1) исходного Al, (2) окисленного Al, (3) окисленного порошка Al, смаченного водно-спиртовым раствором борной кислоты, подвергнутого высокотемпературному отжигу при 1000 °С в течении 60 мин и (4) композита Al-AlBO₃. На рентгенограмме исходного порошка Al видны только пики Al (номер карты ICDD 03-065-2869). На дифракционной картине образца Al после окисления виден широкий максимум от аморфной фазы в диапазоне 25-35 2θ градусов. Также примерно при 46 и 67 2θ градусах видны небольшие и широкие пики γ-Al₂O₃ (номер карты ICDD 01-074-4629). Образец окисленного Al после высокотемпературного отжига при 1000 °С появляются пики, соответствующие фазе θ-Al_{1.67}O₄ (номер карты PDF 01-088-1609) и борат алюминия AlBO₃ (номер карты ICDD 01-075-1108). Таким образом, полученные данные свидетельствуют о том, что полученные субмикронные частицы на поверхности частиц Al являются AlBO₃ (номер карты ICDD 01-075-1108).

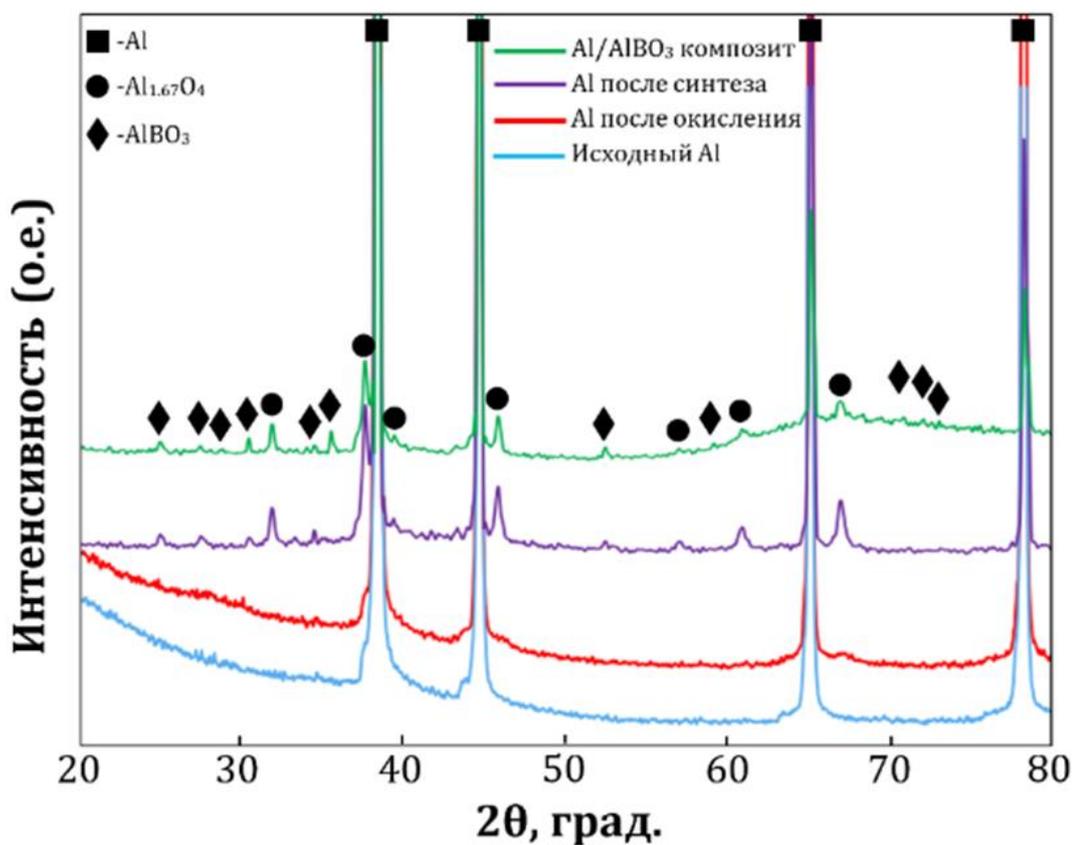


Рисунок 15 – Рентгенограммы образцов исходный Al, окисленный Al, Al после высокотемпературного отжига при 1000 °С в течении 60 мин, композит, полученный методом ИПС

Были получены обзорные и РФЭС спектры высокого разрешения образца, окисленного порошка Al и прошедшего высокотемпературный отжиг при 1000 °С в течении 60 мин. На обзорном спектре (рисунок 16а) наблюдались линии C1s, Al2p, O1s, B1s и N1s

(наличие углерода объясняется присутствием адсорбированного углерода, а присутствие азота - предварительным окислением порошка на воздухе). Концентрации элементов приведены в таблице 2, а в таблице 3 приведены значения энергии связи и доли компонентов, определенные из РФЭ спектров. После разложения, в спектре Al2p высокого разрешения наблюдались две компоненты: Al-O и Al-O/Al, которые относятся к окисленному и металлическому состоянию алюминия (рисунок 16). Спектр O1s выявляет только один тип кислородной связи OH-Al (рисунок 16в). В спектре B1s наблюдаются связи B-B и B-O (рисунок 16г).

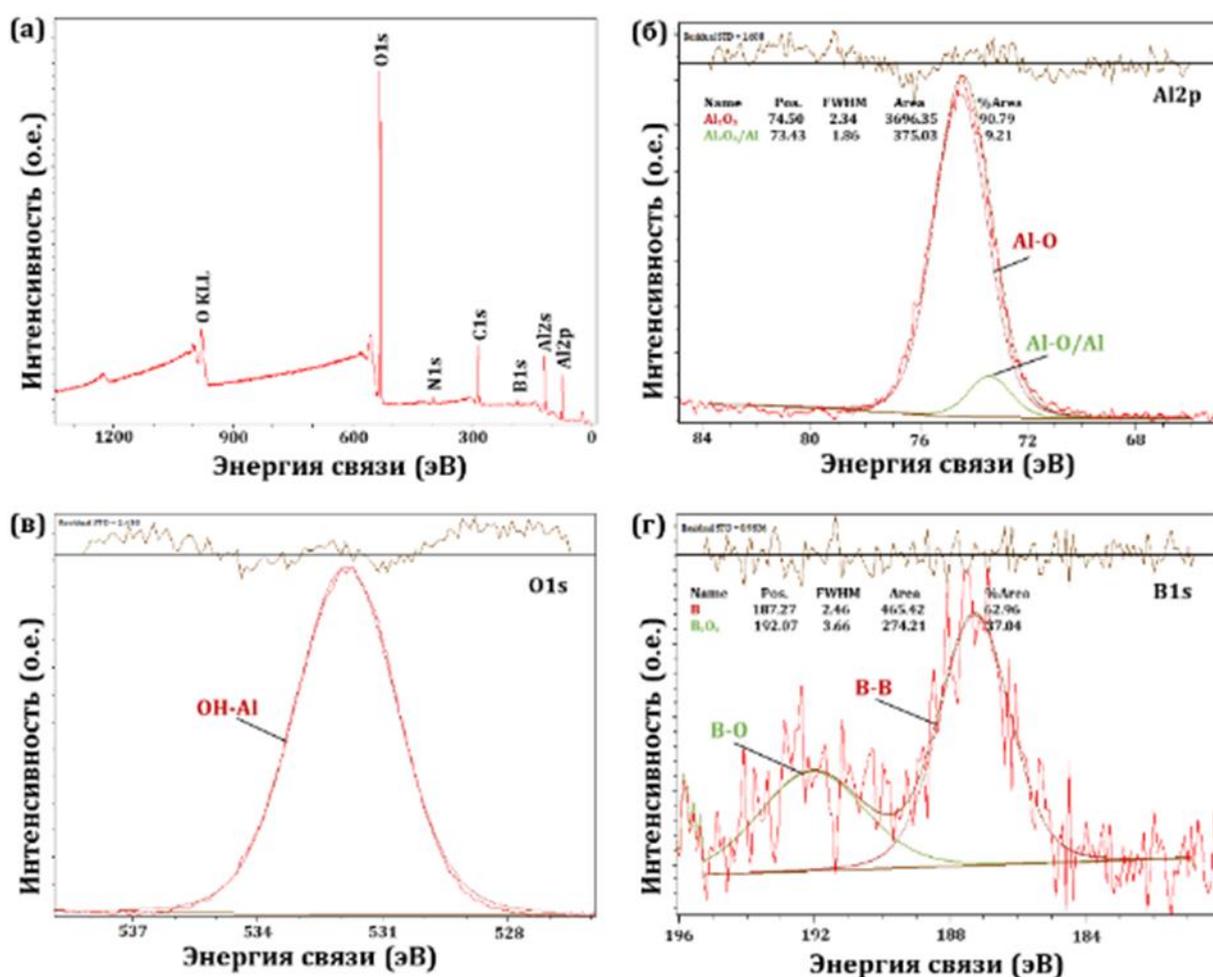


Рисунок 16 – Обзорный (а) и РФЭС высокого разрешения Al2p (б), O1s (в) и B1s (г) окисленного порошка Al и прошедшего высокотемпературный отжиг при 1000 °C в течении 60 мин

Таблица 2. Состав образцов, рассчитанный по РФЭС спектрам высокого разрешения, ат. %

Образец	O	Al	B	N
AlBO _x	85.12	11.20	1.58	2.09

Таблица 3. Энергии связи ($E_{св}$, эВ) и доли (v , %) компонент в образцах по данным РФЭС

Спектр	Al ₂ O ₃		Тип связи
	E_b	v	
O1s	531.70	100.00	ОН-Al
Al2p	74.50	90.79	Al-O
	73.43	9.21	Al-O/Al
B1s	187.27	62.96	B-B
	192.02	37.04	B-O

3.2.2 Механические свойства композитов Al-Al₂O₃

3.2.2.1 Твердость

Значения плотности и твердости образцов, полученных из исходного порошка Al, окисленного порошка Al, а также композита Al-Al₂O₃, полученного с использованием порошка после высокотемпературного отжига, приведены в таблице 4. После окисления твердость образцов увеличивается на 14 % по сравнению с исходного Al. Полученный композит Al-Al₂O₃ показал увеличение твердости на 105 % (57 HV₅) по сравнению с исходного Al.

Таблица 4 – Плотность и твердость образцов исходного Al, окисленного Al и композита Al-Al₂O₃.

Образец	Плотность, г/см ³	Твердость, HV ₅
Исходный Al	2,68 ± 0.06	28 ± 3
Al после окисления	2,68 ± 0.05	32 ± 2
Композит Al-Al ₂ O ₃	2,74 ± 0.06	57 ± 4

3.2.2.2 Прочность на растяжение

Значения предела прочности на растяжение и кривые напряжение-деформация композитов на основе Al упрочнёнными субмикронными частицами Al₂O₃ испытанные при 25 и 500 °С представлены на рисунке 17. Образование субмикронные частицы Al₂O₃ на поверхности частиц Al в результате взаимодействия поверхностного оксидного слоя с борной кислоты привело к увеличению прочности на растяжение при 25 °С с 94 и 101 МПа (исходный и окисленный Al) до 184 МПа (композит Al-Al₂O₃), что увеличение на 95 % по

сравнению с исходного Al. При испытании при 500 °С исходный и окисленный Al продемонстрировали предел прочности 54 и 62 МПа, соответственно. Образование субмикронные частицы AlVO₃ привело к увеличению предела прочности на растяжение до 127 МПа, что на 135 % выше чем исходного Al. Помимо высокой прочности, композит Al-AlVO₃ продемонстрировал хорошей относительное удлинение до разрушения (ϵ) около 24 % (25 °С) и 42 % (500 °С) в то время как исходный Al продемонстрировали ϵ около 46 % (25 °С) и 71% (500 °С) (рисунок 17в, г). После окисления ϵ составляло 44 % (25 °С) и 65 % (500 °С). На рисунке 18 представлены микрофотографии разрушения композита после испытания на растяжение при при 25 °С и 500 °С, полученные методом РЭМ. Композиты без AlVO₃ и с AlVO₃, испытанные при комнатной температуре продемонстрировали характерную ячеистую микроструктуру с размерами ячеек от 0,8 до 8 мкм, что свидетельствует о преимущественно пластической деформации, которое хорошо согласуется с соответствующими кривыми напряжение-деформация (рисунок 17в, г).

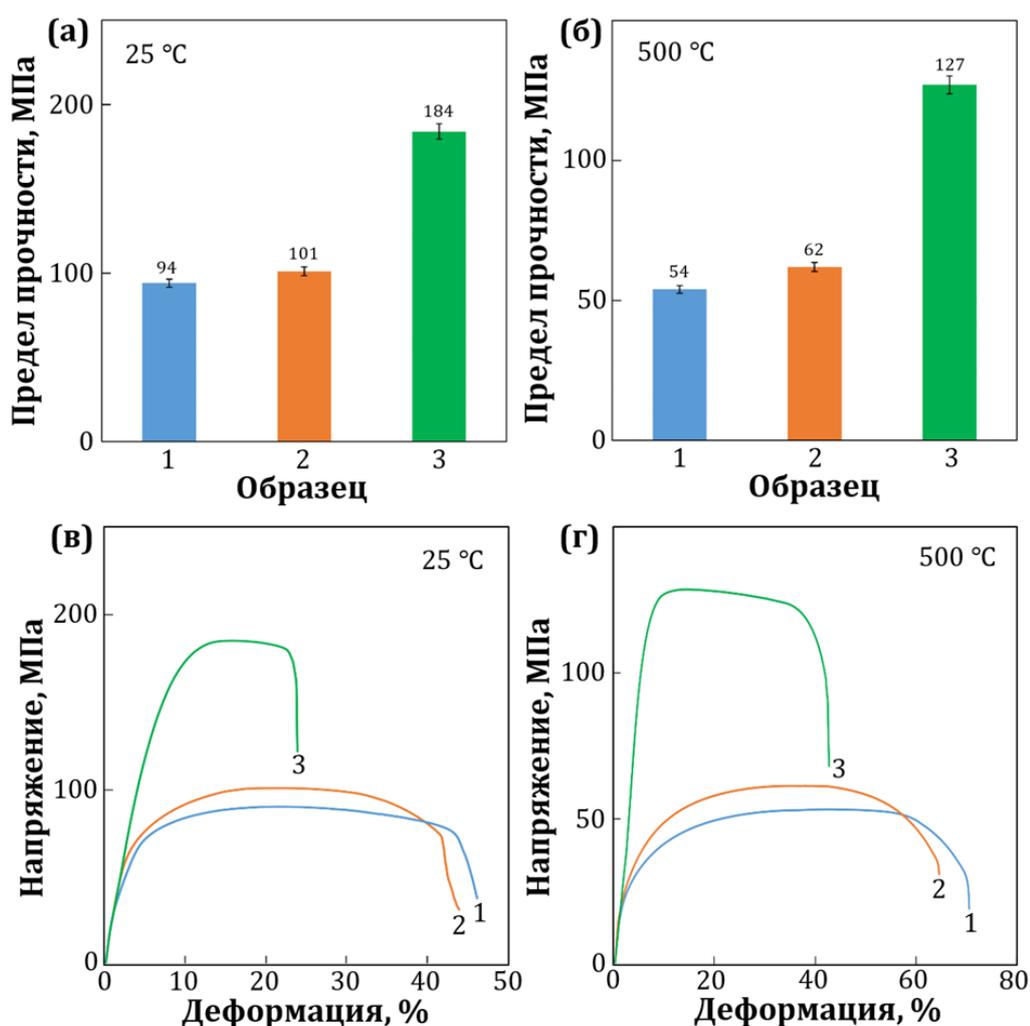


Рисунок 17 – Значения предела прочности на растяжение (а, б) и характерные кривые напряжение-деформация (в, г) образцов Al, испытанных при 25 и 500 °С. (1) исходный Al, (2) окисленный Al, (3) композит Al-AlVO₃

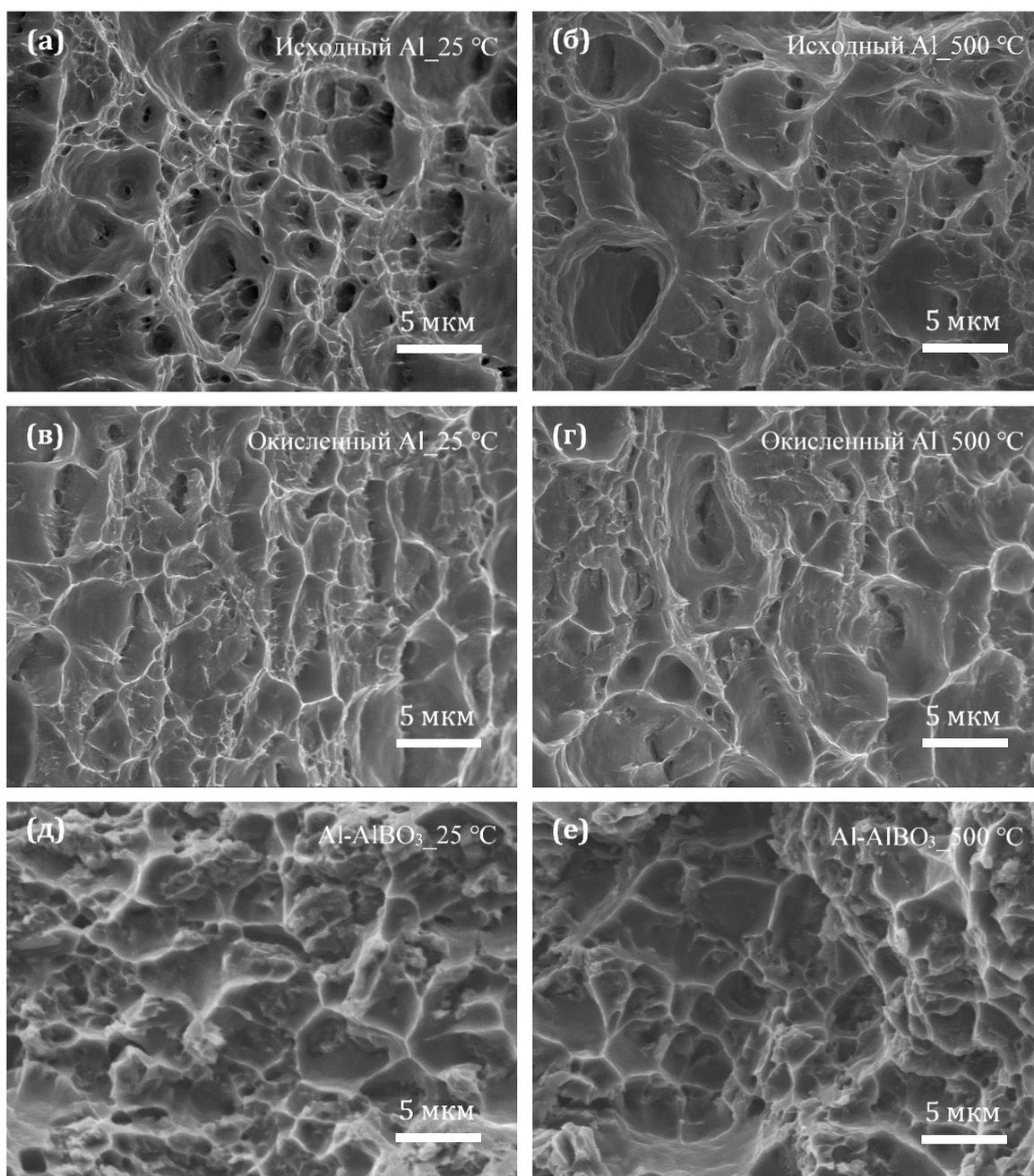


Рисунок 18 – РЭМ микрофотографии поверхности излома образцов исходного Al (а, б), окисленного (в, г) и композита Al-Al₂O₃ (д, е) после испытания на растяжение при 25 и 500 °С

3.2.2.3 Прочность на сжатие

Результаты испытаний прочности композита на сжатие и кривые напряжение-деформация при комнатной температуре и 500 °С представлены на рисунке 19. Образец, полученный из исходного алюминия, показал предел прочности при сжатии 118 МПа (25 °С) и 62 МПа (500 °С). Образец, полученный из окисленного алюминия, показал предел прочности при сжатии 131 МПа (25 °С) и 76 МПа (500 °С). Образование субмикронных частиц Al₂O₃ на поверхности частиц Al привело к существенному увеличению прочности

на сжатие: 276 МПа (25 °С) и 140 МПа (500 °С), т.е. увеличение прочности составляет 134 % (25 °С) и 126 % (500 °С), соответственно. Деформация до разрушения образцов исходного Al, окисленного Al и композита Al-Al₂O₃ при комнатной температуре довольно высока и составляет 41 % (исходный Al), 38 % (окисленный Al) и 25 % (композит Al-Al₂O₃) (рисунок 19в). При 500 °С значение ϵ составляет 56 % для исходного Al, 50 % для окисленного Al и 39 % для композита Al-Al₂O₃ (рисунок 19г).

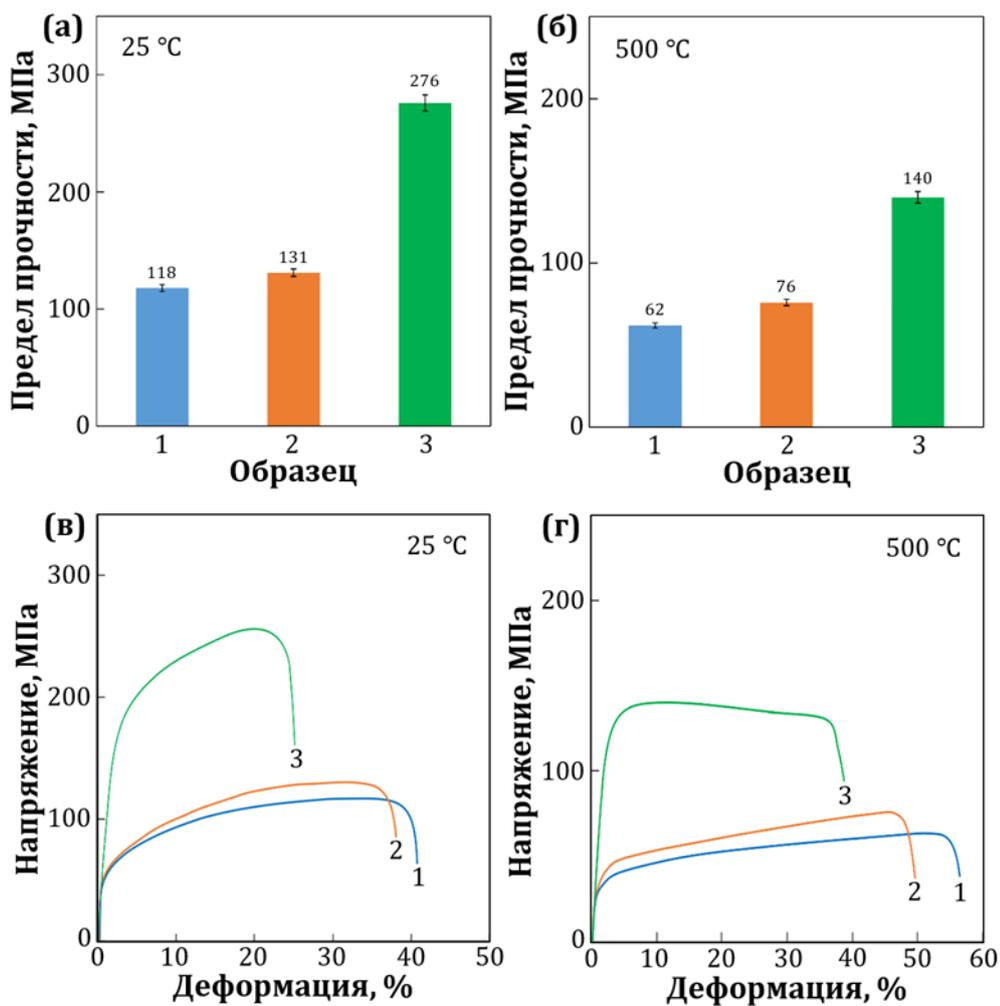


Рисунок 19 – Значения предела прочности на сжатие (а, б) и характерные кривые напряжение-деформация (в, г) образцов Al, испытанных при 25 и 500 °С. (1) исходный Al, (2) окисленный Al, (3) композит Al-Al₂O₃

3.2.3 Трибологические свойства композитов Al-Al₂O₃

3.2.3.1 Стойкость композитов к ударному износу

Образцы Al и Al-Al₂O₃ были подвергнуты циклическим ударным испытаниям при нагрузках 500 и 700 Н в течении 10⁵ циклов. Образование субмикронных частиц Al₂O₃ на поверхности частиц Al в результате взаимодействия поверхностного оксидного слоя с

борной кислотой привело к снижению скорости ударного износа композита почти в два раза, как при 500 Н, так и при 700 Н (рисунок 20а). Профили лунок износа образцов приведены на рисунке 20б. Видно, что глубина и ширина лунок значительно уменьшились, что свидетельствует об упрочнении композита.

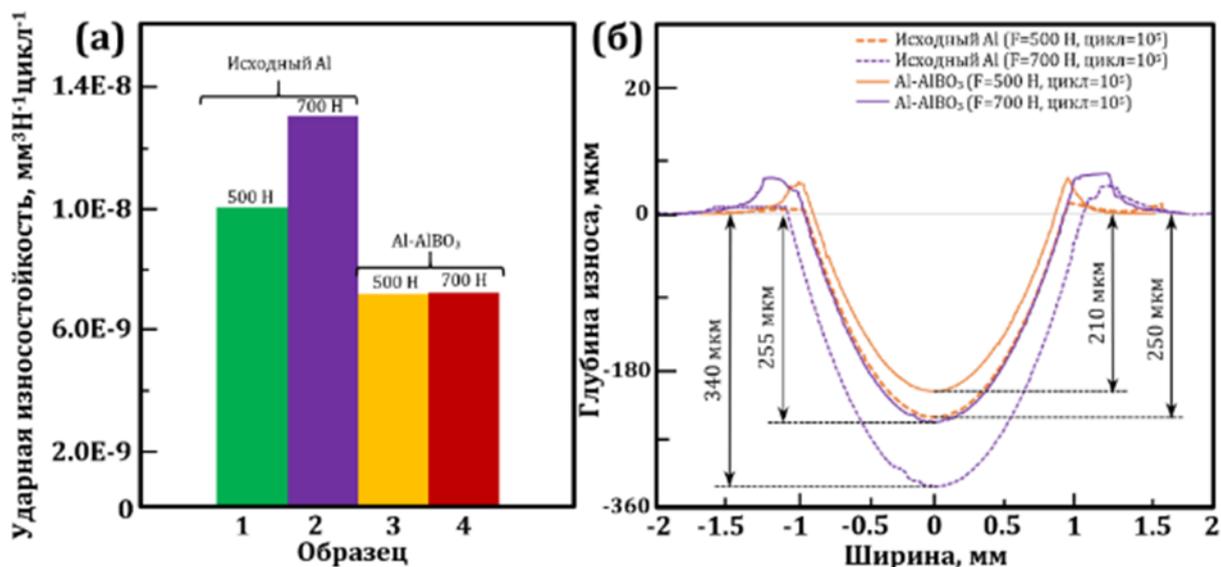


Рисунок 20 – Ударная износостойкость (а) и соответствующие профили лунок износа (б) образцов Al (1, 2) и Al-AlBO₃ (3, 4)

3.3 Образование нановискеров алюмината лития на поверхности частиц Al и их влияние на механические свойства композитов

3.3.1 Микроструктура нановискеров Al-LiAlO₂

После окисления порошок Al смачивали водным раствором нитрата лития и подвергнутого высокотемпературным отжигом при различных температурах. На рисунке 21 приведены РЭМ изображения, окисленного Al и дополнительного высокотемпературного отжига при температуре 900-1200 °С. В этом образце при 900 °С образовались нановискеры длиной до 1,5 мкм и толщиной до 100 нм (рисунок 21а), а при 1000 °С образовались более длинные наноусы длиной до 2 мкм и толщиной до 200 нм (рисунок 21б). С повышением температуры до 1100 °С и 1200 °С количество наноусов существенно уменьшилось (рисунок 21в, г). На рисунке 22 приведены карты распределения элементов и ЭДРС. Из карты распределения элементов видно, что образец состоит из Al и O с их атомным соотношением (Al:O = 75.3:24.7 ат. %).

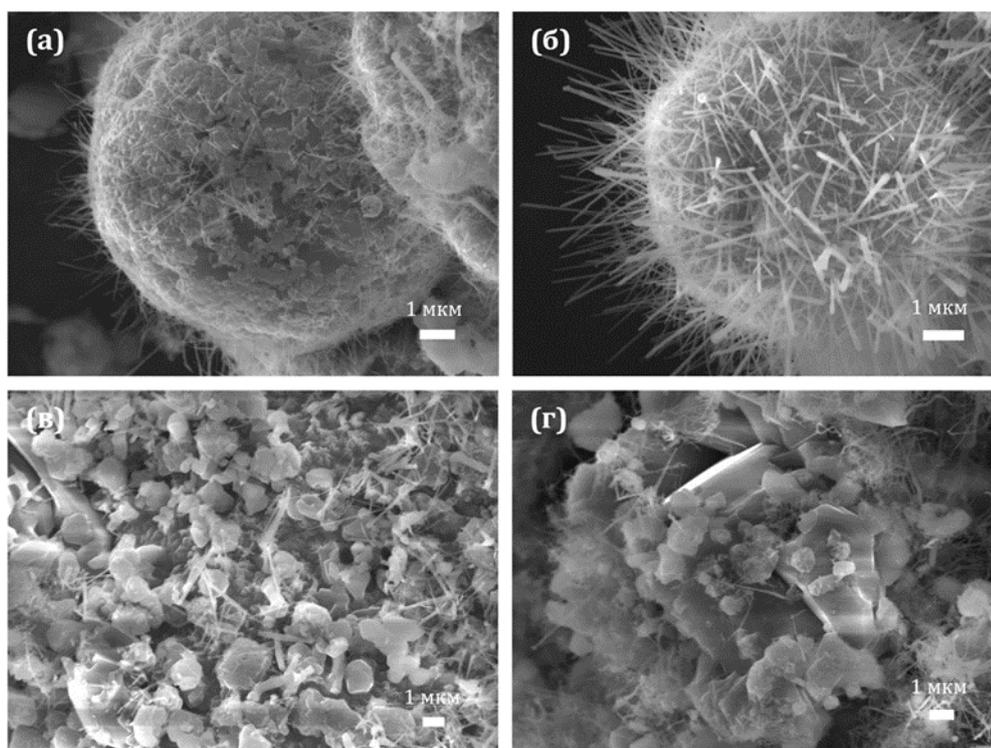


Рисунок 21 – РЭМ изображения нановискеров на поверхности окисленного порошка Al, обработанного водным раствором нитрата лития и прошедшего высокотемпературного отжига при 900 °C (а), 1000 °C (б), 1100 °C (в) и 1200 °C (г)

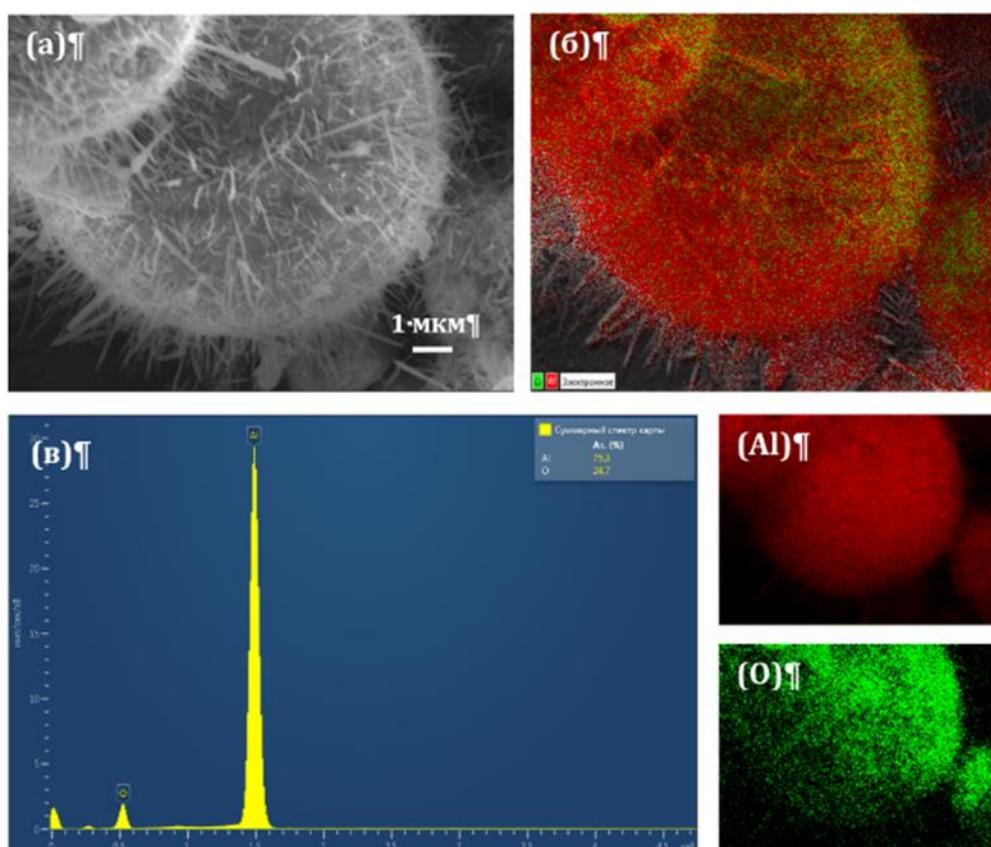


Рисунок 22 – РЭМ изображения (а), карта распределения элементов Al и O (б) и ЭДРС (в) порошка Al с нановискерами, полученного смачиванием водным раствором нитрата лития и прошедшего высокотемпературный отжиг при 1000 °C в течении 60 мин

На рисунке 23 приведены РЭМ изображения полученных нановискеров на поверхности частицы Al после высокотемпературного отжига. После смачивание водно-спиртовым раствором на поверхности частиц Al количество нановискеров увеличилось, образовались более длинные и тонкие нановискеры размером около 3 мкм и толщиной от 30 до 100 нм (рисунок 23а, б). На рисунке 24 приведены РЭМ изображения и соответствующие карты распределения элементов. Из карты распределения элементов видно, что образец состоит из Al и O при атомном соотношении (Al:O = 57.9:42.1 ат. %). Следует отметить, что методом ЭДРС не обнаруживается литий из-за низкой атомной массы (рисунок 24в), поэтому определить массовое содержание алюмината лития не удалось. Для определения состава полученных нановискеров были проведены детальные исследования методами РФА, РФЭС и ПЭМ.

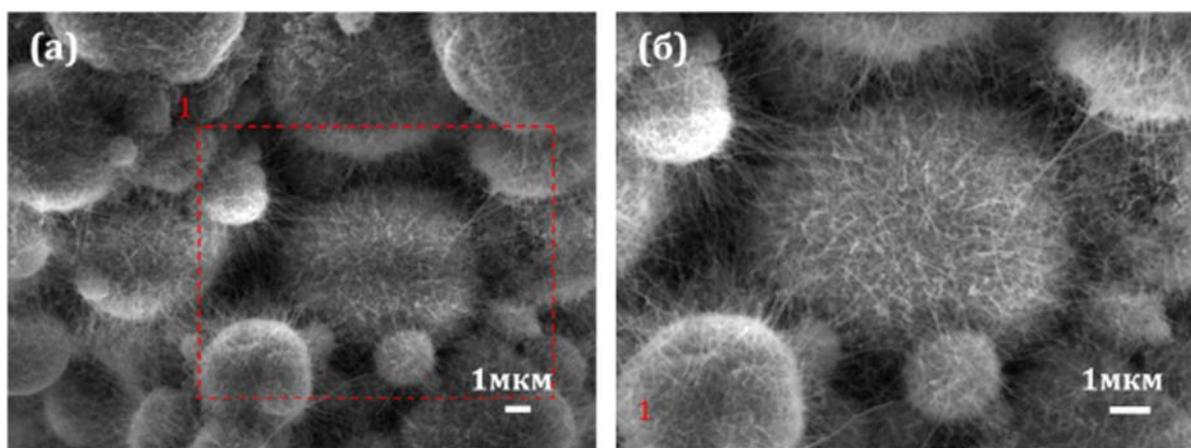


Рисунок 23 – РЭМ изображения нановискеров на поверхности окисленного порошка Al, обработанного водно-спиртовым раствором нитрата лития и прошедшего высокотемпературного отжига при 1000 °С в течении 60 мин (а, б)

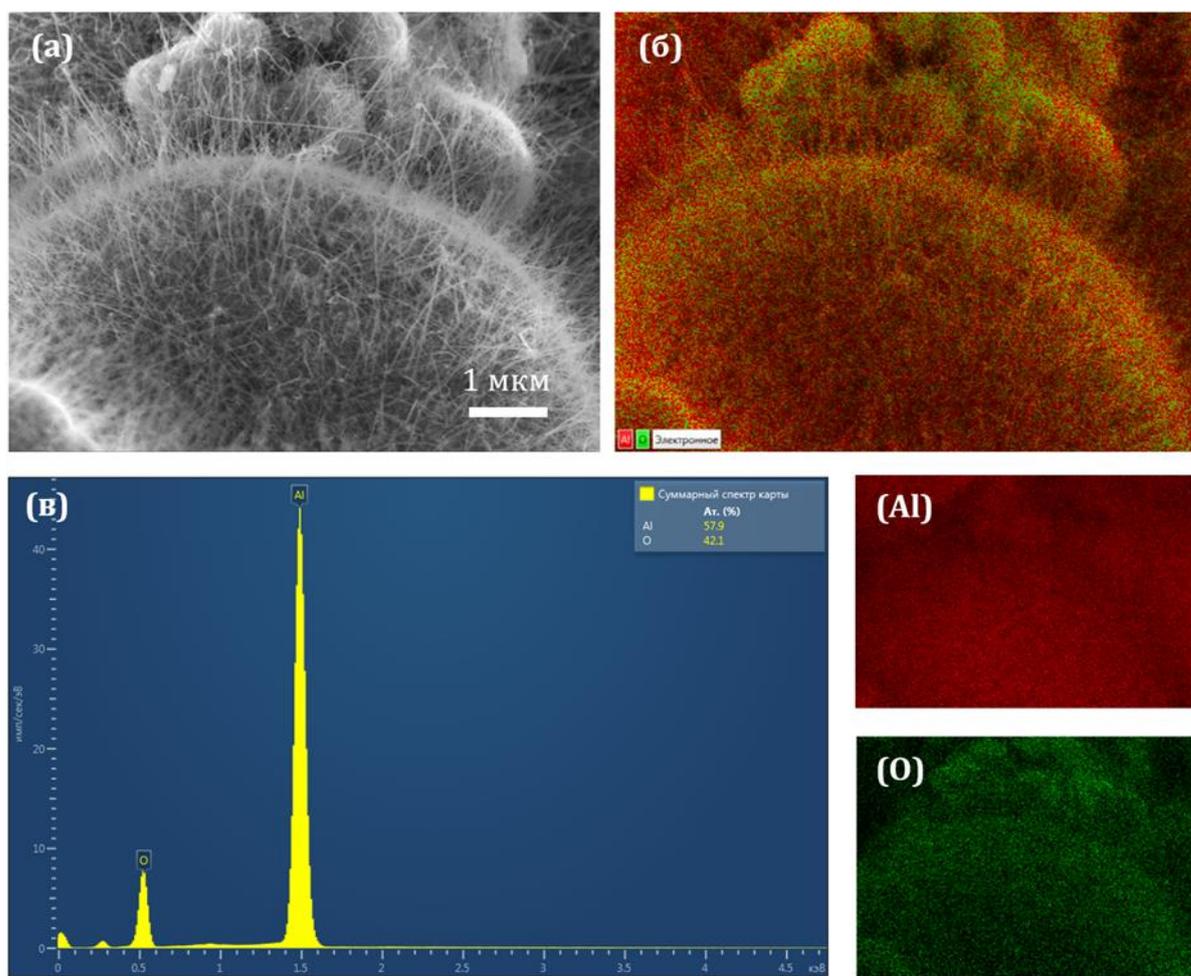


Рисунок 24 – РЭМ изображения (а), карта распределения элементов Al и O (б) и ЭДРС (в) порошка Al с нановискерами, полученного смачиванием водно-спиртовым раствором нитрата лития и прошедшего высокотемпературный отжиг при 1000 °С в течении 60 мин

Для определения фазового состава был проведен РФА. На рисунке 25 приведены дифрактограммы образцов исходного Al, Al после окисления и окисленного порошка Al, полученного смачиванием водно-спиртовым раствором нитрата лития и прошедшего высокотемпературный отжиг при 1000 °С в течение 60 мин. На рентгенограмме исходного порошка Al видны только пики Al (номер карты ICDD 03-065-2869); на рентгенограмме образца Al после окисления заметен широкий пик с максимумом от аморфной фазы в диапазоне 2θ от 25 до 35 градусов. Также видны небольшие и широкие пики γ -Al₂O₃ (номер карты ICDD 01-074-4629), наблюдаемые примерно при 46 и 67 градусах. Образец после высокотемпературного отжига при 1000 °С содержит фазу θ -Al_{21.333}O₃₂ (номер карты ICDD 01-080-0955) и фазу алюмината лития (LiAlO₂, номер карты ICDD 01-075-0905), объемные доли этих фаз составляют 5,7 % и 0,9 %. Данные исследования подтверждают, что полученные нановискеры на поверхности частиц Al являются алюминатом лития LiAlO₂ (номер карты ICDD 01-075-0905).

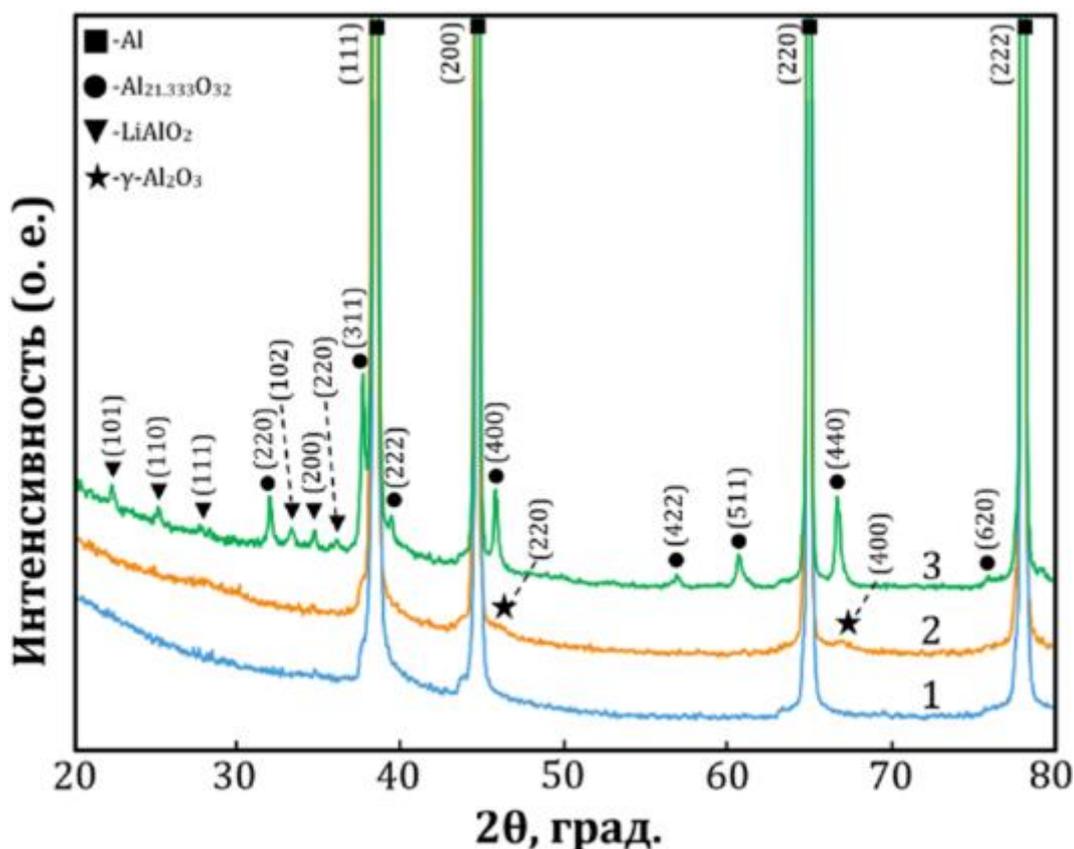


Рисунок 25 – Дифрактограммы образцов исходного Al (1), окисленного Al (2) и окисленный порошок Al, полученный смачиванием водно-спиртовым раствором нитрата лития и прошедшего высокотемпературный отжиг при 1000 °C в течение 60 мин (3)

Далее окисленного порошка Al и прошедшего высокотемпературного отжига при 1000 °C в течении 60 мин, были проанализированы методом РФЭС высокого разрешения. В обзорном спектре (рисунок 26а) наблюдаются пики C1s, Al2p, In3d5/2, O1s, Li1s и N1s (наличие пиков углерода объясняется адсорбированным углеродом, пик индия - от подложки, а присутствию азота объясняется предварительным окислением порошка на воздухе). Концентрации элементов приведены в таблице 5. В таблице 6 приведены энергия связи и доли компонентов, определенные по данным РФЭС анализа. Следует отметить, что метод РФЭС определяет состав тонкого (1-5 нм) поверхностного слоя материалов, поэтому этим методом нельзя определить средний состав микронных частиц алюминия, покрытых слоем оксида алюминия и алюмината. Этим объясняется высокое содержание лития, приведенное в таблице 5. Спектр Al2p высокого разрешения показывает, что Al находится в двух химических соединениях: Li-Al-O_x и Al-O_x которые связаны к окисленным и металлическим алюминием (рисунок 26б). Спектр O1s содержит два типа кислородных связей Li-O_x-Al и Al-O_x, которые отнесены к предварительному окислению алюминия на воздухе (рисунок 26в). Спектр Li1s имеет одну химическую связь с кислородом Li-O_x.

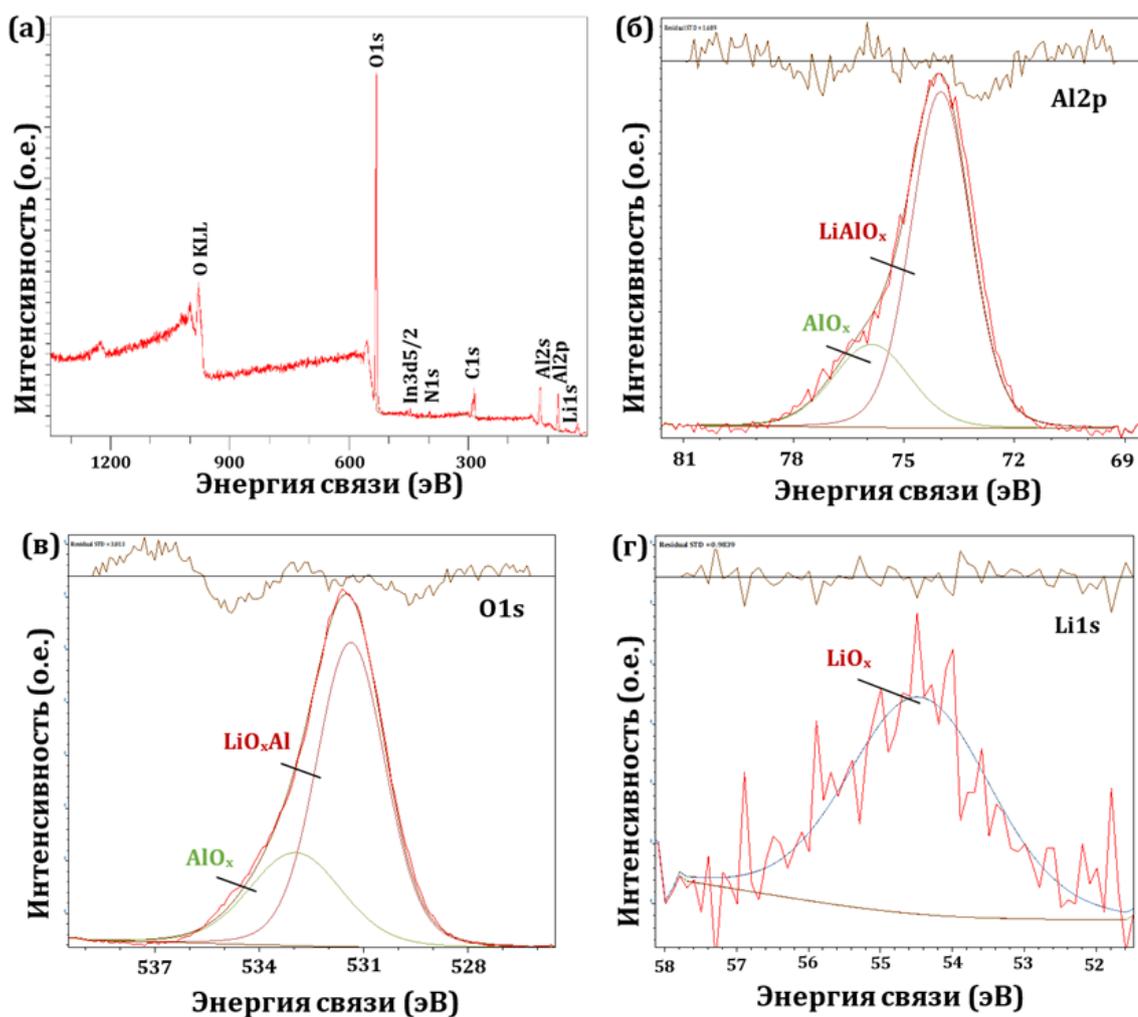


Рисунок 26 – Обзор (а) и РФЭС высокого разрешения Al2p (б), O1s (в) и Li1s (г) образца окисленного порошка Al, смачиванием водно-спиртовым раствором нитрата лития и прошедшего высокотемпературного отжига при 1000 °С в течении 60 мин

Таблица 5 – Состав образцов, рассчитанный по РФЭС высокого разрешения, ат. %.

Образец	O	Al	Li	N
LiAlO ₂	50.57	27.47	20.74	1.22

Таблица 6 – Энергии связи (E_{св}, эВ) и доли (ν, %) компонент в РФЭС исследованных образцов.

Линия	LiAlO ₂		Химическая связь
	BE	ν	
O1s	531.2	85.11	Li-O _x -Al
	532.6	14.89	Al-O _x
Al2p	74.0	80.63	Li-Al-O _x
	75.8	19.37	Al-O _x
Li1s	54.5	100.00	Li-O _x

На рисунке 27 показаны результаты ПЭМ. Наблюдаются нановискеры двух видов: аморфные, диаметром 2-40 нм, и кристаллические, диаметром от 40 до 100 нм. ПЭМ изображения высокого разрешения показали, что расстояния между проекциями атомных плоскостей составляют 0.29 и 0.31 нм. Такие межплоскостные расстояния наблюдаются в $\text{Li}_2\text{O}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и $\delta^*\text{-Al}_2\text{O}_3$. На электронограмме, полученной от игольчатой структуры, наблюдаются точечные рефлексы, соответствующие межплоскостным расстояниям 0.275, 0.245 и 0.222 нм, которые также наблюдаются в перечисленных фазах.

Эти результаты указывают, что игольчатая структура является нановискерами оксида алюминия и/или алюмината лития. Какой-либо кристаллографической связи между нановискерами и частицей, на которой они выросли, не наблюдается. Следует отметить, что диаметр нановискеров остается постоянным вдоль их длины, при этом не наблюдаются сферические наночастицы на их вершинах, характерные для роста нановискеров по механизму «пар-жидкость-кристалл» [159-161]. При 1000 °С Al находится в жидком состоянии и удерживается оксидной оболочкой. Можно предположить, что рост нановискеров связан с постоянным поступлением Al и его субоксидов (образующихся при взаимодействии расплава Al с внутренней поверхностью оксидной оболочки) путем диффузии по дефектам оксидного слоя под действием избыточного давления внутри частиц, вызванного разницей в коэффициентах теплового расширения жидкого Al и оксидной оболочки.

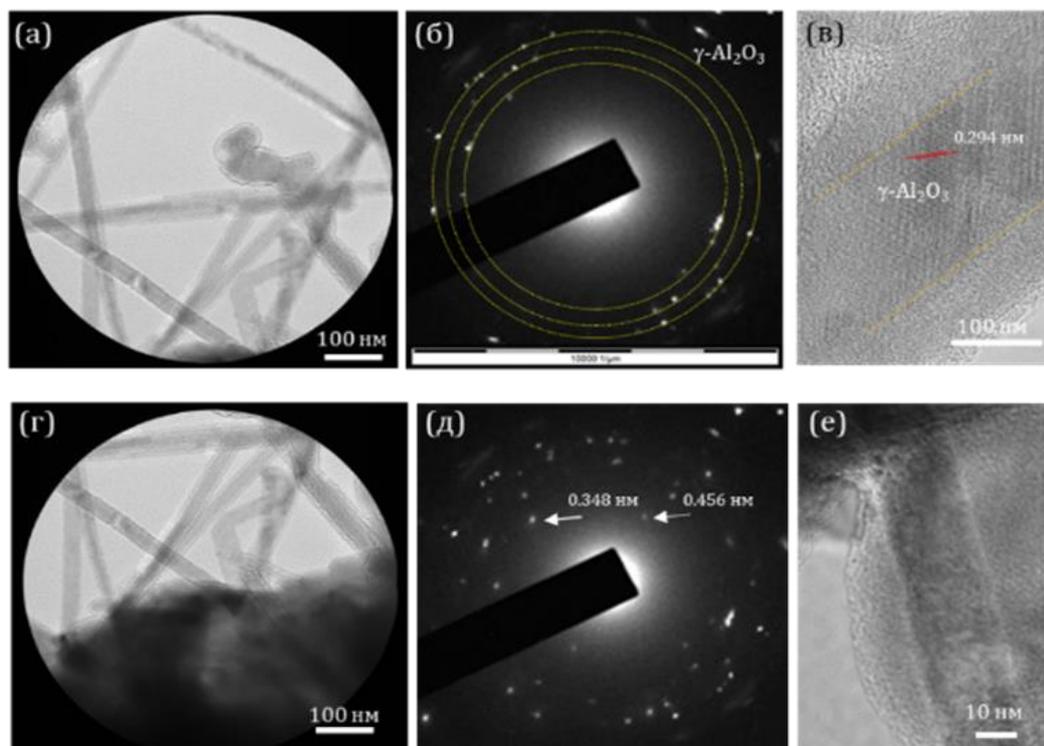


Рисунок 27 – ПЭМ изображение нановискеров (а, г), электронная дифракция (б, д) и ПЭМ изображения высокого разрешения одной нановискеры (в, е)

3.3.2 Механические свойства композитов Al-LiAlO₂

3.3.2.1 Твердость

Из порошка с содержанием нановискеров LiAlO₂ были получены КМ методом ИПС. Значения плотности и твердости композитов Al-LiAlO₂ представлены в таблице 7. Твердость образцов исходного алюминия, окисленного алюминия и алюминия с нановискерами составила 28, 32 и 73 HV₅, соответственно. После окисления твердость образцов увеличилась на 14 % по сравнению с исходным Al. Композит Al-LiAlO₂, полученный из порошка, в котором присутствовали нановискеры LiAlO₂, показал увеличение твердости на 160 %.

Таблица 7 – Плотность и твердость образцов исходного Al, окисленного Al и композита Al-LiAlO₂.

Образец	Плотность, г/см ³	Твердость, HV ₅
Исходный Al	2,68 ± 0.06	28 ± 3
Al после окисления	2,68 ± 0.05	32 ± 2
Композит Al-LiAlO ₂	2,63 ± 0.06	73 ± 2

3.3.2.2 Прочность на растяжение

Значения предела прочности на растяжение и кривые напряжение-деформация композитов на основе Al упрочнёнными нановискерами LiAlO₂ испытанные при 25 °C и 500 °C представлены на рисунке 28. Образование нановискеров LiAlO₂ на поверхности частиц Al в результате взаимодействия поверхностного оксидного слоя с нитратом лития привело к увеличению прочности на растяжение при 25 °C и 500 °C. Исходный Al показывал предел прочности на растяжение 94 МПа (25 °C) и 54 МПа (500 °C). После окисления прочность увеличилась до 101 МПа (25 °C) и 62 МПа (500 °C). Образование нановискеров LiAlO₂ привело к увеличению предела прочности на растяжение до 167 МПа (25 °C) и 113 МПа (500 °C), что соответствует увеличению на 78 % (25 °C) и 109 % (500 °C) по сравнению с исходным Al. Помимо высокой прочности, композит Al-LiAlO₂ продемонстрировал хорошую пластичность ε, которая составляет около 27 % (25 °C) и 48 (500 °C) в то время как исходный Al продемонстрировал ε около 46 % (25 °C) и 71 (500 °C). На рисунке 29 представлены РЭМ микрофотографии разрушения композитов после испытания на растяжение при 25 °C и 500 °C. Образцы исходный и окисленный Al, испытанные при 25 °C и 500 °C продемонстрировали характерную ячеистую микроструктуру с размерами ячеек от 0,8 до 8 мкм, что свидетельствует о преимущественно

пластической деформации, которое хорошо согласуется с соответствующими кривыми напряжение-деформация (рисунок 28). В композите Al-LiAlO₂ наблюдается развитая структура разрушения с глубокими ямками, что характерно для сочетания локальной пластической деформации и хрупкого разрушения (рисунок 29д, е).

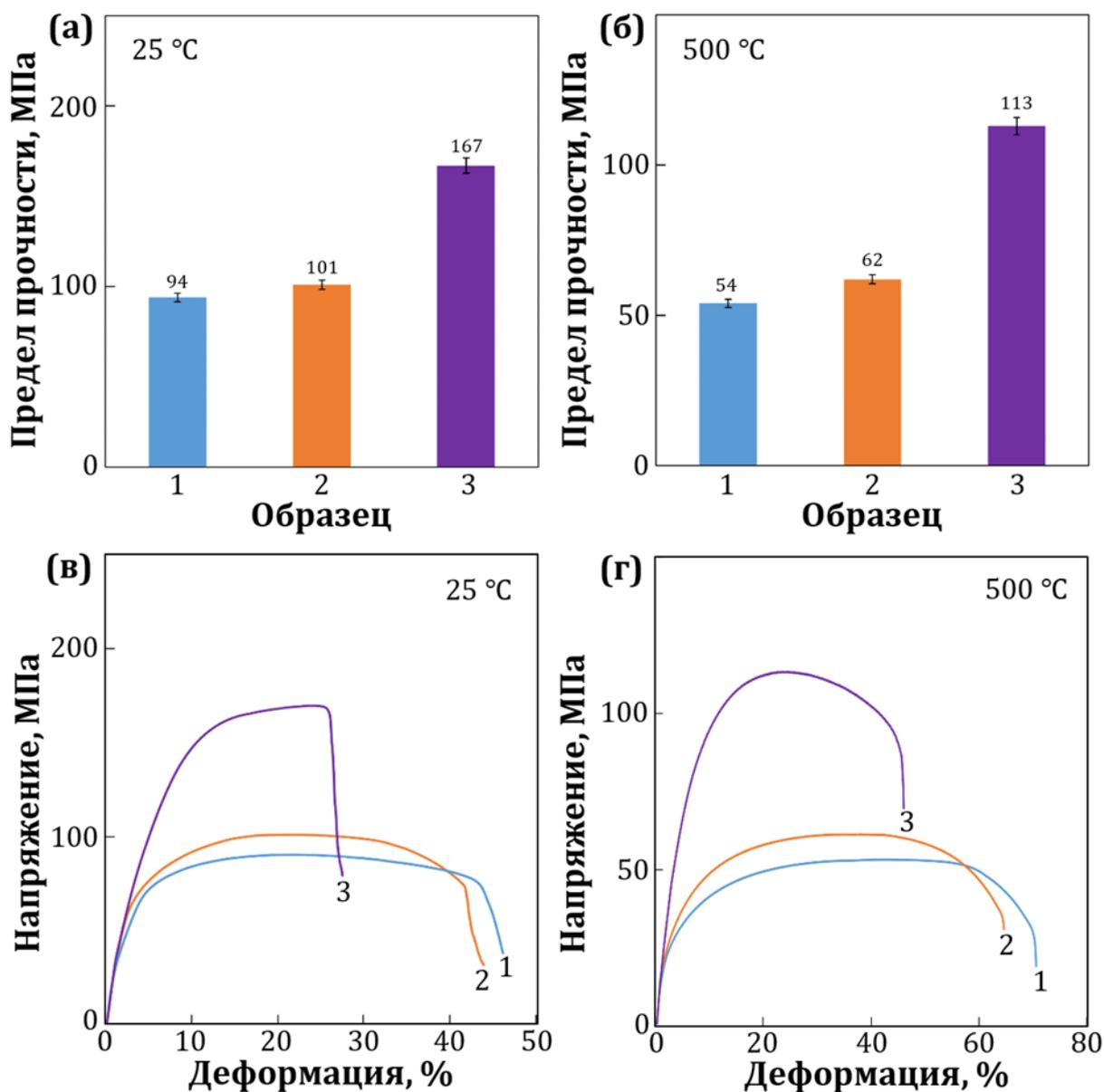


Рисунок 28 – Значения предела прочности на растяжение (а, б) и характерные кривые напряжение-деформация (в, г) образцов Al, испытанных при 25 °C и 500 °C. (1) исходный Al, (2) окисленный Al, (3) композит Al-LiAlO₂

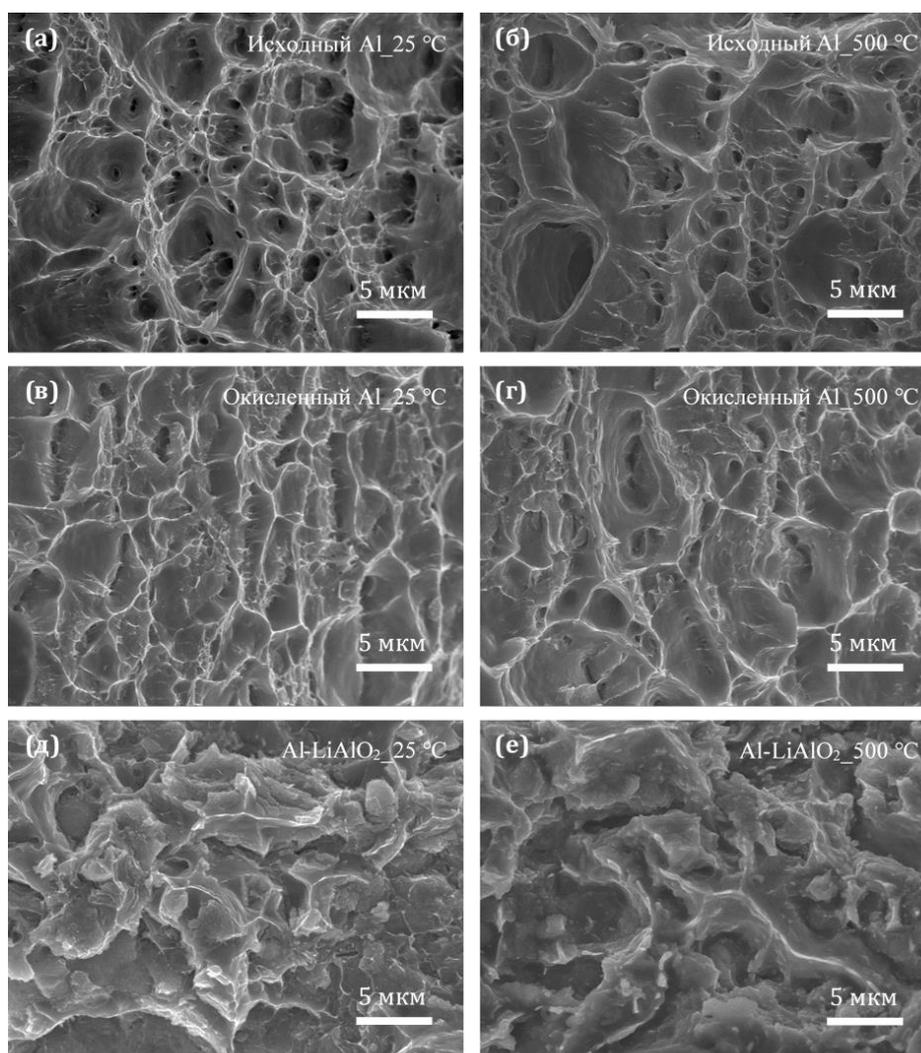


Рисунок 29 – РЭМ микрофотографии поверхности излома образцов исходного Al (а, б), окисленного (в, г) и композита Al-LiAlO₂ (д, е) после испытания на растяжение при 25 °С (а, в, д) и 500 °С (б, г, е)

3.3.2.3 Прочность на сжатие

Результаты испытаний прочности композита на сжатие и кривые напряжение-деформация при 25 °С и 500 °С представлены на рисунке 30. Исходный Al продемонстрировал предел прочности на сжатие 118 МПа (25 °С) и 62 МПа (500 °С). После окисления предел прочности на сжатие составил 131 МПа (25 °С) и 76 МПа (500 °С). Образование нановискеров LiAlO₂ на поверхности частиц Al привело к увеличению прочности на сжатие до 230 МПа (25 °С) и 212 МПа (500 °С), что соответствует увеличению прочности на 95 % (25 °С) и 242 % (500 °С) соответственно. Деформация до разрушения образцов исходного Al, окисленного Al и композит Al-LiAlO при комнатной температуре довольно высока и составляет 41 % (исходный Al), 38 % (окисленный Al) и 24 % (композит Al-LiAlO₂) (рисунок 30в). При испытании при 500 °С значение ϵ уменьшается до 56 % (исходный Al), до 50 % (окисленный Al) и до 32 % (композит Al-LiAlO₂) (рисунок 30г).

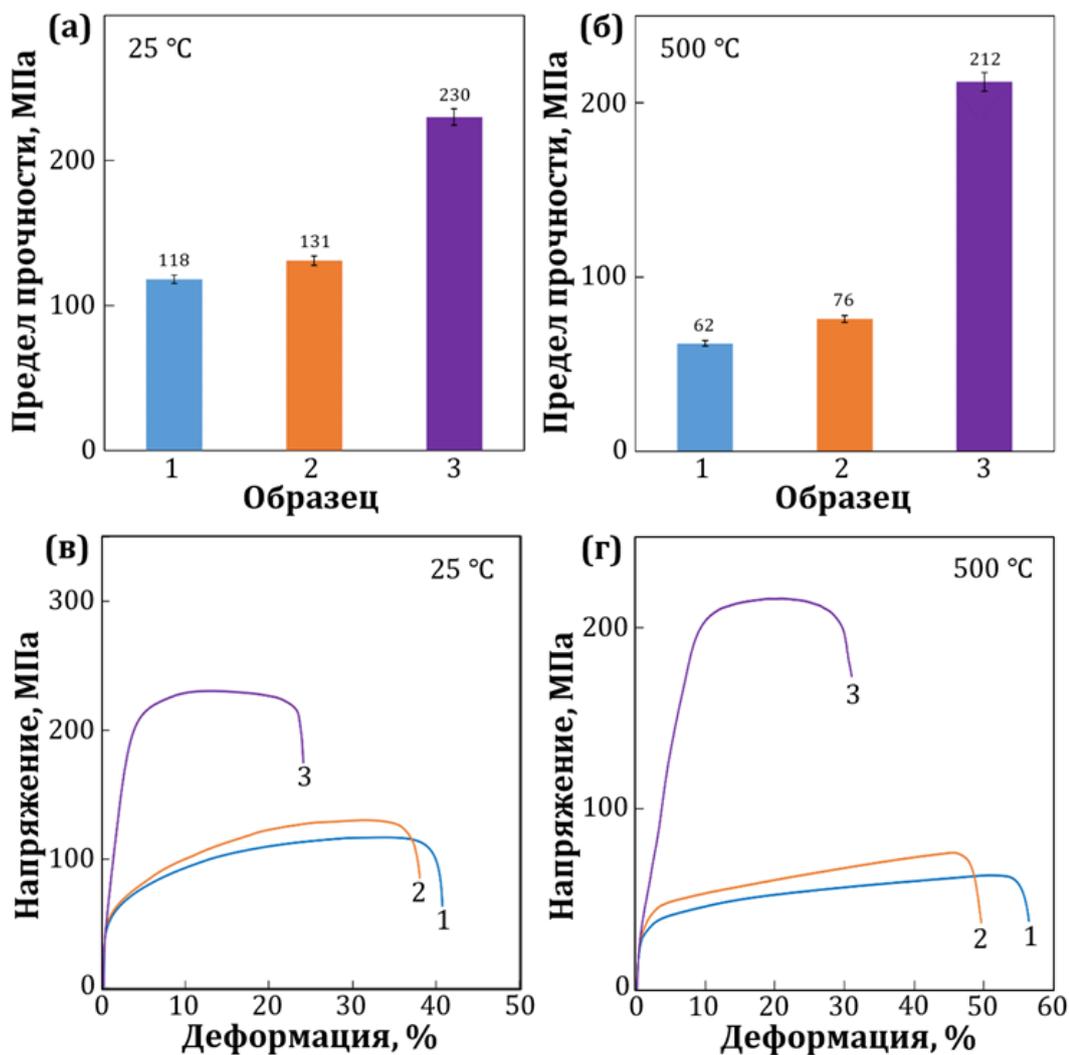


Рисунок 30 – Значения предела прочности на сжатие (а, б) и характерные кривые напряжение-деформация (в, г) образцов Al, испытанных при 25 °C и 500 °C. (1) исходный Al, (2) окисленный Al, (3) композит Al-LiAlO₂

3.3.3 Трибологические свойства композитов Al-LiAlO₂

3.3.3.1 Стойкость композитов к ударному износу

Для определения ударной износостойкости материалы Al и Al-LiAlO₂ подвергались циклическим ударно-динамическим нагрузкам при 500 и 700 Н в течении 10⁵ циклов. В образцах с нановискерами на поверхности частиц Al износостойкость при ударно-динамических нагрузках увеличилась почти в 3 раза при 500 Н и в 2 раза при 700 Н (рисунок 31а). Профили лунок износа образцов после испытания приведены на рисунке 31б. Видно, что глубина и ширина полости износа полученных композитов существенно уменьшились.

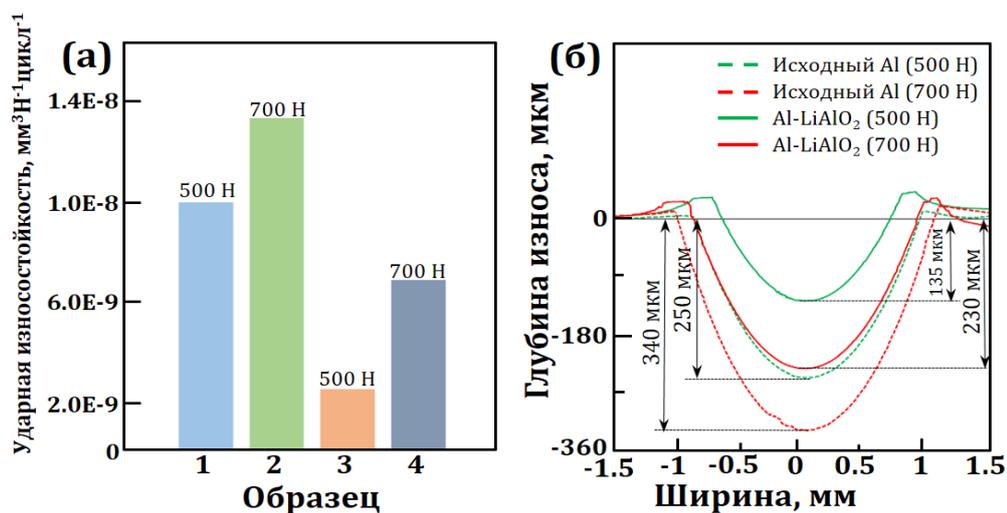


Рисунок 31 – Ударная износостойкость (а) и соответствующие профили следов износа (б) материалов Al (1, 2) и Al-LiAlO₂

3.4 Образование нановискеров диоксида кремния на поверхности частиц Al и их влияние на механические свойства композитов

3.4.1 Микроструктура нановискеров Al-SiO₂

После окисления порошки Al смачивали водным раствором Na₂SiO₃ и проводили высокотемпературный отжиг при температуре 900 °С. В этой системе после высокотемпературного отжига образовались нановискеры размером длиной около 1 мкм и толщиной менее 100 нм (рисунок 32). На рисунке 33 приведены РЭМ изображения и соответствующие карты распределения элементов. ЭДРС анализ (рисунок 33в) показал, что образец состоит из Al, O и Si, при их атомном соотношении составляет (Al:O:Si = 45,6:53,1:1,3 ат. %).

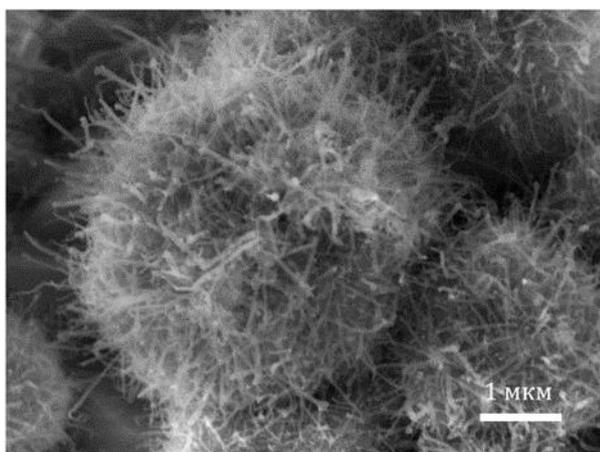


Рисунок 32 – РЭМ изображения нановискеров на поверхности окисленного порошка Al, обработанного водным раствором силиката натрия после высокотемпературного отжига при 900 °С в течение 60 мин

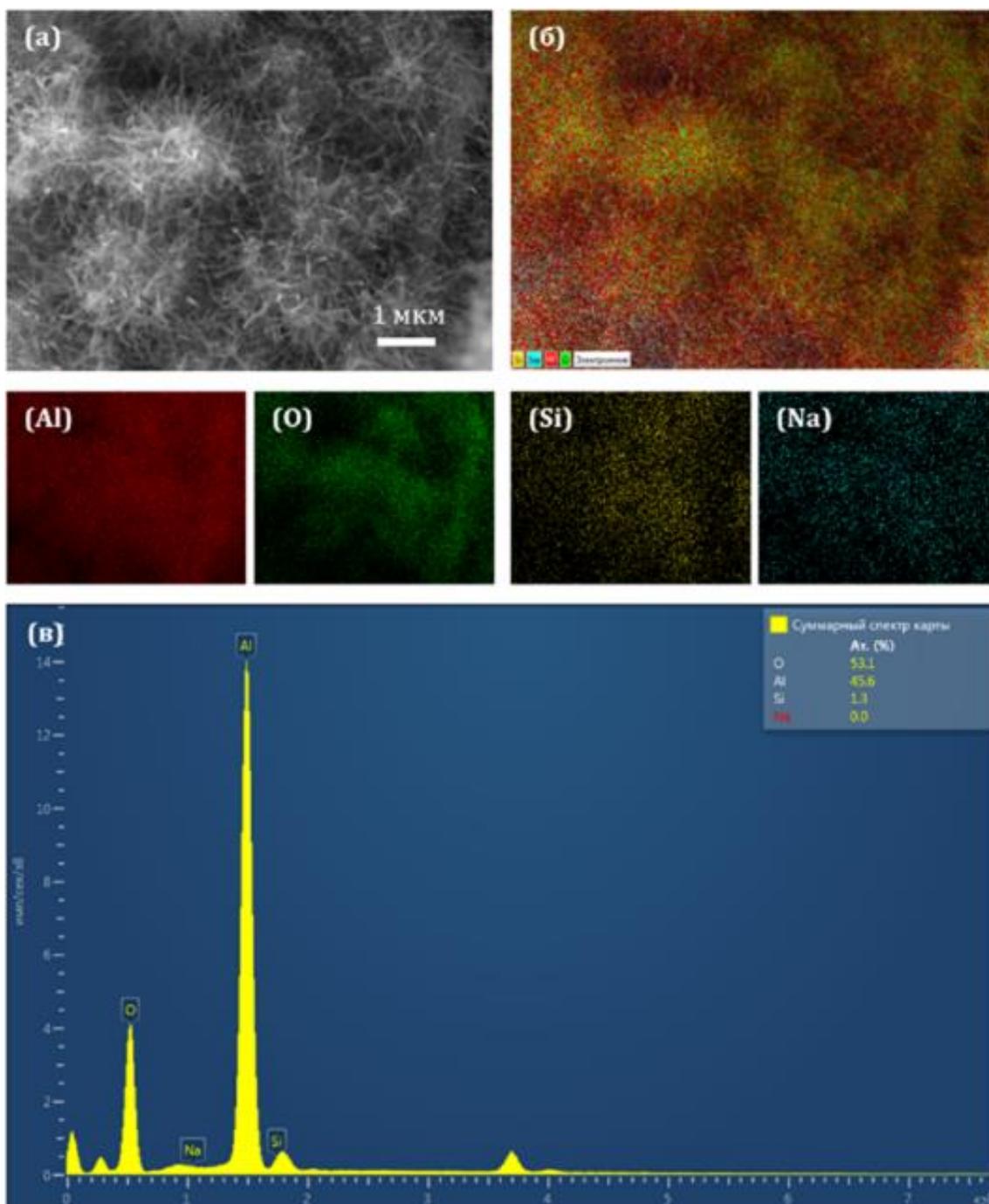


Рисунок 33 – РЭМ изображение (а), карта распределения элементов Al, O, Si и Na (б) и ЭДРС (в) порошка Al с нановискерами, полученного обработанного водным раствором силиката натрия и прошедшего высокотемпературный отжиг при 900 °С в течение 60 мин

Для определения фазового состава образцов использовался метод РФА. Результаты РФА образцов исходного порошка Al, окисленного порошка Al и порошка Al с вискерами представлены на рисунке 34. На дифрактограмме исходного порошка Al видны только пики Al (номер карты ICDD 03-065-2869), после окисления заметен широкий пик от аморфной фазы с максимумом в диапазоне 2θ от 25 до 35 градусов. Также видны небольшие и уширенные пики γ -Al₂O₃ (номер карты ICDD 01-074-4629) при 2θ около 46 и 67 градусов. Образец с вискерами содержит фазу θ -Al_{21.333}O₃₂ (номер карты ICDD 01-080-0955) и фазу

диоксида кремния (SiO_2 , номер карты ICDD 00-002-0286). Данные исследования указывают на то, что полученные нановискеры на поверхности частиц Al являются SiO_2 .

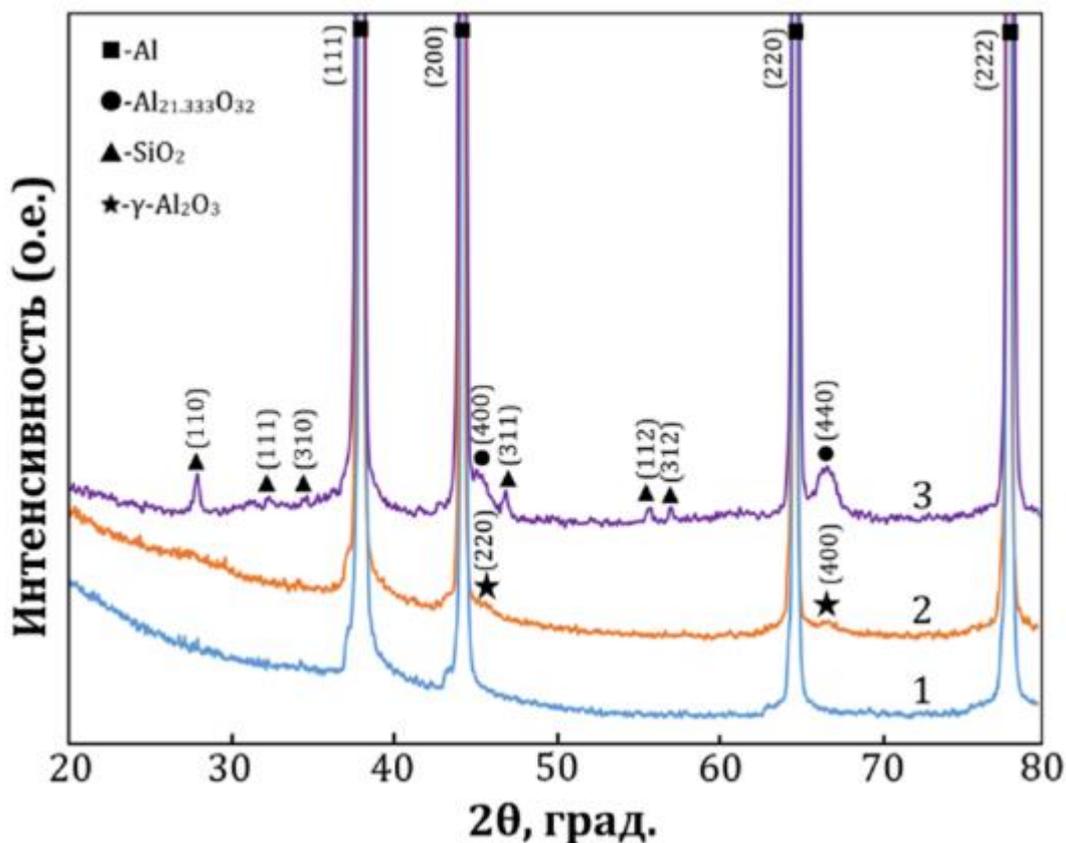


Рисунок 34 – Дифрактограммы образцов исходного Al (1), окисленного Al (2) и окисленного порошка Al после смачивания водным раствором силиката натрия и высокотемпературного отжига при 900 °C в течение 60 мин (3)

3.4.2 Механические свойства композитов Al-SiO₂

3.4.2.1 Твердость

Из порошка с нановискерами SiO_2 были получены КМ методом ИПС. Значения плотности и твердости композитов Al и Al-SiO₂ представлены в таблице 8. Образцы исходного и окисленного Al продемонстрировали твердости 28 и 32 HV₅, соответственно. Твердость композитов с содержанием нановискеров SiO_2 увеличилась до 65 HV₅. Значение твердости после окисления увеличилось на 14 % и композит Al-SiO₂ полученный из композиционного порошка, в котором присутствовали нановискеры SiO_2 на поверхности окисленных частиц Al, продемонстрировал увеличение твердости на 132 % по сравнению с исходным Al.

Таблица 8 – Плотность и твердость образцов исходного Al, окисленного Al и композита Al-SiO₂.

Образец	Плотность, г/см ³	Твердость, HV ₅
Исходный Al	2,68 ± 0.06	28 ± 3
Al после окисления	2,68 ± 0.05	32 ± 2
Композит Al-SiO ₂	2,72 ± 0.06	65 ± 2

3.4.2.2 Прочность на растяжение

На рисунке 35 представлены значения предела прочности на растяжение и кривые напряжение-деформация Al композитов, упрочнённых нановискерами SiO₂ и испытанные при 25 и 500 °С. Исходный и окисленный Al продемонстрировали предел прочности на растяжение 94 МПа и 101 МПа (25 °С), 54 МПа и 62 МПа (500 °С), соответственно. Композит Al-SiO₂ продемонстрировал предел прочности на растяжение до 212 МПа (25 °С) и 140 МПа (500 °С), что соответствует увеличению прочности на 126 % (25 °С) и 159 % (500 °С) по сравнению с исходным Al. Помимо высокой прочности композит Al-SiO₂ сохранил высокую пластичность ϵ около 32 % (25 °С) и 48 % (500 °С) (исходный Al продемонстрировал ϵ около 43 % (25 °С) и 69 % (500 °С)).

Микрофотографии разрушения композитов после испытаний на растяжение при 25 °С и 500 °С, полученные с помощью РЭМ представлены на рисунке 36. Из микрофотографий видно, что образцы исходного и окисленного Al, испытанные при 25 °С и 500 °С показали характерную ячеистую микроструктуру с размерами ячеек от 0,8 до 8 мкм, что свидетельствует о преимущественно пластической деформации (рисунок 36а-г), что хорошо согласуется с соответствующими кривыми напряжение-деформация (рисунок 35). Композит Al-SiO₂ после испытаний при 25 °С и 500 °С также продемонстрировал ячеистую микроструктуру с размером ячеек от 1 до 5 мкм, что говорит о пластической деформации композита (рисунок 36д, е).

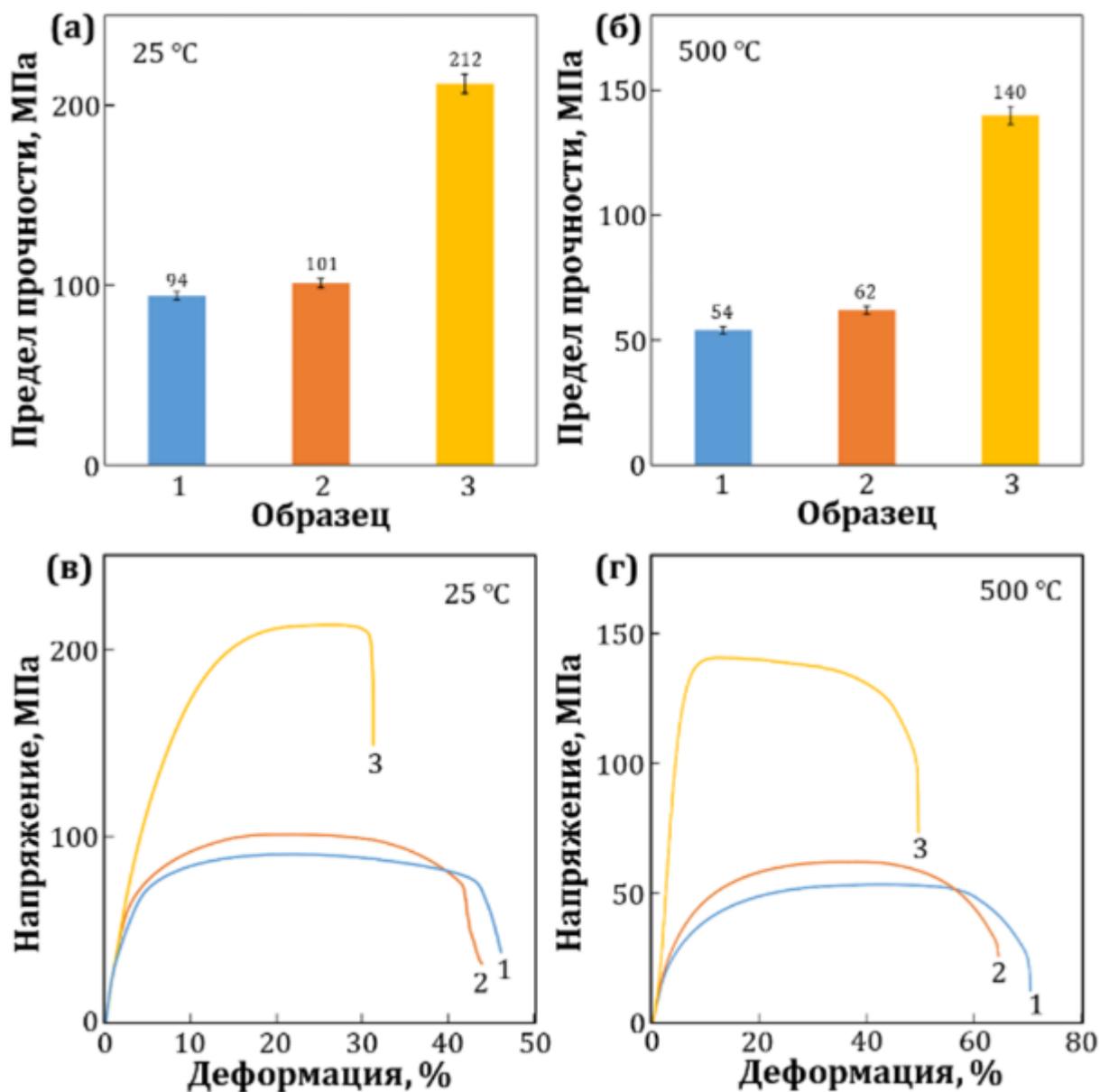


Рисунок 35 – Значения предела прочности на растяжение (а, б) и характерные кривые напряжение-деформация (в, г) образцов Al, испытанных при 25 °C и 500 °C (1) исходный Al, (2) окисленный Al, (3) композит Al-SiO₂

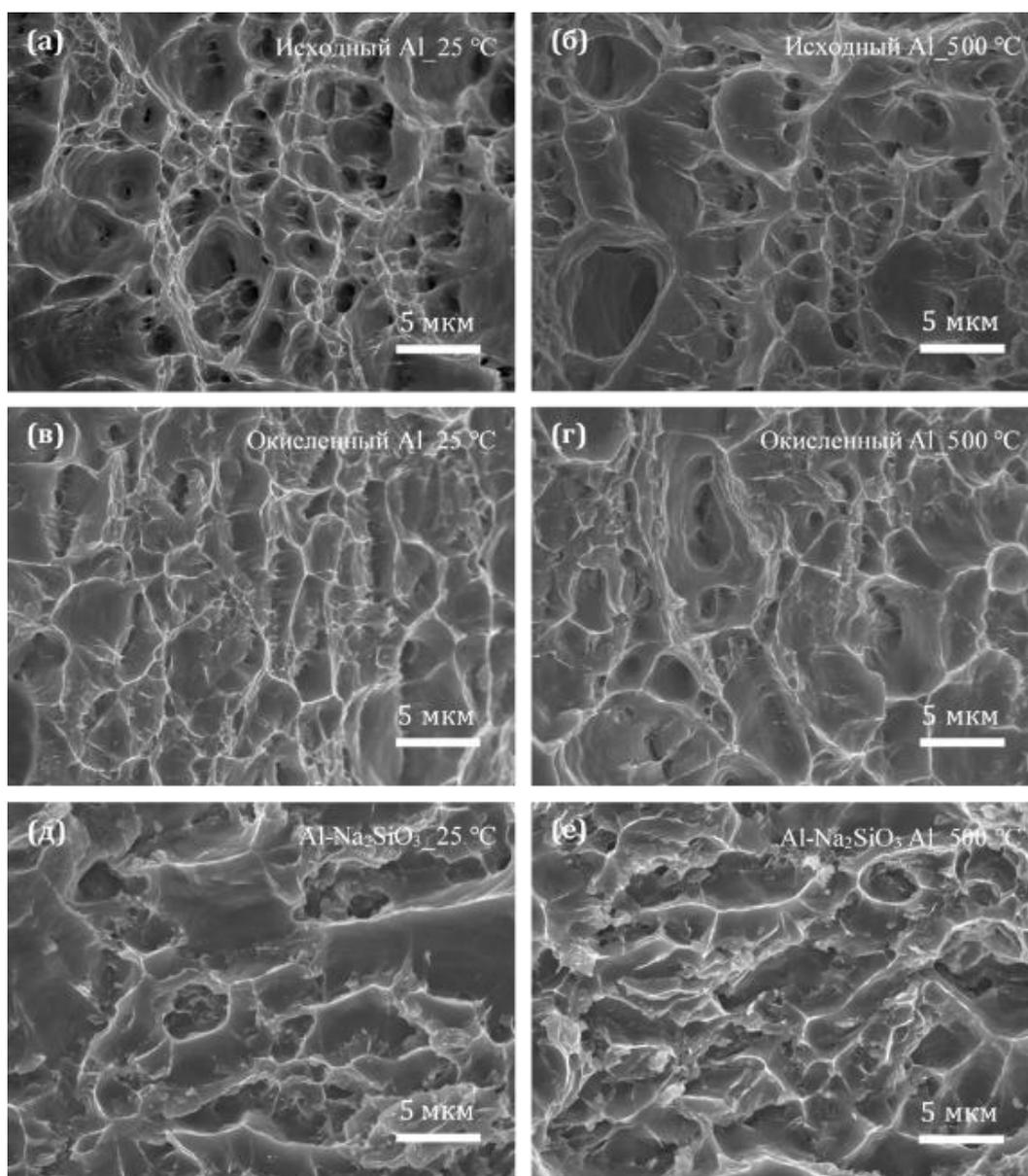


Рисунок 36 – РЭМ микрофотографии разрушения образцов исходного Al (а, б), окисленного Al (в, г) и композита Al-SiO₂ (д, е) после испытаний на растяжение при 25 °C и 500 °C

3.4.2.3 Прочность на сжатие

Результаты испытаний прочности композита на сжатие и кривые напряжение-деформация, полученные при 25 °C и при 500 °C представлены на рисунке 37. Исходный и окисленный Al продемонстрировали предел прочности при сжатии 118 и 131 МПа (25 °C), и 62 и 76 МПа (500 °C), соответственно. Образцы с нановискерами SiO₂ показали прочность на сжатие 335 МПа (25 °C) и 243 МПа (500 °C), что соответствует увеличению на 184 % (25 °C) и 292 % (500 °C), соответственно. При этом деформация до разрушения образцов, содержащих нановискеры SiO₂, сохранилась на высоком уровне: при комнатной температуре значение ϵ составляло 28 %, а при 500 °C - 35 % (рисунок 37в, г).

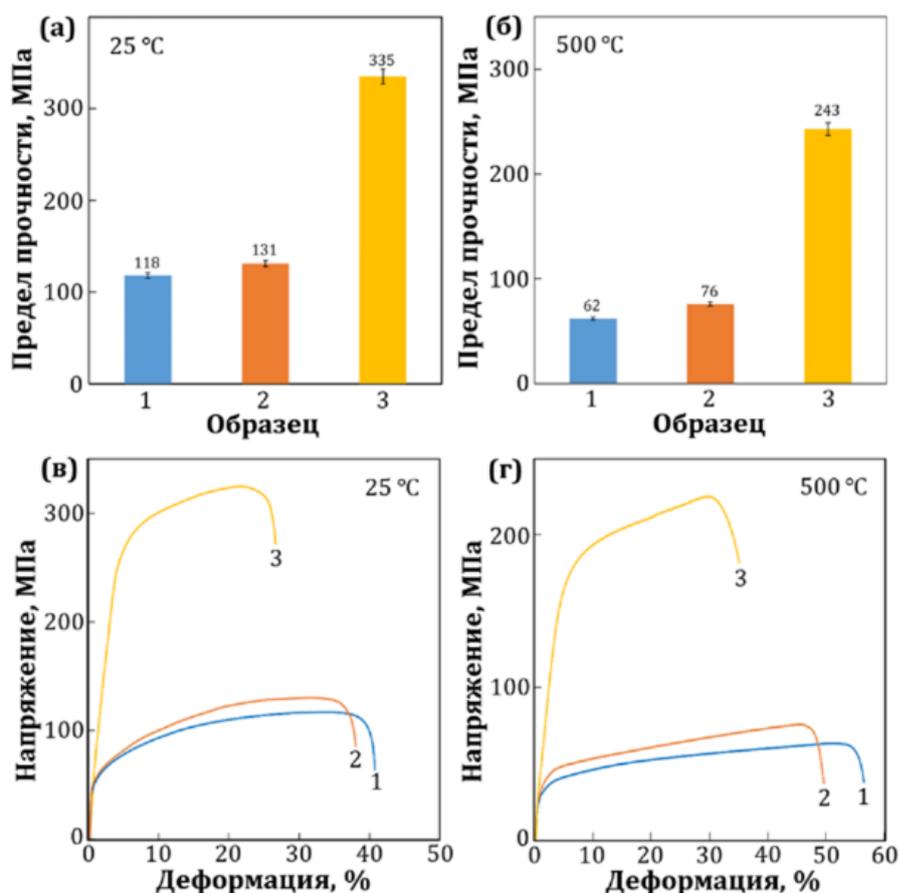


Рисунок 37 – Значения предела прочности на сжатие (а, б) и характерные кривые напряжение-деформация (в, г) образцов Al, испытанных при 25 °C и 500 °C (1) исходный Al, (2) окисленный Al, (3) композит Al с нановискерами SiO₂

По данным ЭДРС содержание Si в композитах с SiO₂ составило 1,4 ат. %, что в пересчете на массовое содержание SiO₂ составляет 3,6 масс. %. Очевидно, что массовая доля вискероv SiO₂ меньше этой величины, т.к. не весь оксид кремния участвовал в формировании вискероv. Поэтому можно ожидать повышения прочности композитов при оптимальном содержании вискероv.

3.5 Выводы по разделу 3

Впервые образование наноструктур типа «ядро-оболочка» Al@Al₂O₃ диаметром 50-160 нм и длиной 0,1-1,1 мкм наблюдалось на поверхности окисленных частиц Al при их нагреве в аргоне при температурах 900 и 1000. Установлено, что наноструктуры типа «ядро-оболочка» Al@Al₂O₃ образуются в режиме «снизу-вверх», при котором они зарождаются на поверхности оксидной оболочки частиц Al и направленно растут от поверхности за счет постоянного притока составляющих их элементов из объема частицы. Направленный рост наноструктур с поверхности объясняется градиентом давления между избыточным давлением внутри частиц Al₂O₃/Al и давлением окружающей среды.

Разработан новый метод равномерного введения наноструктур в матрицу металло-матричные КМ. Метод основан на формировании наноструктур типа вискеро-в на поверхности частиц порошка алюминия за счет реакции окисленного поверхностного слоя Al и дополнительного состава, нанесенного на поверхность частиц. Этот метод позволяет получить нановискеры оксидов (Al_2O_3 , AlBO_3 , LiAlO_2 , SiO_2 и др.) непосредственно на поверхности частиц Al, что обеспечивает их равномерное распределение в матрице КМ при прессовании и спекании таких порошков. Метод позволяет исключить стадию длительного размола для гомогенизации порошков наноматериалов в матрице металла. Новый метод применим не только к алюминиевым порошкам, но также к другим активным металлам таким, как Mg, Ni, Ti, Zr.

Изучено образование наноструктур на поверхности частиц Al при взаимодействии поверхностного оксидного слоя с водным раствором борной кислоты. Установлено, что субмикронные частицы кубической формы размером менее 500 нм формируются на поверхности окисленных частиц Al после высокотемпературного отжига в аргоне при 900 и 1000 °C в течение 60 мин.

Композит на основе Al, упрочнённые субмикронными частицами алюмоборатов, обладают твердостью 57 HV₅. Прочность композита Al-AlBO₃ на растяжение составила 184 МПа (25 °C) и 127 МПа (500 °C), критическое удлинение (ϵ) составило около 24 % (25 °C) и 42% (500 °C). Прочность композита Al-AlBO₃ на сжатие также увеличилась при обеих температурах: 276 МПа (25 °C) и 140 МПа (500 °C), критическая деформация (ϵ) составила 25 % (25 °C) и 39 % (500 °C). Ударная износостойкость композита увеличилась почти в два раза при 500 и 700 Н по сравнению с чистым Al.

Изучено образование наноструктур на поверхности частиц окисленного Al при взаимодействии поверхностного оксидного слоя с водным и водно-спиртовым раствором нитрата лития. Установлено, что нановискеры LiAlO₂ формируются на поверхности окисленных частиц Al после высокотемпературного отжига при 900 и 1000 °C в течении 60 мин.

Композит, содержащие нановискеры LiAlO₂, обладают твердостью 73 HV₅. При 25 °C композиты Al-LiAlO₂, имеют предел прочности на растяжение 167 МПа ($\epsilon=27$ %) и на сжатие 230 МПа ($\epsilon=24$ %). Предел прочности композита Al-LiAlO₂ на растяжение при 500 °C составляла 113 МПа ($\epsilon=42$ %) и на сжатие 212 МПа ($\epsilon=32$ %). Ударная износостойкость композита по сравнению с чистым Al увеличилась в три раза при 500 и два раза при 700 Н.

Изучено образование наноструктур на поверхности частиц окисленного Al при взаимодействии поверхностного оксидного слоя с водным раствором силкатом натрия.

Установлено, что нановискеры SiO_2 формируются на поверхности окисленных частиц Al после высокотемпературного отжига при 900 и 1000 °C в течении 60 мин.

Композит, содержащий нановискеры SiO_2 , имеет твердость 65 HV₅. При 25 °C предел прочности композита Al- SiO_2 на растяжение составил 212 МПа ($\epsilon=32\%$) и на сжатие 335 МПа ($\epsilon=23\%$). Предел прочности композита Al- SiO_2 на растяжение при 500 °C составлял 140 МПа ($\epsilon=48\%$) и на сжатие 243 МПа ($\epsilon=32\%$).

РАЗДЕЛ 4. ВЫСОКОПРОЧНЫЕ АЛЮМИНИЕВЫЕ КОМПОЗИТЫ, ПОЛУЧЕННЫЕ ИЗ ОБРАБОТАННЫХ В МИКРОВОЛНОВОЙ ПЛАЗМЕ МИКРОЧАСТИЦ Al-Al₂O₃

4.1 Формирование гетерогенных частиц Al-Al₂O₃ в микроволновой плазме

Общая схема эксперимента представлена на рисунке 38. Использовались нефракционные порошки (рисунок 38а), в которых размер сферических частиц варьировался от 50 до 500 нм (Al) и от 30 до 500 нм (Al₂O₃). После ВЭШР порошковая смесь Al-Al₂O₃ сохранила свою дисперсность; агломерация частиц не наблюдалась (рисунок 38д, е). ЭДРС анализ показал равномерное распределение кислорода в образце, что свидетельствует об однородном распределении частиц Al₂O₃. После ВЭШР большая часть частиц Al сохраняет свой размер и сферическую форму (рисунок 38е). Это можно объяснить наличием тонкого оксидно-гидроксидного слоя на поверхности Al, который препятствует коалесценции и агломерации частиц.

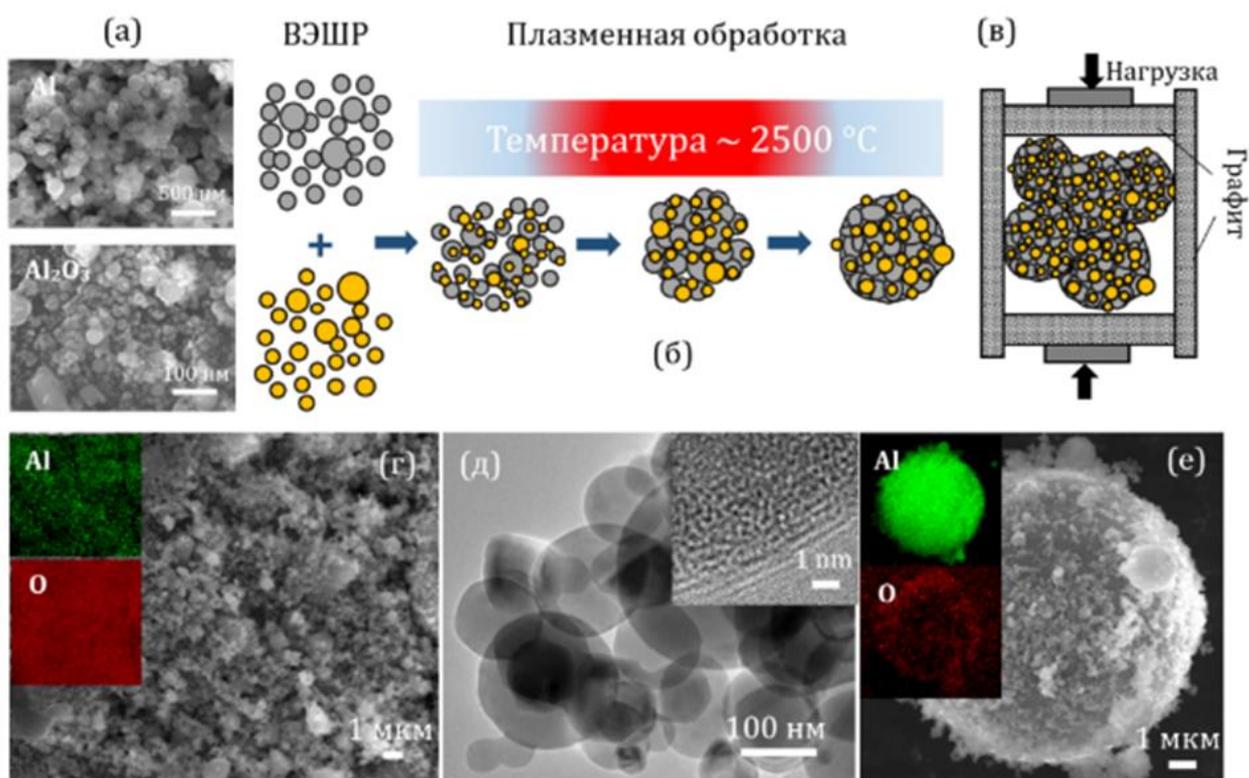


Рисунок 38 – Исходные порошки (а), схема формирования гетерогенных частиц Al-Al₂O₃ в микроволновом плазменном реакторе (б), ИПС гетерогенного порошка Al-Al₂O₃ (в), микроструктура порошковой смеси Al-Al₂O₃ после ВЭШР (г, д), микроструктура гетерогенной частицы Al-Al₂O₃ после плазменной обработки (е). Карты ЭДРС Al и O показаны на вставках в (г) и (е)

После ВШЭР порошковые смеси Al-Al₂O₃ подаются в плазменный реактор. В результате воздействия СВЧ-аргоновой плазмы, температура которой может достигать 2500 °С, поверхность частиц Al₂O₃ подвергается очистке ионами Ar⁺ от поверхностных загрязнений (рисунок 39а), что является важным фактором, обеспечивающим прочную границу раздела Al-Al₂O₃. В центральной части реактора происходит разрушение оксидной пленки на поверхности частиц Al, частицы Al плавятся и сливаются, и частицы Al₂O₃ оказываются захваченными расплавом (рисунок 39а). Попадая в нижнюю, холодную зону реактора, Al кристаллизуется и образуются сферические гетерогенные частицы Al-Al₂O₃ размером 15-50 мкм (рисунок 38е).

Более подробно микроструктура частиц композита Al-Al₂O₃ была изучена методом РЭМ/ЭДРС на поперечных срезах частиц. Внутри частиц можно выделить две характерные области гибридов Al-Al₂O₃ (показаны пунктиром на рисунок 39б, в). Центральная область с более светлым контрастом содержит большое количество частиц Al₂O₃, о чем свидетельствует высокое содержание кислорода. В более темной, внешней области, по данным ЭДРС анализа, содержание частиц Al₂O₃ меньше. Поверхность композитной частицы Al-Al₂O₃ также была плотно заполнена большим количеством частицам Al₂O₃ размером от 40 до 500 нм (рисунок 39г).

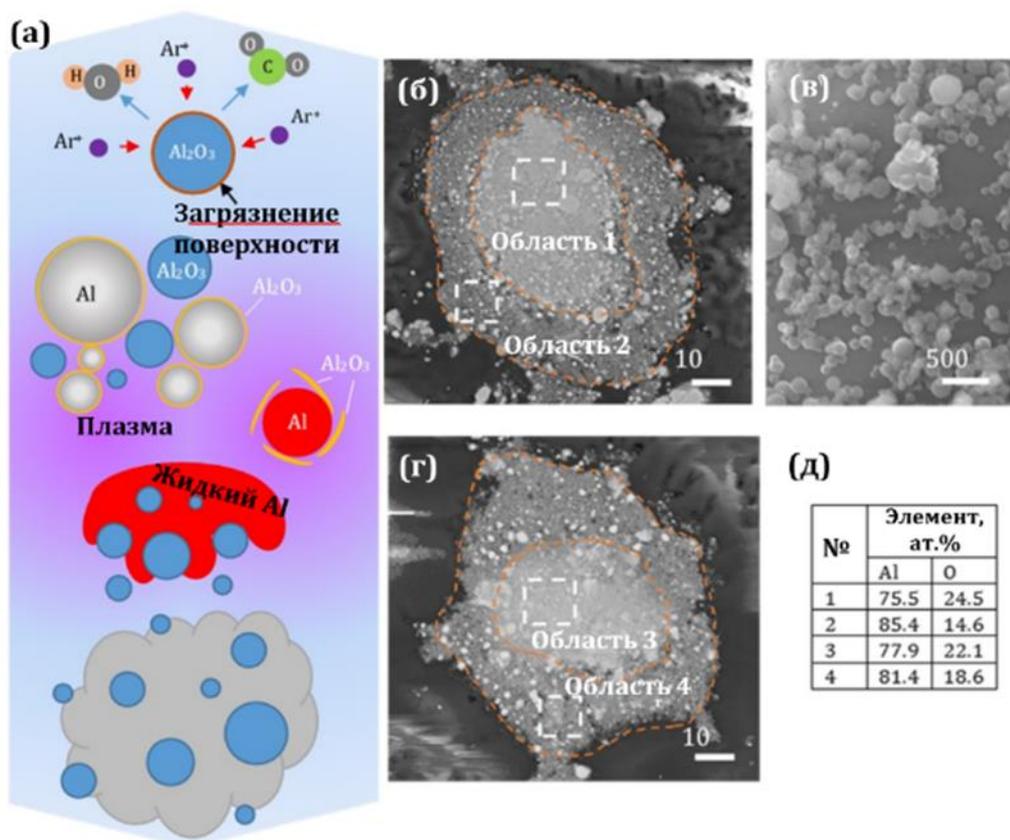


Рисунок 39 – Схема формирования гетерогенных частиц Al-Al₂O₃ в СВЧ-плазменном реакторе (а) и их микроструктура после плазменной обработки (б-г)

4.2 Микроструктура композитов Al-Al₂O₃, полученных методом искрового плазменного спекания с использованием гетерогенных частиц Al-Al₂O₃

Гетерогенные частицы Al-Al₂O₃ являются готовыми структурными прекурсорами для спеченных композитов Al-Al₂O₃. Дифрактограммы порошковой смеси Al-Al₂O₃ с 5 масс. % Al₂O₃ после ВШЭР, гетерогенных частиц Al-Al₂O₃ после микроволновой аргонно-плазменной обработки и композита Al-5масс. %Al₂O₃ после ИПС представлены на рисунке 40а. Видно, что основными фазами являются Al, Al₂O₃, и незначительное количество AlN, содержащегося в исходном порошке Al₂O₃.

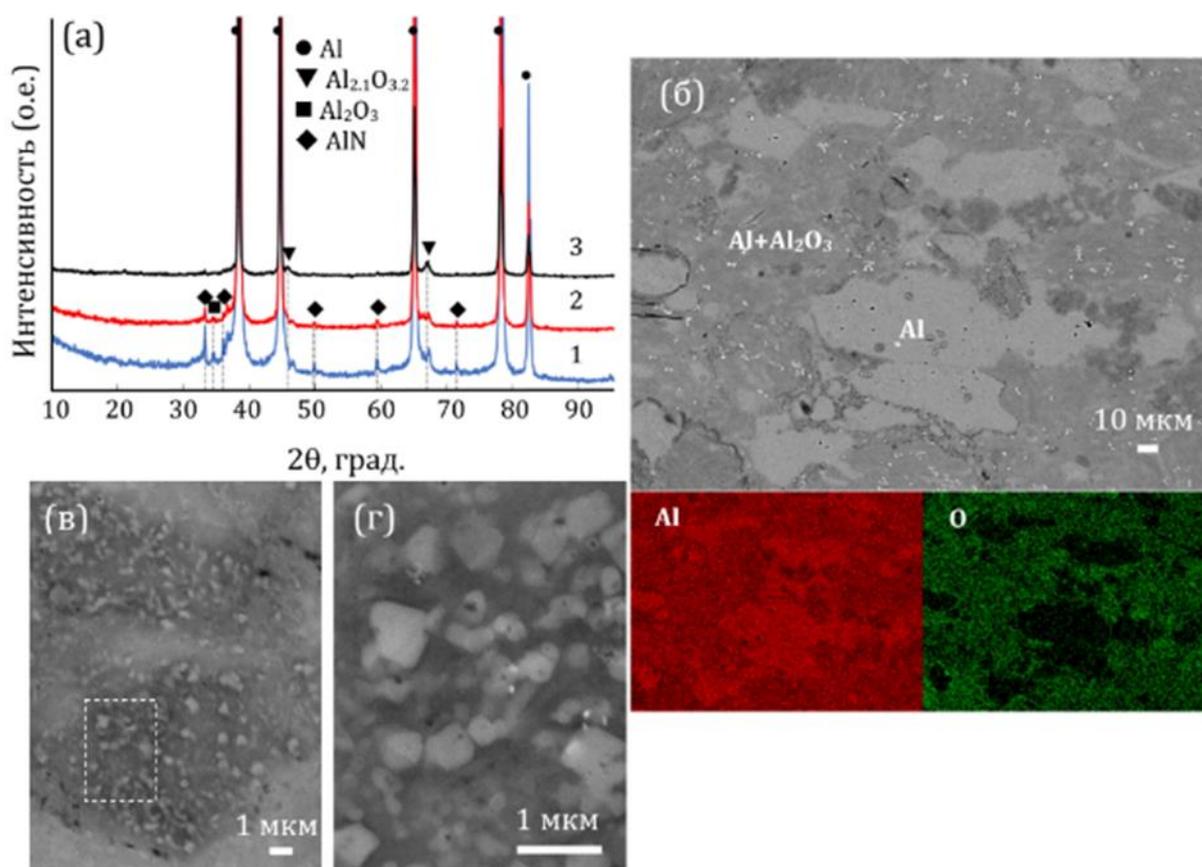


Рисунок 40 – Рентгенограммы материалов Al-5масс. %Al₂O₃ (а) после ВШЭР (1), последующей СВЧ-плазменной обработки (2) и ИПС (3). РЭМ изображение композита Al-10масс. %Al₂O₃ после ИПС (б-д) с соответствующими ЭДРС картами Al и O для (б)

Содержание кислорода в композите Al-Al₂O₃ с максимальной добавкой Al₂O₃ (10 масс. %), определено методом ЭДРС анализа и составляет от 13 до 17 масс.%. Это учитывает кислород, входящий в состав оксидно-гидроксидного слоя на поверхности Al. На РЭМ микрофотографии и соответствующих ЭДРС картах распределения элементов в композите Al-10%Al₂O₃ видны две характерные области - богатая и бедная кислородом (рисунок 40б). Область со светлым контрастом представляет собой алюминий, а более

темная область содержит большое количество оксидов. Увеличенное РЭМ изображение темной области, отмеченной квадратом на рисунке 40в, представлено на рисунок 40г. Наблюдается большое количество оксидных частиц, расположенных близко друг к другу. Следует отметить, что размер областей с композитной микроструктурой Al-Al₂O₃ на рисунке 40б-г хорошо коррелирует с размерами гетерогенных частиц Al-Al₂O₃ после плазменной обработки (рисунок 38е и 39б, в).

Композит Al-5масс. %Al₂O₃ после испытания на растяжение при комнатной температуре был дополнительно охарактеризован методом ПЭМ/ЭДРС. В областях с субмикронной микроструктурой видны мелкие зерна Al и большое количество близко расположенных упрочняющих частиц (рисунок 41а, б). Электронная диффракция (рисунок 41г), и ЭДРС карты азота и кислорода (рисунок 41д) показывают, что большая часть частиц состоит из Al₂O₃, однако встречаются отдельные частицы AlN. В зерне алюминия, представленном на рисунок 41в, наблюдается высокая плотность дислокации и дислокационные петли.

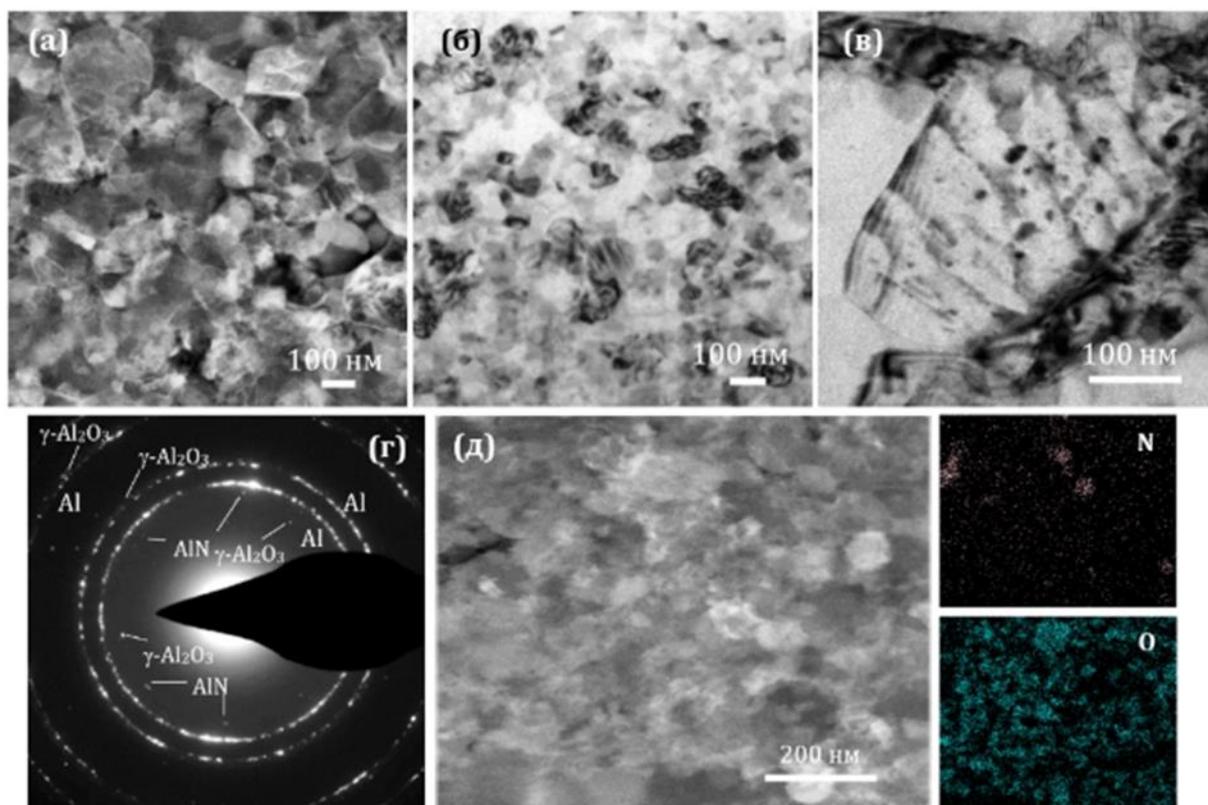


Рисунок 41 – ПЭМ (а, д) и ПЭМ микрофотографии (б, в) композита Al-5 масс. % Al₂O₃ с соответствующей электронной дифракцией (г) и ЭДРС картой распределения элементов (д) после испытания на растяжение при комнатной температуре

4.3 Механические свойства композитов Al-Al₂O₃

4.3.1 Твердость

Образец без добавок Al₂O₃ имеет относительно высокую твердость 70 HV₅ за счет большого количества аморфного оксида алюминия на поверхности частиц алюминия, толщина которого варьируется от 2 до 15 нм. Известно, что плазменный пробой при ИПС разрушает этот аморфный слой, превращая его в дискретные кристаллиты γ -Al₂O₃ [172]. Превращение аморфного слоя Al₂O₃ в кристаллический наблюдалось также при нагреве выше 450 °С [173]. При добавлении частиц оксида алюминия твердость увеличивается до 108 HV₅ (1 масс. % Al₂O₃), 124 HV₅ (3 масс. %), 131 HV₅ (5 масс. %) и 133 HV₅ (10 масс. %).

4.3.2 Прочность на растяжение

Поскольку материалы Al-Al₂O₃ содержат большую объемную долю фазы Al₂O₃, увеличение предела прочности сопровождается снижением пластичности. Максимальное значение прочности было зафиксировано для образца с 5 масс. % Al₂O₃: 332 (25 °С) и 177 МПа (500 °С) при $\epsilon \sim 3,0 - 3,5$ % (рисунок 42а). На РЭМ изображении, приведенном на рисунке 42б, показана упрочняющаяся частица, которая была сильно деформирована при растяжении, что привело к появлению трещин вдоль границы раздела (показаны стрелками). РЭМ микрофотографии поверхности излома композита Al-5 масс. % Al₂O₃ после испытаний на растяжение при 25 и 500 °С демонстрируют преимущественно хрупкое разрушение, хотя в некоторых областях наблюдаются характерные ямки, свидетельствующие о пластичном разрушении алюминия (рисунок 42г). Для сравнения, прочность сплава 6061-Т6, широко используемого в качестве архитектурного, конструкционного и автомобильного материала, снижается с 310 МПа при 25 °С до 70 МПа при 260 °С [180]. В литературе практически отсутствуют данные о прочности алюминиевых металломатричных композитов при температуре 500 °С. Однако следует отметить, что значения прочности композита Al-5 масс. % Al₂O₃ превышают прочность многих других материалов, испытанных при более низких температурах. Например, при 300 °С прочность аэрокосмического сплава 7050, упрочненного 6 масс. % Al₂O₃ частицами размером 5 мкм, составила всего 60 МПа [181]. Предел прочности при растяжении сплавов Al-Si, используемых в автомобильных поршнях с упрочняющими частицами и без, при повышении температуры до 350 °С оказался ниже 115 МПа [182]. Значение прочности при 350 °С составило 154 МПа для композита на основе Al, содержащего частицы ZrB₂, Al₃BC

и Al_2O_3 [183]. Al-матричные материалы, упрочненные частицами $\text{AlN}+\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, показали прочность 121 МПа при 350 °С [184].

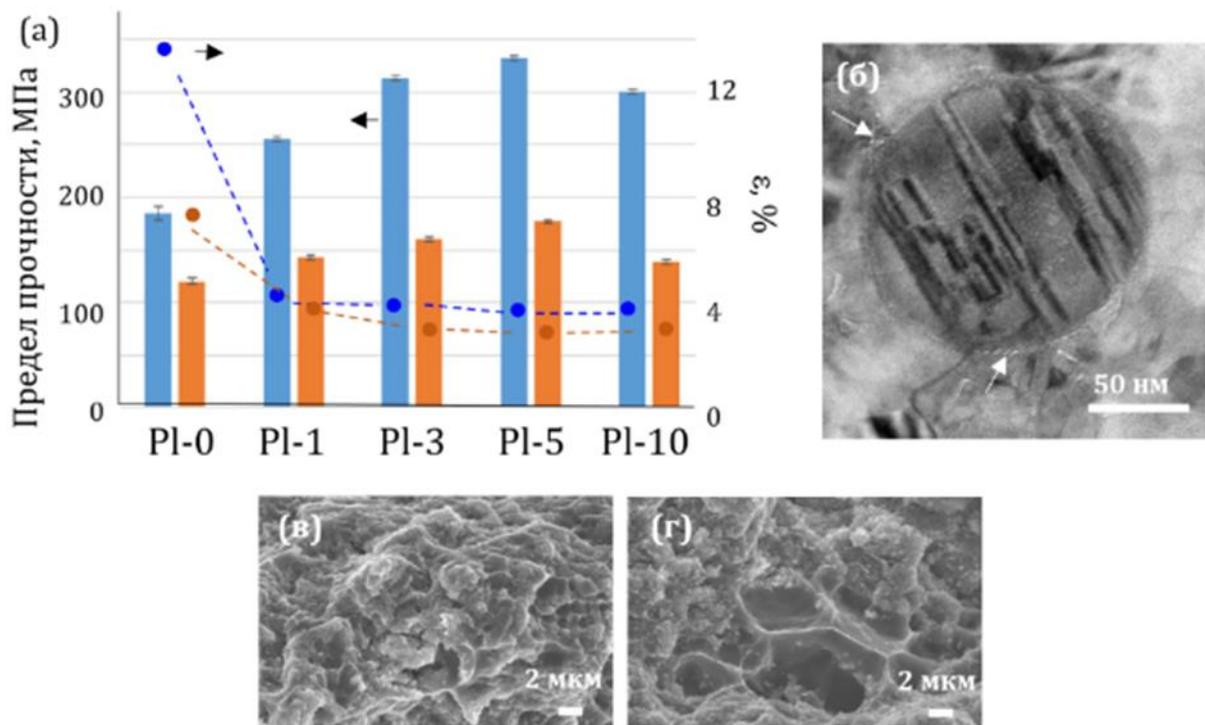


Рисунок 42 – Значения предела прочности при растяжении и относительная деформация (ϵ) композитов Al- Al_2O_3 (а). ПЭМ (б) и РЭМ (в, г) изображения поверхности разрушения композита Al-5% Al_2O_3 после испытаний на растяжение при 25 °С (б, в) и 500 °С (г)

4.3.3 Прочность на сжатие

Результаты испытаний на сжатие при температурах 25 и 500 °С представлены на рисунке 43а, б. Образец Al без добавки Al_2O_3 демонстрирует значения предела прочности на сжатие 250 МПа (25 °С) и 200 МПа (500°С) с деформацией до разрушения (ϵ) около 22 %. Такие относительно высокие значения прочности объясняются образованием частиц $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ по границам зерен Al в результате разрушения оксидного слоя, покрывающих частицы Al. При введении упрочняющей добавки Al_2O_3 , предел прочности при 25 °С увеличивается до 412 (1 масс. %), 500 (3 масс. %), 511 (5 масс. %), и 608 МПа (10 масс. %). Важно отметить, что высокие значения прочности композита Al-10 масс. % Al_2O_3 достигаются при $\epsilon = 21,5$ %, т.е. высокой пластичности, как и у образца без добавки Al_2O_3 . Прочность на сжатие образца Al-10 масс. % Al_2O_3 превосходит многие другие материалы, например, алюминиевый сплав 7075 с добавкой 2,5 масс. % Al_2O_3 (587 МПа) [174], Al-10%SiC (578 МПа) [170], Al-SiC упрочненный углеродными волокнами (462 МПа) [175], Al-3%SiNO (486 МПа) [176] и Al-10% Al_2O_3 , полученный методом шарового размола и ИПС

с использованием коммерческого порошка Al микронного размера (433 МПа) [177]. Эффект от плазменной обработки подтверждается сравнением механических свойств материалов Al-10 масс. % Al₂O₃, изготовленных по одному и тому же методу (ВШЭР + ИПС), но с использованием как обработанного плазмой, так и необработанного порошка. При спекании порошка, обработанной плазмой, прирост прочности на сжатие составляет 16 % (25 °С) и 33 % (500 °С). Это может быть связано с образованием более прочной границы раздела Al-Al₂O₃ вследствие удаления неорганических примесей с поверхности частиц Al₂O₃ в плазме и более равномерного распределения упрочняющих частиц Al₂O₃.

При 500 °С прочность композитов Al-Al₂O₃ составляет 282 (1 масс. %), 335 (3 масс. %), 349 (5 масс. %) и 423 МПа (10 масс. %). Важно отметить, что деформация до разрушения образца Al-10 масс. % Al₂O₃ практически не изменилась по сравнению с испытанием при 25 °С и составляет 21,5 %. Таким образом, материал Al-10 масс. % Al₂O₃ показал наилучшие характеристики на сжатие и высокую пластичность, а прирост прочности по сравнению с образцом без добавки Al₂O₃ составил 143 % (25 °С) и 111 % (500 °С). Для сравнения, прочность на сжатие литейного сплава Al-Si (А380), который в настоящее время является промышленным материалом в автомобилестроении, быстро снижается с 360 (25 °С) до 50 МПа (400 °С) [178]. Прочность конструкционного алюминиевого сплава 6082-Т6 падает практически до нуля после воздействия температуры 350 °С в течение 1 ч [179]. В таблице 9 приведен сравнительный анализ предела прочности на сжатие полученного нами композита Al-Al₂O₃ с другими известными материалами.

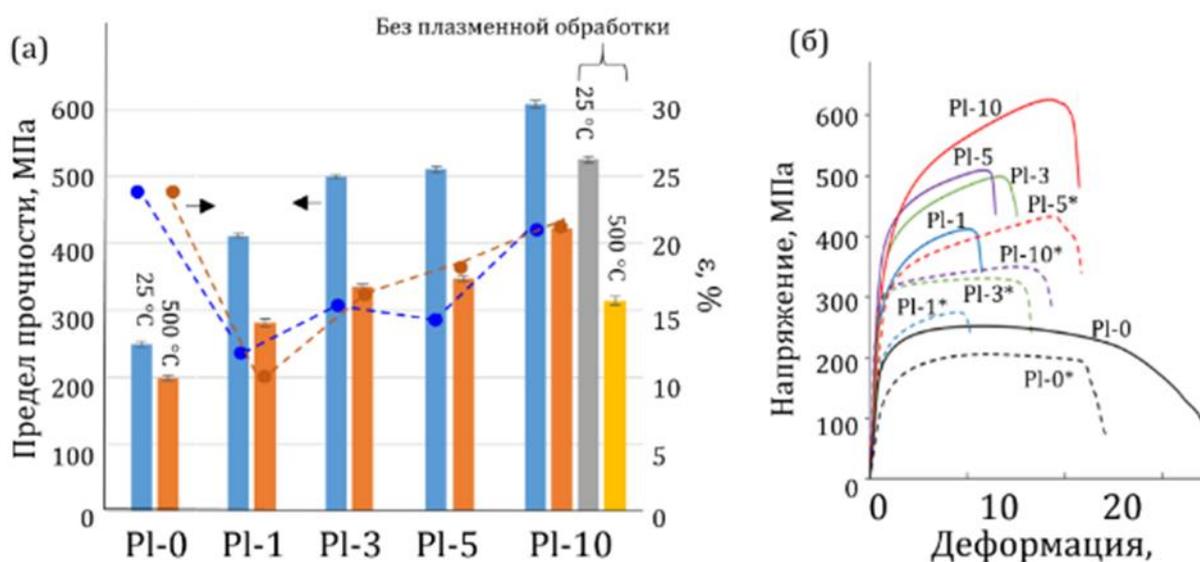


Рисунок 43 – Значения предела прочности при сжатии и относительная деформация (ϵ , %) композитов Al-Al₂O₃ (а) и их характерные кривые напряжение-деформация (б). PI-0 - образец без Al₂O₃, PI-1 - Al-1 масс. % Al₂O₃, PI-3 - Al-3 масс. % Al₂O₃, PI-5 - Al-5 масс. % Al₂O₃, PI-10 - Al-10 масс. % Al₂O₃. * обозначены образцы, испытанные при 500 °С

Таблица 9 – Сравнение значений предела прочности на сжатие КМ на основе Al.

Матрица	Упрочняющие элементы	Процесс получения	Предел прочности на сжатие, МПа		Ссылка
			Комнатная температура	Повышенная температура	
Al	5% Al ₂ O ₃ 10% Al ₂ O ₃	ВЭШР + плазма + ИПС	511 608	423 (500 °C) 349 (500 °C)	Данная работа
Al-7Si-5Cu	30% Al ₂ O ₃ /ZrO ₂	Литье	500	203 (150 °C) 76 (300 °C)	[1]
Al-2024	5 5	ШМ + спекание		395 (300 °C) 200 (500 °C)	[163]
Al	37% Al ₂ O ₃	Инфильтрация жидкого металла	595	115 (500 °C)	[164]
Al	0.3% Zn	ХИП		180 (350 °C) 140 (520 °C)	[165]
Al	1.5% Al ₂ O ₃ + 12% Al ₄ C ₃	ШМ + горячая экструзия		°C)	[166]
Al	1.5% Al ₂ O ₃		300	190 (300 °C)	
Al 7075 (Т6)		Горячий прокат	790	300 (300 °C)	[167]
Al 7075	B ₄ C	Жидкое прессования	1444	453 (300 °C)	[168]
Al 6092	SiC	Перемешивание+ ГИП	537	477 (350 °C)	[169]

Поверхности излома композитов после испытаний на сжатие были изучены методом РЭМ (рисунок 44). Структура поверхности излома образцов, испытанных при 25 и 500 °C, не имела существенных различий. Все композиты разрушились в режиме межкристаллитного разрушения (рисунок 44 а-г). Многочисленные полосы сдвига, видимые на поверхности разрушения, свидетельствуют о локальной пластической деформации и деформационном упрочнении. Эти полосы сдвига обусловлены большим количеством дислокаций, возникающих в материале при сжатии. Поскольку полосы довольно узкие от 2,5 до 10 мкм, они могут быть идентифицированы как полосы адиабатического сдвига. В нанокompозитной части материала видна ячеистая микроструктура, что свидетельствует о высокой пластичности в этих областях (рисунок 44е, з). Размер ямок составляет от 0,3 до 3 мкм и хорошо коррелирует с исходным размером зерен Al. При деформации, дислокации, локализованные внутри зерна, схлопываются в микропустоты, образуя ямки. Когда поверхность разрушения проходит через микроструктуру нанокompозита, обнажаются области с высоким содержанием

упрочняющих частиц (рисунок 44г). Высокая плотность керамических частиц обеспечивает повышение прочности при сжатии композитов Al-Al₂O₃. Соответствующие ЭДРС карты показывают значительно более высокое содержание кислорода в этой области. Размер частиц составляет от 30 до 450 нм, как и в исходном порошке Al₂O₃ (рисунок 44з). Многие частицы находятся в ямках Al, образовавшихся в результате пластической деформации алюминия. Наблюдаемая картина разрушения хорошо коррелирует с бимодальной микроструктурой композитов Al-Al₂O₃, состоящей из зерен Al, не содержащих упрочняющих керамических включений, а также областей с высоким содержанием субмикронного Al₂O₃.

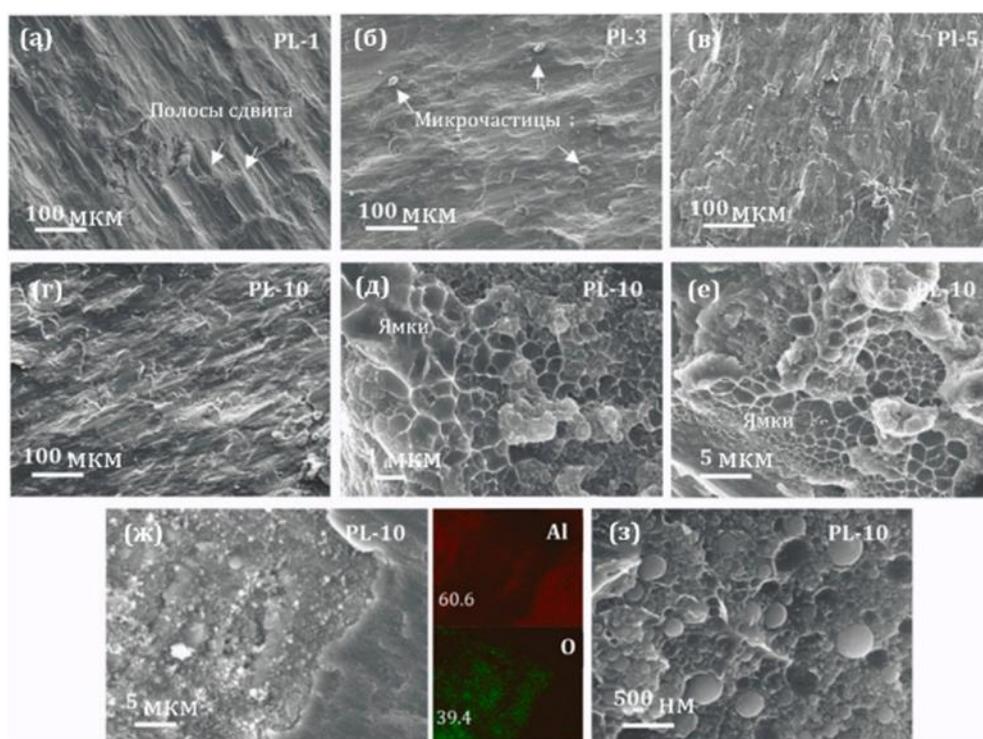


Рисунок 44 – Характерные РЭМ микрофотографии разрушения композитов Al-Al₂O₃ после испытаний на сжатие при 25 °С (а-г) и 500 °С (д-з). PL-0 - образец без Al₂O₃, PL-1 - Al-1 масс. %Al₂O₃, PL-3 - Al-3 масс. %Al₂O₃, PL-5 - Al-5 масс. %Al₂O₃, PL-10 -Al-10 масс. %Al₂O₃

4.4 Трибологические свойства композитов Al-Al₂O₃

4.4.1 Стойкость к абразивному износу

Трибологические свойства алюминия довольно посредственные. Алюминий, как очень мягкий металл, легко деформируется и прилипает к контртелу, что приводит к резкому увеличению коэффициента трения выше 1,5 уже через несколько десятков метров (рисунок 45а) и самопроизвольной остановке машины трения. Профиль канавки износа очень неоднороден (рисунок 45б); наблюдаются задиры и участки налипания продуктов

износа, что затрудняет определение скорости изнашивания. ЭДРС анализ показывает, что степень окисления Al в канавке износа несколько ниже, чем за его пределами, что объясняется удалением собственного поверхностного слоя оксида Al (рисунок 45в). При испытании композита Al-10 масс. % Al₂O₃ при температуре 25 °С, характер трения и износа сильно изменяется. Уже через несколько десятков метров коэффициент трения стабилизируется примерно на уровне 0,5, а на дне канавки износа наблюдается образование оксидного трибослоя (рисунок 45а-г). Профиль канавки износа относительно однородный, что позволяет определить скорость изнашивания как $5,8 \times 10^{-4} \text{ мм}^3 \text{ Н}^{-1} \text{ м}^{-1}$. Поскольку твердость трибослоя на основе оксида алюминия значительно выше твердости алюминия, его образование приводит к износу шарика из 100Cr6, а на дне канавки износа наблюдаются продукты износа в виде частиц окисленного железа (рисунок 45е). При испытаниях обоих образцов при 500 °С наблюдается интенсивное налипание продуктов износа на поверхность контртела (рисунок 45г), что приводит к плужному типу изнашивания, сопровождающемуся высокими значениями коэффициента трения и скорости изнашивания.

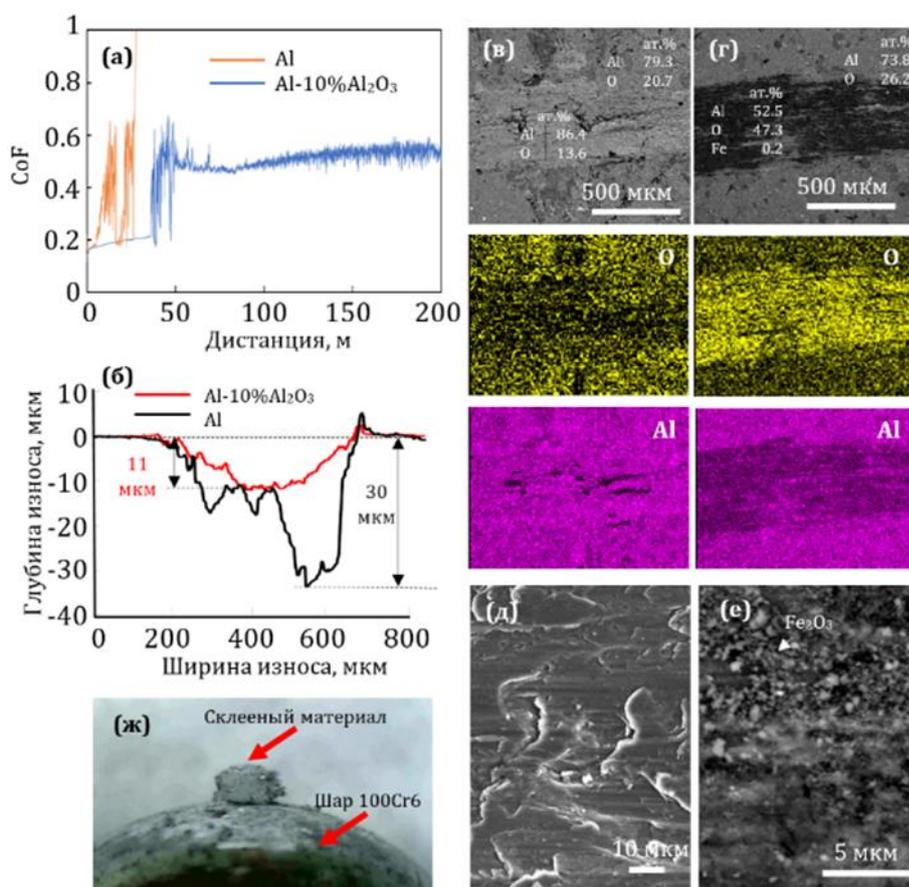


Рисунок 45 – Коэффициент трения образцов Al и Al-10%Al₂O₃, испытанных при 25 °С с использованием 6-мм шарика из 100Cr6 (а). РЭМ изображения дорожек износа (в, г, д, е) материалов Al (в, д) и Al-10%Al₂O₃ (г, е) с соответствующими двумерными профилями канавок износа (б) и ЭДРС картами распределения O и Al. Налипание материала на поверхность контртела при трибологических испытаниях при 500 °С (ж)

4.4.2 Стойкость к ударному износу

Материалы Al и Al-10 масс. % Al_2O_3 были испытаны при приложении ударных нагрузок 500 и 800 Н в течение 10^4 и 10^5 циклов (рисунок 46). При добавлении упрочняющей фазы Al_2O_3 , нормированная скорость ударного износа снизилась в 3 раза с $5,4 \times 10^{-9}$ до $1,8 \times 10^{-9}$ $\text{мм}^3\text{Н}^{-1}$ цикл $^{-1}$ (500 Н, 10^4 циклов). С увеличением числа циклов до 10^5 скорость ударного износа снижается в обоих образцах, но для композита Al-10 масс. % Al_2O_3 она в 2 раза ниже. При увеличении нагрузки до 800 Н разница между ударной износостойкостью образцов становится более существенной: $0,72 \times 10^{-9}$ (Al) по сравнению с $0,27 \times 10^{-9}$ $\text{мм}^3\text{Н}^{-1}$ цикл $^{-1}$ (Al-10 масс. % Al_2O_3). Профили лунок износа представлены на рисунке 46б. Видно, что при одинаковых условиях испытаний глубина и ширина лунок износа в материале, упрочненном наночастицами Al_2O_3 , значительно уменьшаются. Вдоль края лунки износа, в результате интенсивной пластической деформации мягкого алюминия, образуются бугры, которые исчезают в композитах. Оптическое изображение композита Al-10 масс. % Al_2O_3 после испытаний (рисунок 46а (вставка)) не содержит трещин, продуктов износа и признаков хрупкого разрушения.

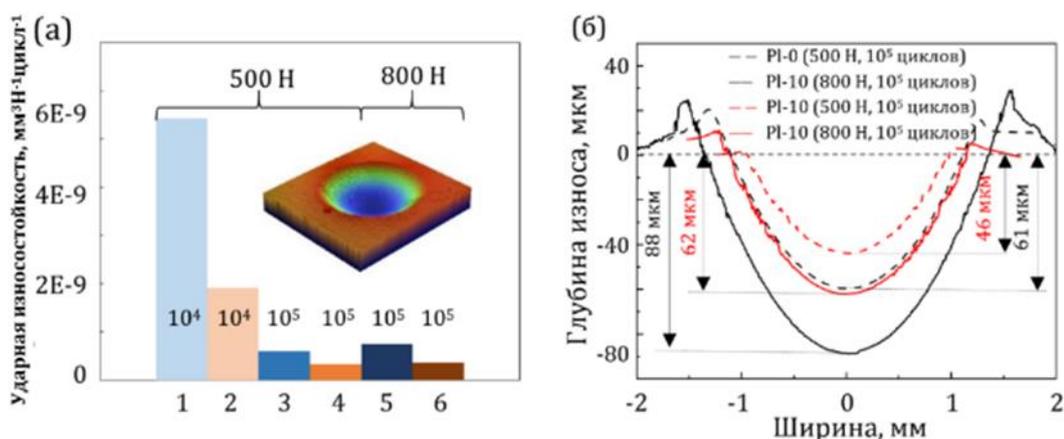


Рисунок 46 – Ударная износостойкость (а) и соответствующие профили канавок износа (б) образцов Al (PI-0) (1, 3 и 5) и Al-10 масс. % Al_2O_3 (PI-10) (2, 4 и 6)

Исходя из полученных результатов нужно отметить, что превосходное сочетание механических и трибологических свойств композитов Al- Al_2O_3 можно объяснить бимодальной микроструктурой, состоящей из областей Al- Al_2O_3 микронного размера с высокой плотностью субмикронных частиц Al_2O_3 и зерен Al, не содержащих упрочняющие включения. Области с неоднородной микроструктурой Al- Al_2O_3 были сформированы в процессе плазменной обработки порошковой смеси Al- Al_2O_3 и являются структурными прекурсорами для композита Al- Al_2O_3 , полученного методом ИПС. При сжатии, зерна Al,

не содержащие Al_2O_3 , обеспечивают высокую пластичность, а области $Al-Al_2O_3$, образующие композиционный каркас, - высокую прочность (рисунок 47).

Субмикронные частицы Al_2O_3 также вносят существенный вклад в повышение износостойкости за счет формирования стабильного трибослоя $Al-Al_2O_3$, препятствующего налипанию Al , и стойкости к циклическим, ударно-динамическим нагрузкам за счет формирования уплотненного слоя с высоким содержанием оксида алюминия, а также электрохимических характеристик.

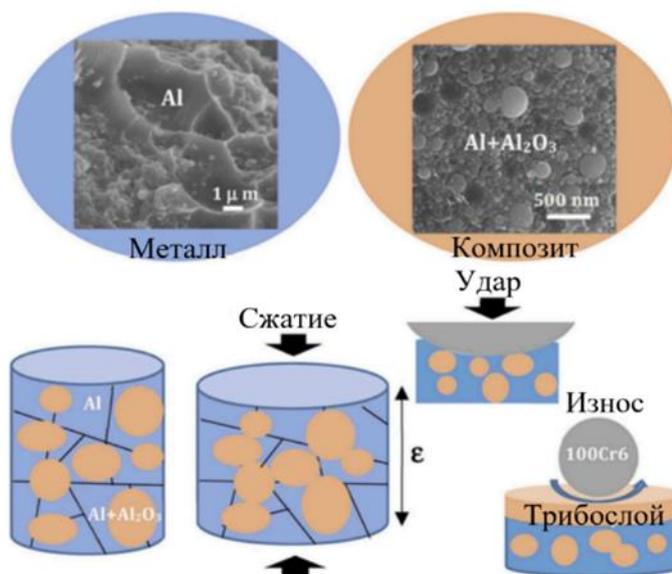


Рисунок 47 – Схема, показывающая связь микроструктуры $Al-Al_2O_3$ с механическими и трибологическими свойствами

4.3 Выводы по разделу 4

Композиты $Al-Al_2O_3$ с содержанием 1, 3, 5 и 10 масс. % Al_2O_3 были получены комбинацией высокоэнергетического шарового размола, микроволновой плазменной обработке и искрового плазменного спекания. Установлено, что при подаче в плазменный реактор порошковой смеси $Al-Al_2O_3$ происходит разрушение собственной оксидной пленки на поверхности частиц Al , очищение поверхности частиц Al_2O_3 от загрязнений ионами Ag^+ , расплавление частиц Al и последующее слияние капель расплава с захватом частиц Al_2O_3 , что приводит к образованию гетерогенных микрочастиц $Al-Al_2O_3$ с прочной границей раздела $Al-Al_2O_3$, которые затем становятся структурными блоками будущих ИПС композитов.

Установлено, что введение 5 масс. % Al_2O_3 приводит к значительному улучшению механических и трибологических свойств: твердость - 131 HV₅, предел прочности на растяжение - 332 МПа при критической деформации 2,5 % и предел прочности на сжатие –

511 МПа при критической деформации 13 % при 25 °С и предел прочности на растяжение - 177 МПа при критической деформации 3 % и предел прочности на сжатие - 349 МПа при критической деформации 17 % при 500 °С. Показано, что введение Al_2O_3 в алюминий приводит к снижению коэффициента трения с 1,5 (чистый Al) до 0,5 (Al-10 масс. % Al_2O_3) и заметному снижению ударно-динамического износа: примерно в 2-3 раза в зависимости от приложенной нагрузки.

Установлено, что обработка порошковых смесей Al- Al_2O_3 в микроволновой аргоновой плазме является перспективным подходом для получения композитов Al- Al_2O_3 с высокими механическими и трибологическими свойствами. Достижение предела прочности 349 МПа при 500 °С при одновременном улучшении трибологических свойств может расширить область высокотемпературного применения композитов на основе Al.

РАЗДЕЛ 5. Al МАТРИЧНЫЕ КОМПОЗИТЫ, АРМИРОВАННЫЕ ВЫСОКОЭНТРОПИЙНЫМИ ОКСИДАМИ (ВЭО)

5.1 Характеристика наночастиц ВЭО

По данным РФА (рисунок 48а), наночастицы ВЭО однофазны и имеют кубическую структуру шпинели (номер карты ICDD № 22-1086), что свидетельствует об образовании высокоэнтропийной фазы. Результаты РЭМ анализа и соответствующее распределение частиц по размерам представлены на рисунке 48б. Наночастицы ВЭО находятся в агрегированном состоянии со средним размером отдельных наночастиц около 50 нм. ПРЭМ изображение и карты элементов ЭДРС-анализ (рисунок 48г, д) демонстрируют равномерное распределение всех пяти элементов в одной наночастице. Согласно ЭДРС-анализу, ВЭО имеет состав $(\text{Cr}_{0.23}\text{Mn}_{0.22}\text{Fe}_{0.22}\text{Co}_{0.19}\text{Ni}_{0.13})_3\text{O}_4$. Изображение ПЭМ высокого разрешения, представленное на рисунке 48в (вставка), показывает, что наночастицы имеют форму полиэдров, а межплоскостное расстояние составляет 0.48 нм, что соответствует расстоянию между плоскостями (111) ВЭО, определенному по данным РФА.

Спектры РФЭС высокого разрешения Co2p, Fe2p, Mn2p, Ni2p, Cr2p и O1s образцов ВЭО представлены на рисунке 48е-л. Все наблюдаемые дублеты были разложены на две компоненты с различной степенью окисления металлов. Степени окисления Cr⁶⁺ и Mn⁴⁺ не характерны для ВЭО со структурой шпинели. Можно предположить, что Cr³⁺ может окисляться до Cr⁶⁺ в результате прокаливании [191], а Mn⁴⁺ в ВЭО сообщалось в других источниках [192]. В таблице 10 приведены значения энергии связи характерных пиков и соответствующие ΔE. Все значения ΔE характерны для металлов в оксидной фазе. В спектрах РФЭС по Co2p, Fe2p и Ni2p наблюдаются дополнительные сателлитные пики при более высоких энергиях связи. В спектре РФЭС по O1s, помимо основного пика O²⁻, присутствует пик, соответствующий гидроксильным группам.

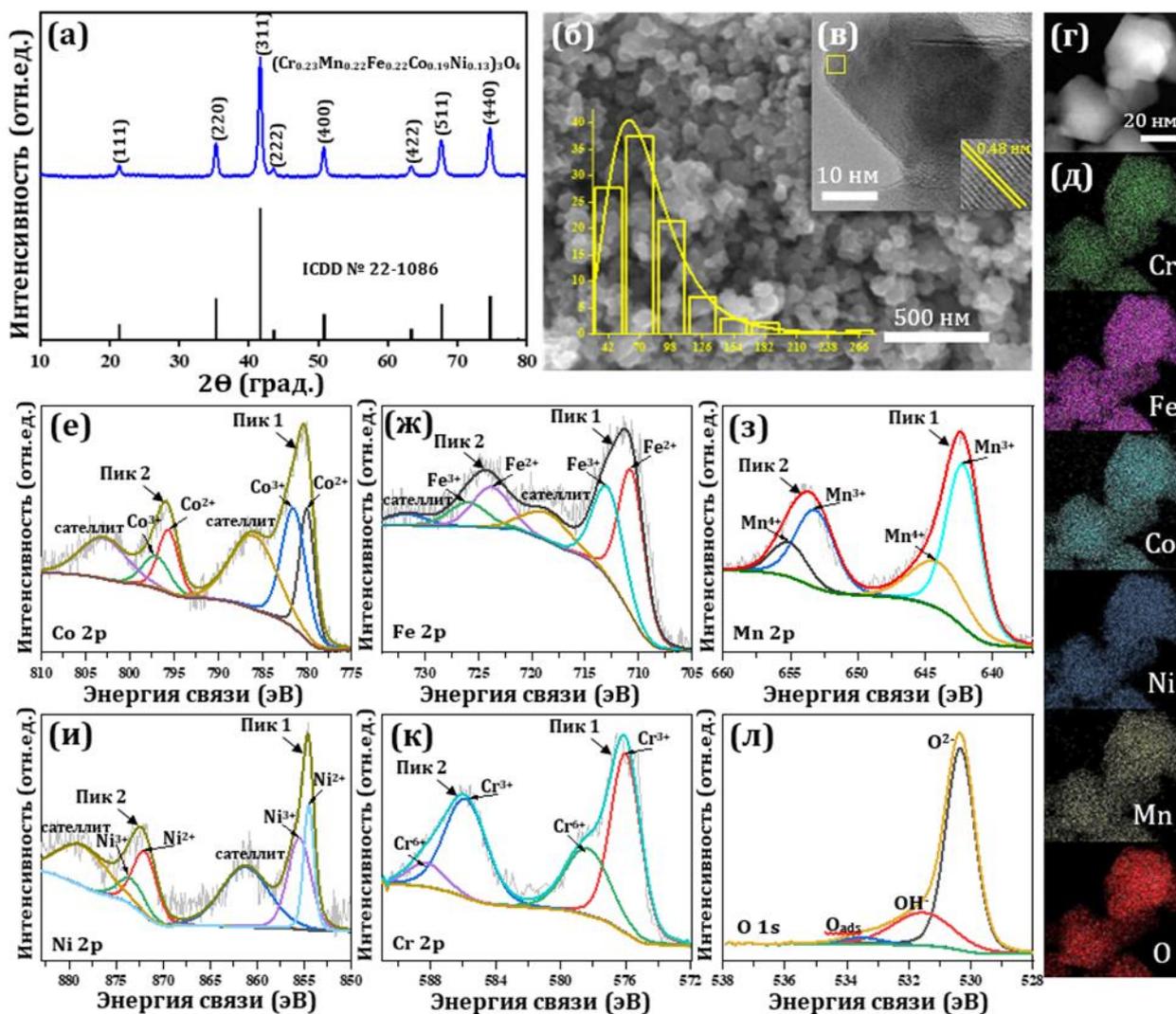


Рисунок 48 – Рентгенограмма наночастиц ВЭО (а), РЭМ изображение (б) с соответствующим распределением наночастиц по размерам и ПЭМ изображение ВЭО (в), ПРЭМ изображение отдельной наночастицы ВЭО (г) с соответствующими ЭДРС картами распределения элементов (д) и РФЭС спектры Co2p, Fe2p, Mn2p, Ni2p, Cr2p и O1s (е-л) наночастиц ВЭО

Таблица 10. Энергии связи и величина спин-орбитального расщепления.

Элемент	Пик 1 энергия связи, эВ	Пик 2 энергия связи, эВ	ΔE , эВ
Co	781	796.5	15.5
Fe	711.5	724.9	13.4
Mn	642.4	653.7	11.3
Ni	855.3	873.5	18.2
Cr	576.8	586.9	10.1

5.2 Микроструктура порошковой смеси Al-ВЭО

На рентгенограмме порошковой смеси Al-3 масс. % ВЭО после ВЭШР (рисунок 49) видны сильные пики Al и очень слабые максимумы примерно при 2θ 38,8° и 42,0° градуса. Пик на малых углах может быть отнесен к Al_2O_3 (номер карты ICDD № 46-1131), а второй максимум - к самому сильному пику (311) фазы шпинели (номер карты ICDD № 00-076-2496).

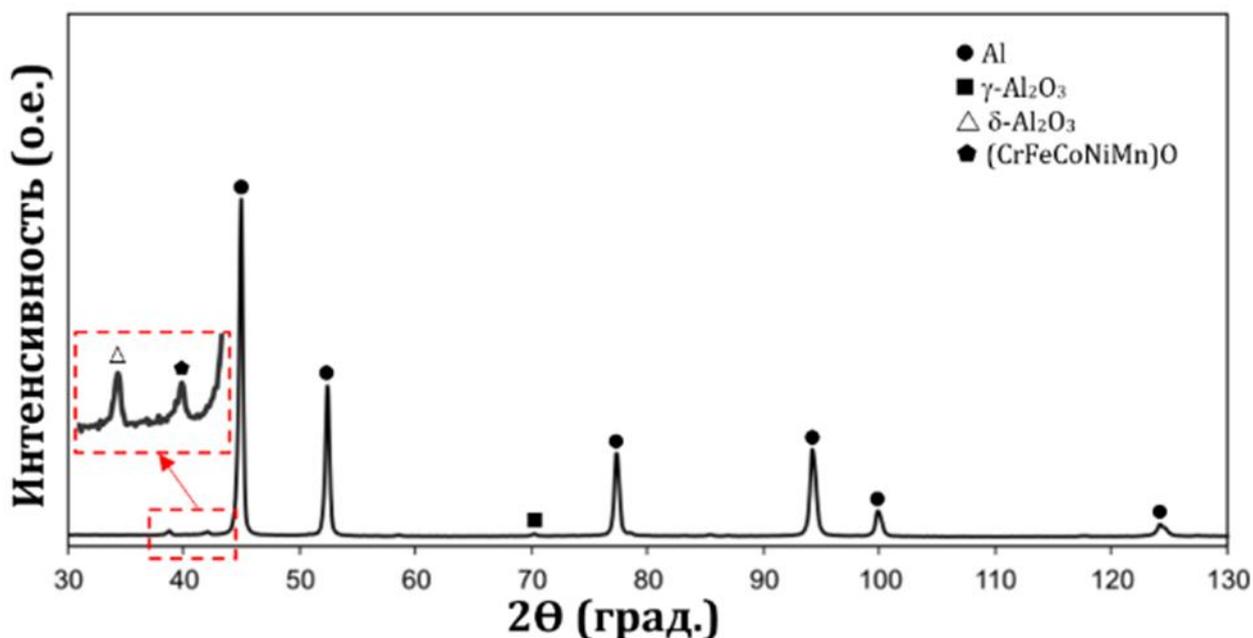


Рисунок 49 – Рентгенограмма образца Al-3 масс. % ВЭО после ВЭШР

РЭМ изображения порошковых смесей Al-3 масс. % ВЭО после ВЭШР с соответствующими элементными картами ЭДРС приведены на рисунке 50. Размер большинства наночастиц находится в диапазоне от 150 до 300 нм, то есть не сильно отличается от распределения частиц по размерам в исходном порошке Al. Это можно объяснить тем, что субмикронные частицы Al заключены в оксидную оболочку, которая препятствует их агломерированию [187]. Карты элементов ЭДРС показывают, что Al, Cr, Mn, Fe, Co, Ni и O однородно распределены в порошковых смесях, о чем свидетельствуют только отдельные небольшие агломераты ВЭО, наблюдаемые при небольшом увеличении. На основании этих результатов можно сделать вывод, что в процессе ВЭШР было достигнуто равномерное распределение наночастиц ВЭО в алюминии.

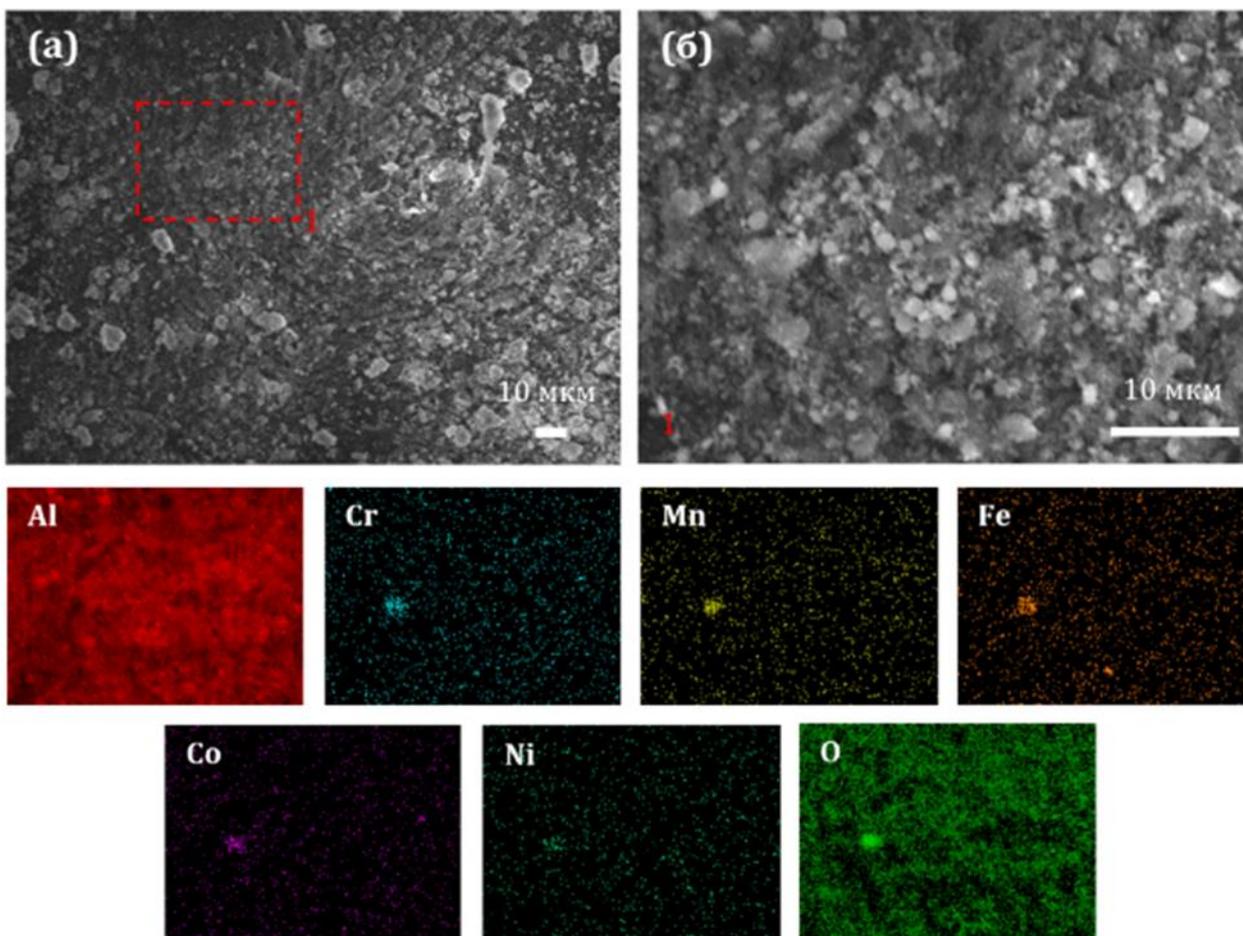


Рисунок 50 – РЭМ изображения (а, б) и соответствующие элементные карты ЭДРС порошковой смеси Al-3 масс. % ВЭО после ВЭШР

С увеличением содержания ВЭО до 5 масс. % микроструктура порошковой смеси существенно меняется (рисунок 51). Наблюдается образование крупных агломератов размером до нескольких десятков мкм. Элементные карты ЭДРС показывают, что эти агломераты образованы Al и наночастицами ВЭО; при этом сохраняется равномерное распределение металлов внутри агломератов.

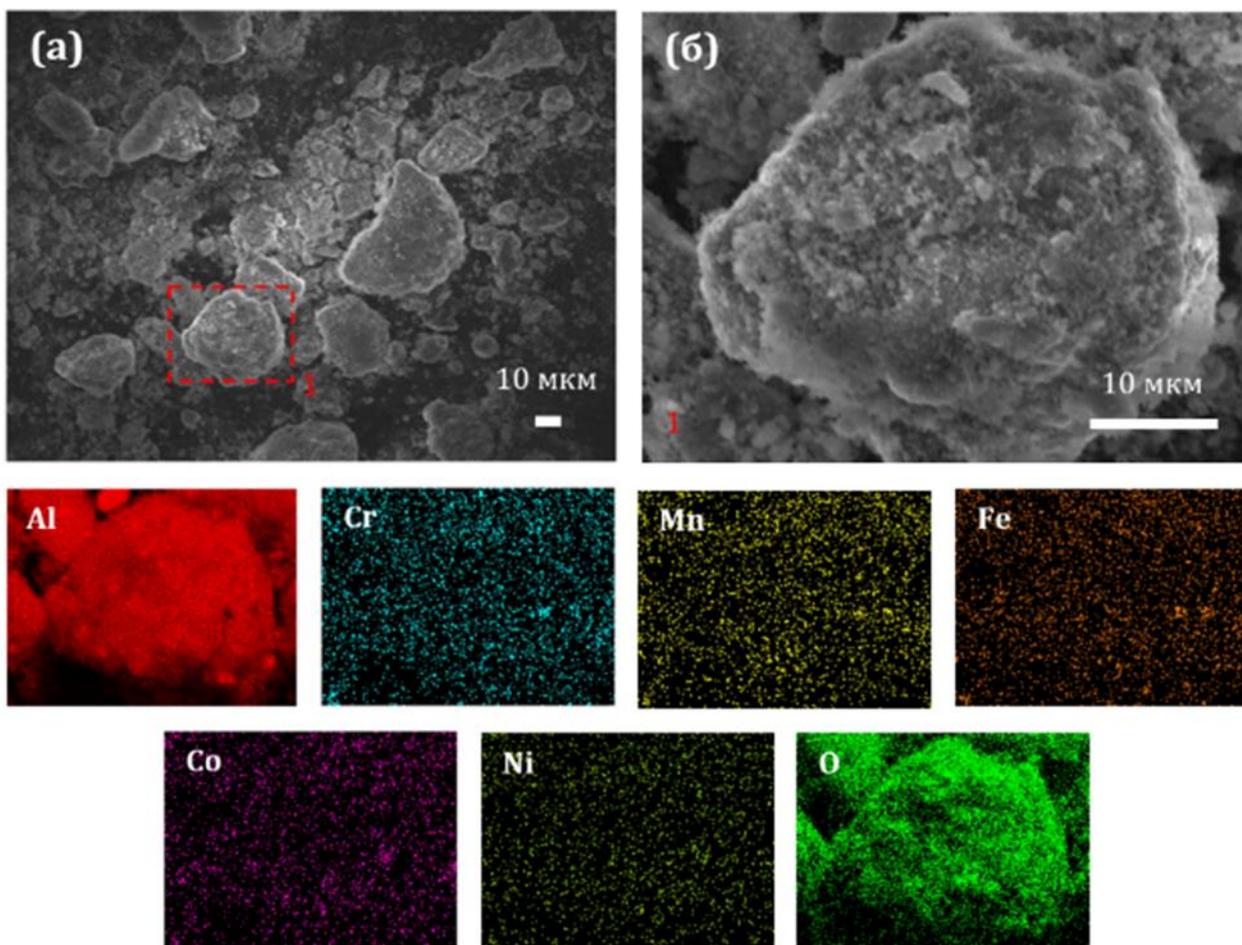


Рисунок 51 – РЭМ изображения (а, б) и соответствующие элементные карты ЭДРС порошковой смеси Al-5 масс. % ВЭО после ВЭШР

5.3 Микроструктура композитов Al-ВЭО

Рентгенограммы композитов Al-3 масс. % ВЭО и Al-5 масс. % ВЭО, полученных методом ИПС представлены на рисунке 52. По сравнению с рентгенограммой порошковой смеси Al-3 масс. % ВЭО, наблюдаются дополнительные хорошо различимые пики низкой интенсивности примерно при 51° , 54° и 80° 2θ градусов, что соответствует межплоскостному расстоянию 2,08, 1,97 и 1,40 Å, соответственно. Многие интерметаллические фазы на основе Al демонстрируют максимальный пик интенсивности при отражении от плоскостей с межплоскостным расстоянием 2,08 Å, например, $Al_{13}Co_4$ (номер карты ICDD № 50-0786) и $Al_{13}Fe_4$ (номер карты ICDD № 50-0797). Межплоскостные расстояния 1,97 и 1,40 Å хорошо соответствуют плоскостям (400) и (440) фазы $\gamma-Al_2O_3$ (номер карты ICDD № 10-425).

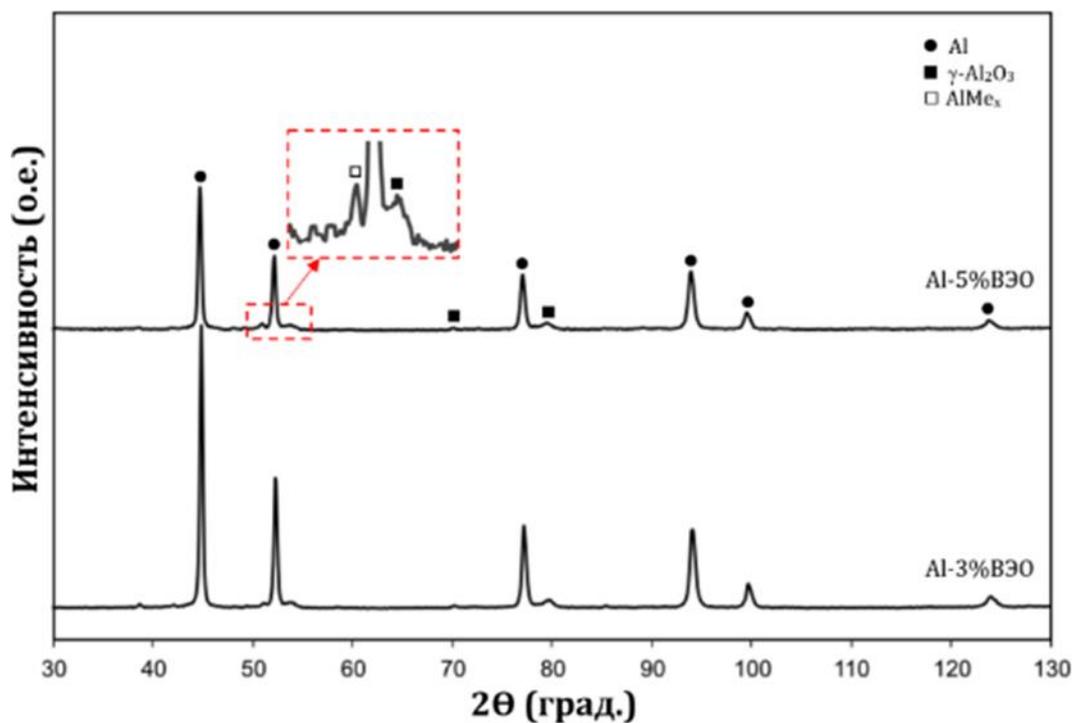


Рисунок 52 – Рентгенограммы образцов Al-BЭО после ИПС

Типичное ПЭМ изображение композита Al-BЭО представлено на рисунке 53а. Видно, что зерна Al окружены каркасом с мелкодисперсной структурой. Увеличенное ПЭМ изображение области с мелкодисперсной структурой показано на рисунке 53б. Внутри матрицы Al видны ограниченные упрочняющие частицы в виде нанопластин со средним размером около 50 нм. На электронной дифракции с выделенной области (SAED) (рисунок 53а, вставка), помимо кольцевой дифракции Al, наблюдаются характерные точечные отражения внутри первого $(111)_{Al}$ кольца (показаны стрелками), большинство из которых можно отнести к фазе $\delta^*-Al_2O_3$ (номер карты ICDD № 46-1215). Для идентификации отдельных частиц можно использовать ПЭМ изображения высокого разрешения и соответствующие SAED или изображения, полученные с помощью Фурье-преобразования (FFT). Сложность идентификации заключается в том, что фазы BЭО, $\gamma-Al_2O_3$ (номер карты ICDD № 10-425) и $\delta^*-Al_2O_3$ имеют множество близких значений межплоскостных расстояний, и даже угол между плоскостями не всегда позволяет однозначно интерпретировать фазу. Например, наночастица, показанная на рисунке 53в, которая имеет пластинчатую морфологию, характерную для BЭО (рисунок 48в), скорее всего, является BЭО. Еще несколько изображений наночастицы размером от 20 до 50 нм с пластинчатой морфологией представлены на рисунках 53д и 54. Все они имеют характерное межплоскостное значение 0,48 нм, которое встречается у BЭО, а также δ^* - и $\gamma-Al_2O_3$. Наночастицы $\delta^*-Al_2O_3$ может быть надежно идентифицированы по характерным (011) и

(111) межплоскостным расстояниям 0,65 и 0,51 нм (рисунок 53г). Для снижения поверхностной энергии наночастицы располагаются в Al-матрице таким образом, что образуются полукогерентные границы раздела, удовлетворяющие определенным ориентационным соотношениям. Например, две наночастицы на рисунке 54 расположены таким образом, что $(111)_{Al} // (111)_{ВЭО}$ или $(111)_{Al} // (111)_{\gamma-Al_2O_3}$.

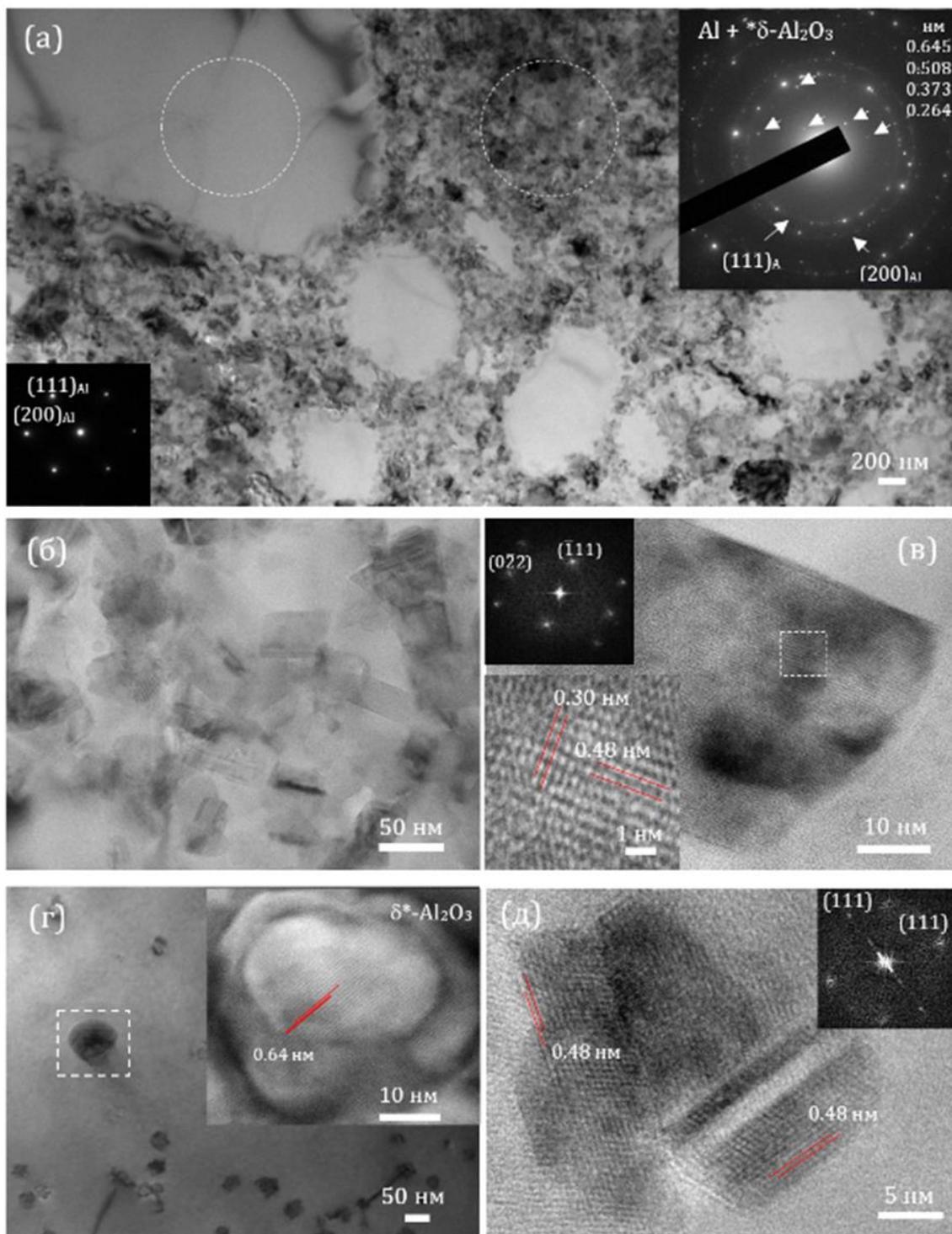


Рисунок 53 – Изображения ПЭМ (а, б, г) и ПЭМ высокого разрешения (в, г (вставка), д) с соответствующими электронограммой (а) и Фурье преобразованием (в, д) композитов Al-ВЭО

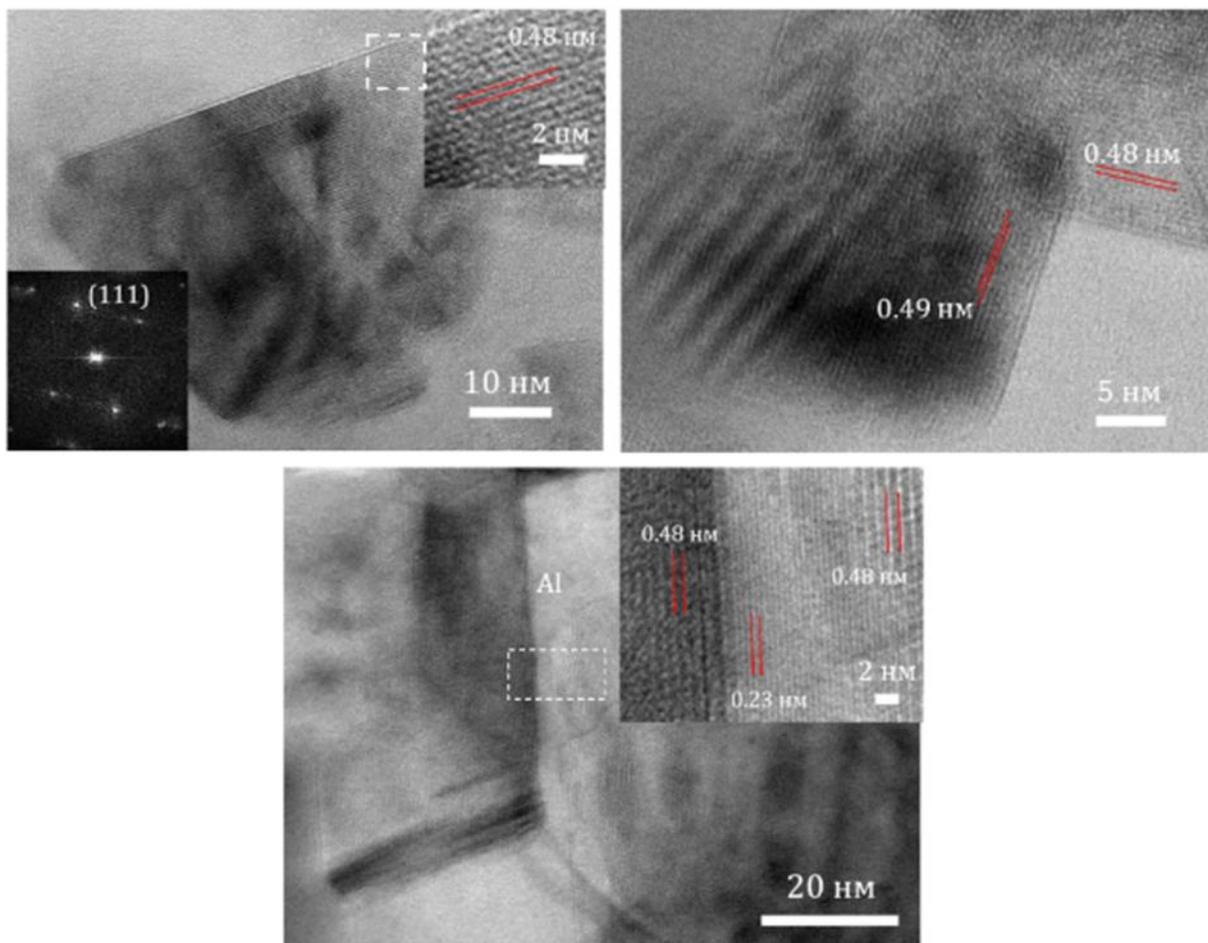


Рисунок 54 – ПЭМ изображения композита Al-BЭО

Результаты ЭДРС анализа различных участков композитов Al-3 масс. % ВЭО и Al-5 масс. % ВЭО (рисунок 55 и 56) приведены в таблицах 11 и 12. Крупные зерна Al не содержат дополнительных металлических элементов (области 4, 7 и 14 в таблице 11 и области 6 и 7 в таблице 12). Встречаются участки с мелкодисперсной структурой, которые, помимо Al, содержат около 15-26 % кислорода (участки 3, 5 и 10 в таблице 11 и участки 2, 3 и 8 в таблице 12), что свидетельствует о наличии оксидных наночастиц. Также обнаружены зерна неправильной формы, которые имеют более темный контраст по сравнению с алюминиевой матрицей (рисунок 55-58). Во многих зернах присутствие кислорода не обнаружено, что свидетельствует о восстановлении ВЭО и образовании различных интерметаллических фаз с различными комбинациями элементов Fe, Co, Ni, Cr и Mn. Из ЭДРС анализа можно выделить три характерных фазовых состава: общее содержание элементов Fe, Co, Ni, Cr и Mn (ΣMe) порядка 33-38%, ΣMe порядка 13-16 % и $\Sigma Me < 5$ %. В системах Al-Fe и Al-Co интерметаллические фазы по мере уменьшения концентрации Al можно расположить в следующем порядке: Al_6Me , Al_9Me_2 , $Al_{13}Me_4$, Al_5Me_2 и Al_2Me . Чтобы

определить, какие интерметаллические фазы образуются в результате алюминотермической реакции, был проведен детальный ПЭМ анализ отдельных зерен.

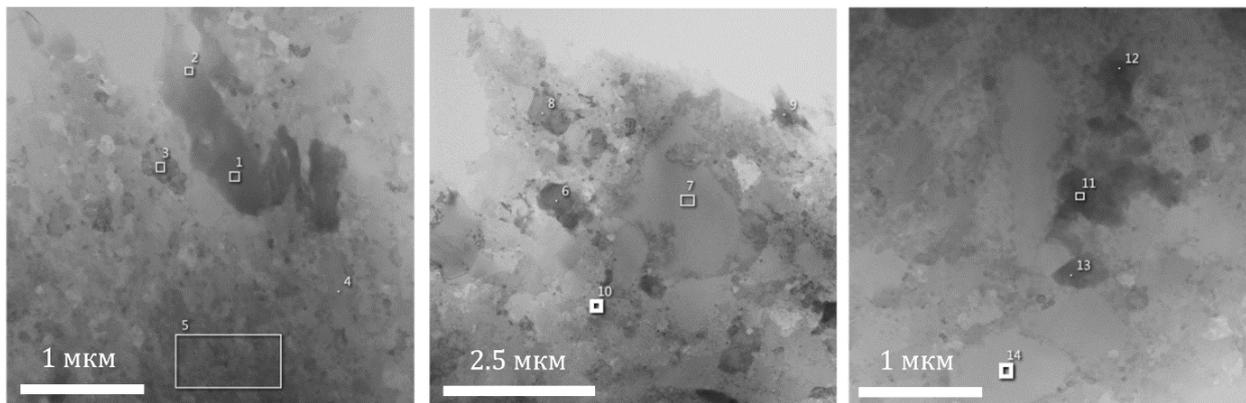


Рисунок 55 – ПЭМ изображения композита Al-3 масс. % ВЭО с указанием областей ЭДРС анализа

Таблица 11. Элементный состав в различных областях композита Al-3 масс. % ВЭО, определенный по данным ЭДРС (рисунок 55).

Элемент	Область													
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
Al	84.3	72.6	82.9	100	84.7	78.8	100	93.0	74.1	74.2	73.1	84.3	76.5	100
Fe	6.9	7.0	0	0	0	4.0	0	0	5.8	0	6.2	4.1	5.8	0
Co	4.9	5.3	0	0	0	6.2	0	0	5.0	0	1.7	3.1	1.8	0
Ni	3.8	3.4	0	0	0	5.4	0	0	3.1	0	1.0	2.1	1.0	0
Mn	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1.2	0.2	1.3	0
Cr	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	3.0	0	3.3	0
O	0	11.6	17.1	0	15.3	5.6	0	7.0	12.0	25.8	13.7	6.2	10.3	0
Al/Me	5.4	4.6	0	0	0	5.0	0	0	5.3	0	5.6	8.9	5.8	0
ΣMe	15.6	15.7	0	0	0	15.6	0	0	13.9	0	13.1	9.5	13.2	0

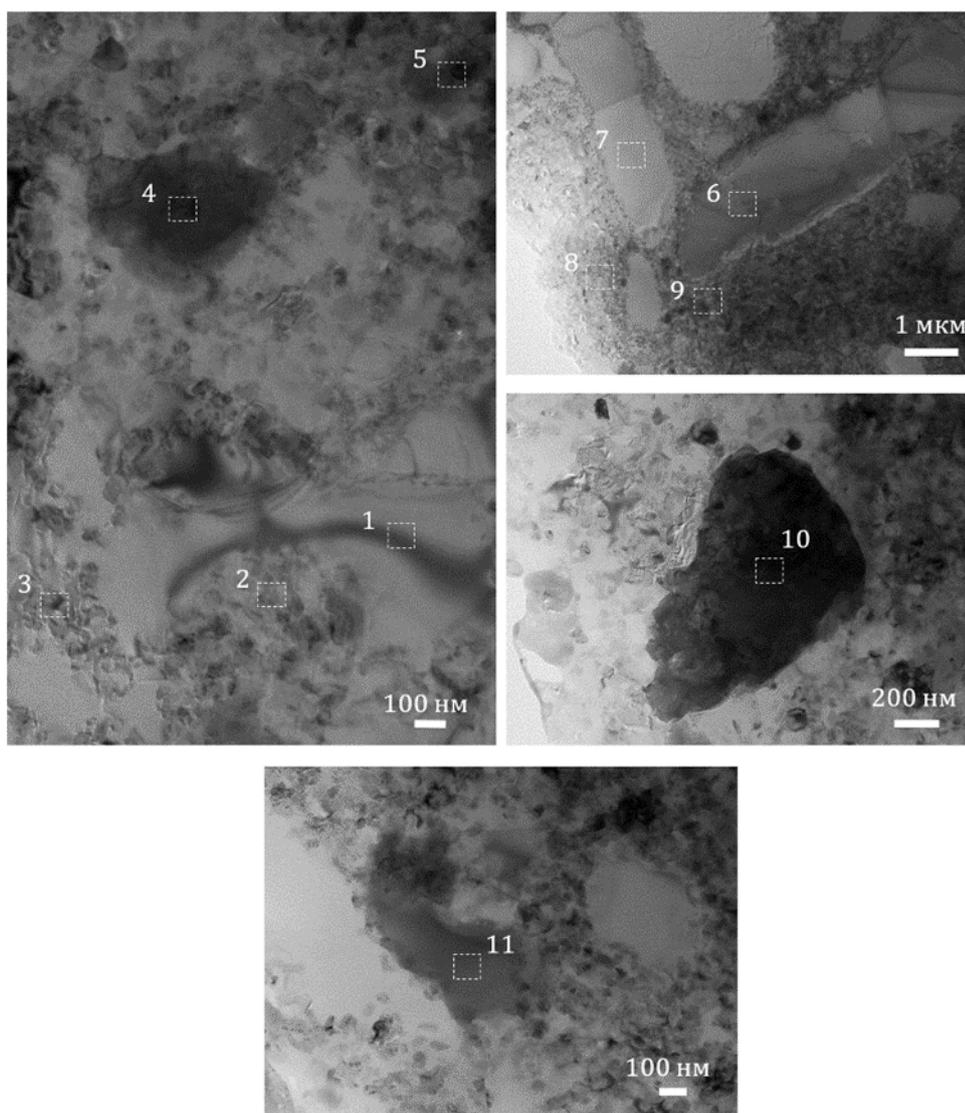


Рисунок 56 – ПРЭМ изображения композита Al-5 масс. % ВЭО с указанием областей ЭДРС анализа

Таблица 12. Элементный состав в различных областях композита Al-5 масс. % ВЭО, определенный по данным ЭДРС (рисунок 56).

Элемент	Область, ат. %										
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Al	96.7	81.8	84.8	78.7	68.1	100.0	100.0	88.3	89.7	66.0	62.2
Fe	0	0	0	5.4	2.1	0	0	0	1.8	12.2	13.5
Co	0	0	0	2.2	0.9	0	0	0	2.5	5.3	16.8
Ni	0	0	0	1.6	0.6	0	0	0	0	3.6	7.4
Mn	0	0	0	1.7	0.8	0	0	0	0	4.7	0
Cr	0	0	0	3.7	2.0	0	0	0	0	8.1	0
O	3.3	18.2	15.2	6.7	25.4	0	0	11.7	6.0	0	0
Al/Me	0	0	0	5.4	13.6	0	0	0	20.8	1.9	1.65
ΣM	0	0	0	14.6	5.0	0	0	0	4.3	33.9	37.7

Зерно на рисунке 57а было сориентировано в колонне ПЭМ для получения электронных дифракций с разными осями зон. Полученные электронограммы и характерные межплоскостные расстояния 0,62, 0,51 и 0,40 нм позволяют сделать вывод, что это моноклинная фаза типа Al_9Me_2 (номер карты ICDD № 44-1304). На рисунке 57б показано зерно, ориентированное вдоль оси зоны [100]. Электронограмма показывает (002) и (020) отражения, расположенные под углом 90° друг к другу; соответствующие межплоскостные расстояния составляют 0,39 и 0,35 нм. Это хорошо соответствует гексагональной фазе типа Al_5Me_2 (номер карты ICDD № 75-0869). Зерно на рисунке 57в выглядит неоднородным по толщине и демонстрирует три набора межплоскостных расстояний 0,85, 0,42 и 0,28 нм, соответствующих плоскостям (020), (040) и (060) триклинной фазы Al_2Me (номер карты ICDD № 33-0019).

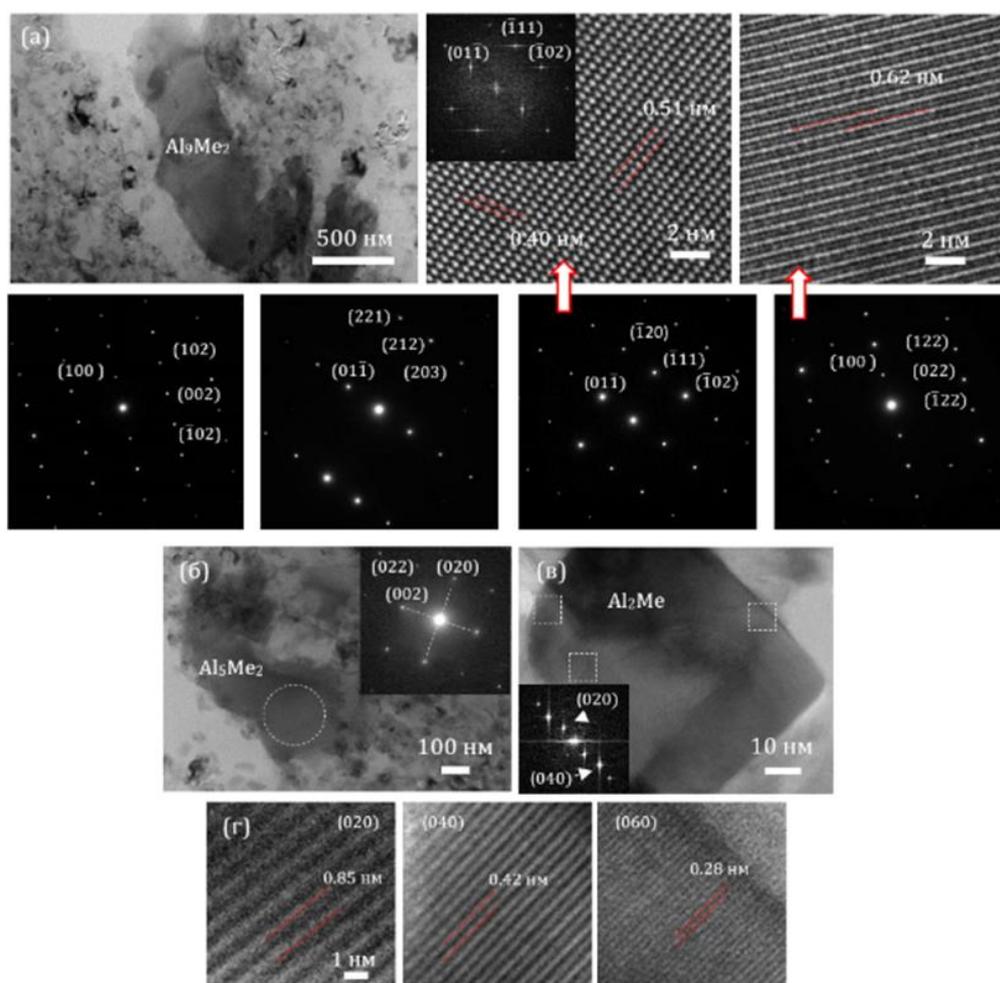


Рисунок 57 – ПЭМ и ПЭМ высокого разрешения интерметаллического зерна Al_9Me_2 с соответствующими электронной дифракцией и FFT изображением (вставка) (а). Образец наклоняли в колонне электронного микроскопа для получения электронограмм с разными осями зон: [010], $[\bar{3}22]$, [211], and $[01\bar{1}]$. ПЭМ изображение интерметаллического соединения Al_5Me_2 с соответствующей электронной дифракцией (б). ПЭМ (в) и ПЭМ высокого разрешения (г) изображения зерна Al_2Me с соответствующим FFT изображением (вставка)

На рисунке 58 приведено ПЭМ изображение типичного зерна с полученными от него электронными дифракциями (рисунок 58б, в) и другого аналогичного зерна (рисунок 58г), точечные дифракционные отражения которого соответствуют межплоскостным расстояниям 1,52, 11,5, 8,6, 7,62 и 5,47 нм. Видно, что зерно сильно дефектно, по-видимому, из-за наличия большого количества дефектов упаковки (рисунок 58а (вставка), показано стрелками). Многие интерметаллические фазы на основе Al с моноклинной, орторомбической, ромбоэдрической и гексагональной структурой имеют большие параметры решетки (например, $\text{Al}_{13}\text{Co}_4$ ($a=1,518, b=0,812, c=1.23$ нм, $\beta=107,9$, карта ICDD № 44-1304) и $\text{Al}_{13}\text{Fe}_4$ ($a=1,55, b=0,808, c=1,24$ нм, $\beta=107,7$, карта ICDD № 65-1257)), однако ни с одной из них нам не удалось идентифицировать наблюдаемую фазу. Можно предположить, что присутствие элементов Fe, Co, Ni, Mn и Cr в разных пропорциях изменяет кристаллографическую структуру интерметаллического соединения. При анализе электронограмм, полученных с осями зон [001], [011] и [031] (рисунок 58б, в), наблюдаемая структура была идентифицирована как гексагональная с параметрами решетки приблизительно $a = c = 1,76$ нм. Такая интерметаллическая фаза была идентифицирована впервые. Некоторые электронограммы демонстрируют полосчатые отражения параллельно направлению [100], которые обычно указывают на наличие дефектов упаковки [193], что согласуется с ПЭМ изображением (рисунок 58а).

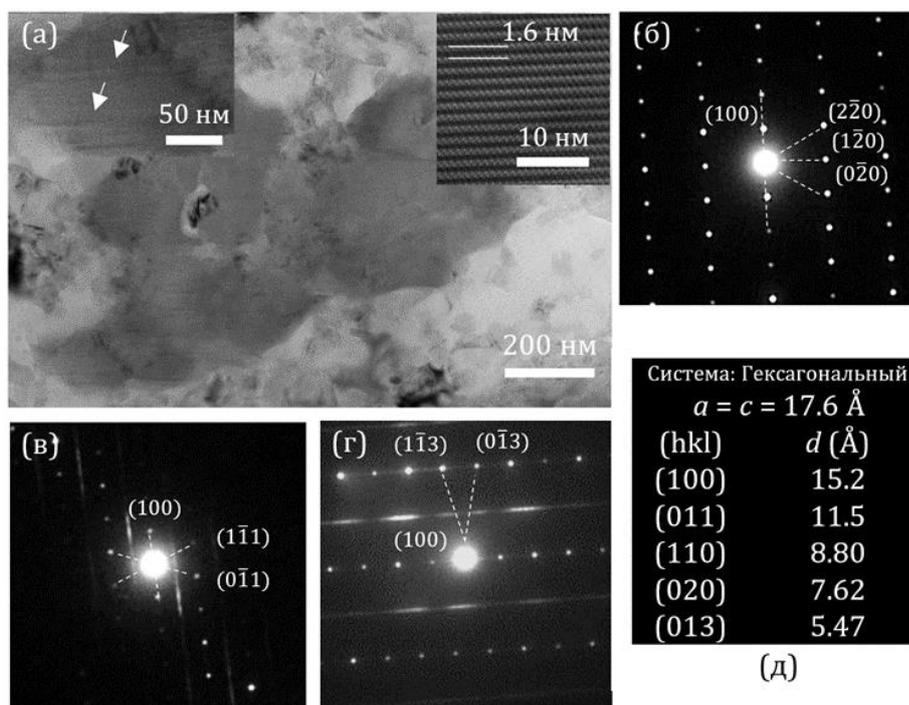


Рисунок 58 – ПЭМ и ПЭМ изображения высокого разрешения (вставка) гексагональной фазы с рассчитанными параметрами решетки $a = c = 17,6$ Å (а). Характерные электронограммы с осями зон [100] (б), [011] (в), [013] (г) и соответствующими межплоскостными расстояниями (д)

5.4 Механические свойства композитов Al-ВЭО

5.4.1 Твердость

Значения плотности и твердости композитов Al-ВЭО представлены на рисунке 59. С увеличением содержания ВЭО плотность композитов Al-ВЭО постепенно увеличивается с 2,70 (образец без содержания ВЭО) до 2,88 г/см³ (5 масс. % ВЭО); таким образом, общее увеличение плотности составляет 6,7 %. Твердость композита также постепенно увеличивается с увеличением содержания ВЭО с 67 (образец без содержания ВЭО) до 125 (1 масс. % ВЭО), 148 (2 масс. % ВЭО), 168 (3 масс. % ВЭО) и 200 HV₅ (5 масс. % ВЭО). Таким образом, максимальное увеличение твердости композита Al-5 масс. % ВЭО составило 298 %. Такая зависимость обычно характерна для металломатричных композитов, армированных керамическими частицами, которые превосходят Al по плотности и твердости.

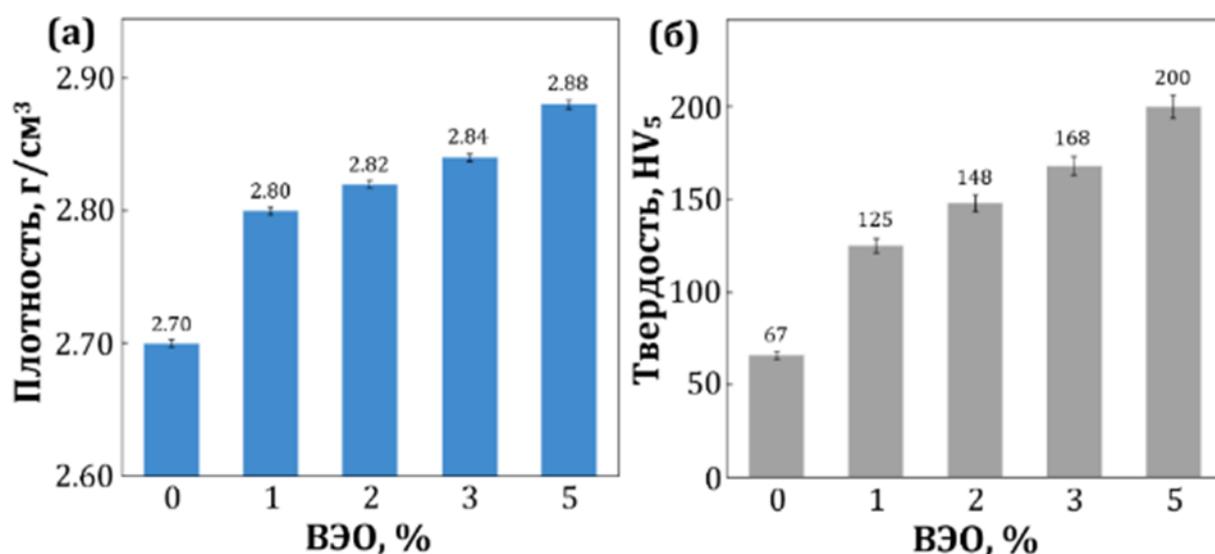


Рисунок 59 – Плотность (а) и твердость (б) композитов Al и Al-ВЭО

5.4.2 Прочность на растяжение

Предел прочности на растяжение и кривые напряжения-деформации композитов на основе Al с добавлением ВЭО и без ВЭО, испытанные при 25 °C и 500 °C, представлены на рисунке 60. Образец без добавления ВЭО демонстрирует относительно высокую прочность 227 МПа. Это объясняется тем, что данный образец представляет собой композит Al-Al₂O₃, в котором армирующие оксидные наночастицы образовались *in situ* в процессе ИПС в результате разрушения оксидных оболочек, окружающих наночастицы Al. При комнатной

температуре значения предела прочности увеличиваются с ростом содержания ВЭО, достигая максимума 431 МПа при содержании 3 масс. % ВЭО, что на 90 % выше, чем у материала без ВЭО. При содержании ВЭО 5 масс. % наблюдается снижение предела прочности до 303 МПа. Образец с добавлением 3 масс. % ВЭО также демонстрирует максимальную прочность при 500 °С. Предел прочности увеличился на 97 % с 131 МПа до 258 МПа, а при содержании 5 масс. % ВЭО снизился до 208 МПа.

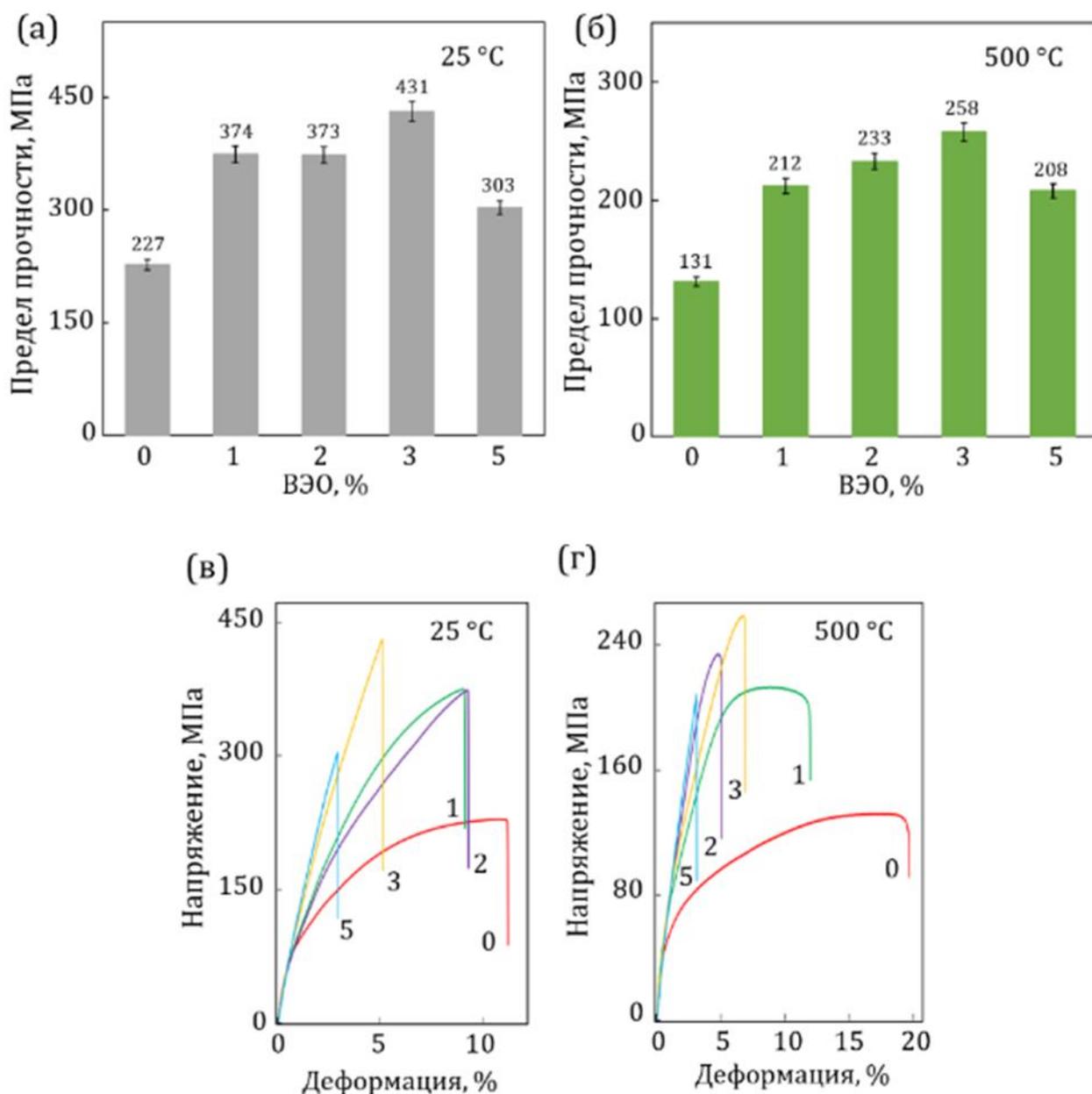


Рисунок 60 – Значения предела прочности при 25 °С (а), 500 °С (б) композитов Al и Al-ВЭО. Характерные инженерные кривые напряжения-деформации композитов Al и Al-ВЭО, испытанных при 25 °С (в) и 500 °С (г). 0 (Al), 1 (Al-1 масс. % ВЭО), 2 (Al-2 масс. % ВЭО), 3 (Al-3 масс. % ВЭО) и 5 (Al-5 масс. % ВЭО)

Помимо высокой прочности КМ должен обладать достаточно высокой пластичностью, которая обычно снижается с увеличением количества упрочняющей керамической фазы. Анализ кривых напряжения-деформации показывает, что КМ без добавки ВЭО (однако упрочненный наночастицами Al_2O_3 , образующимися из тонких оксидных слоев, окружающих наночастицы Al) имеет удлинение до разрушения (ϵ) около 11 %. При добавлении 1 и 2 масс. % ВЭО значение ϵ остается относительно высоким – 9,2 % - 9,4 %. В образцах с 3 и 5 масс. % ВЭО зона деформационного упрочнения практически исчезает, и материалы демонстрируют преимущественно хрупкое разрушение: $\epsilon=5$ % (при 3 масс. % ВЭО) и $\epsilon=3$ % (при 5 масс. % ВЭО). При испытании при 500 °С ϵ образца без ВЭО составила 19 % и снизилась до 12 % (1 масс. % ВЭО), 6,9 % (3 масс. % ВЭО), 5 % (2 масс. % ВЭО) и 3 % (5 масс. % ВЭО). Таким образом, анализируя кривые напряжение-деформация, можно сделать вывод, что введение всего 1 масс. % ВЭО приводит к увеличению прочности на 65 % (25 °С) и 68 % (500 °С) при сохранении хорошей пластичности на уровне 9 % (25 °С) и 12 % (500 °С). Увеличение предела прочности при растяжении в образце с 3 масс. % ВЭО составляет 90 % (25 °С) и 97 % (500 °С) при сравнительно высоком уровне ϵ , равном примерно 5,0 % (25 °С) и 6,9 % (500 °С).

Микрофотографии поверхности излома композитов Al-ВЭО после испытаний на растяжение при 25 и 500 °С, полученные методом РЭМ, представлены на рисунке 61. Образцы без ВЭО и с ВЭО (1 масс. %), испытанные при 25 °С и 500 °С, имели характерную ячеистую микроструктуру с размерами ячеек от 0,3 до 5 мкм, что свидетельствует о преимущественно пластической деформации (рисунок 61а-г). На вставке на рисунок 61б показана ямка размером около 5 мкм, заполненная агломератом наночастиц Al_2O_3 . В композитах с 2 масс. % и 3 масс. % ВЭО наблюдается развитая структура разрушения с глубокими ямками, что характерно для сочетания локальной пластической деформации и хрупкого разрушения (рисунок 61д-з). В материале с содержанием 5 масс. % ВЭО на поверхности излома видны многочисленные плоские участки (рисунок 61и, к, показаны стрелками), что свидетельствует о хрупком разрушении, которое хорошо согласуется с соответствующими кривыми напряжение-деформация (рисунок 60в, г).

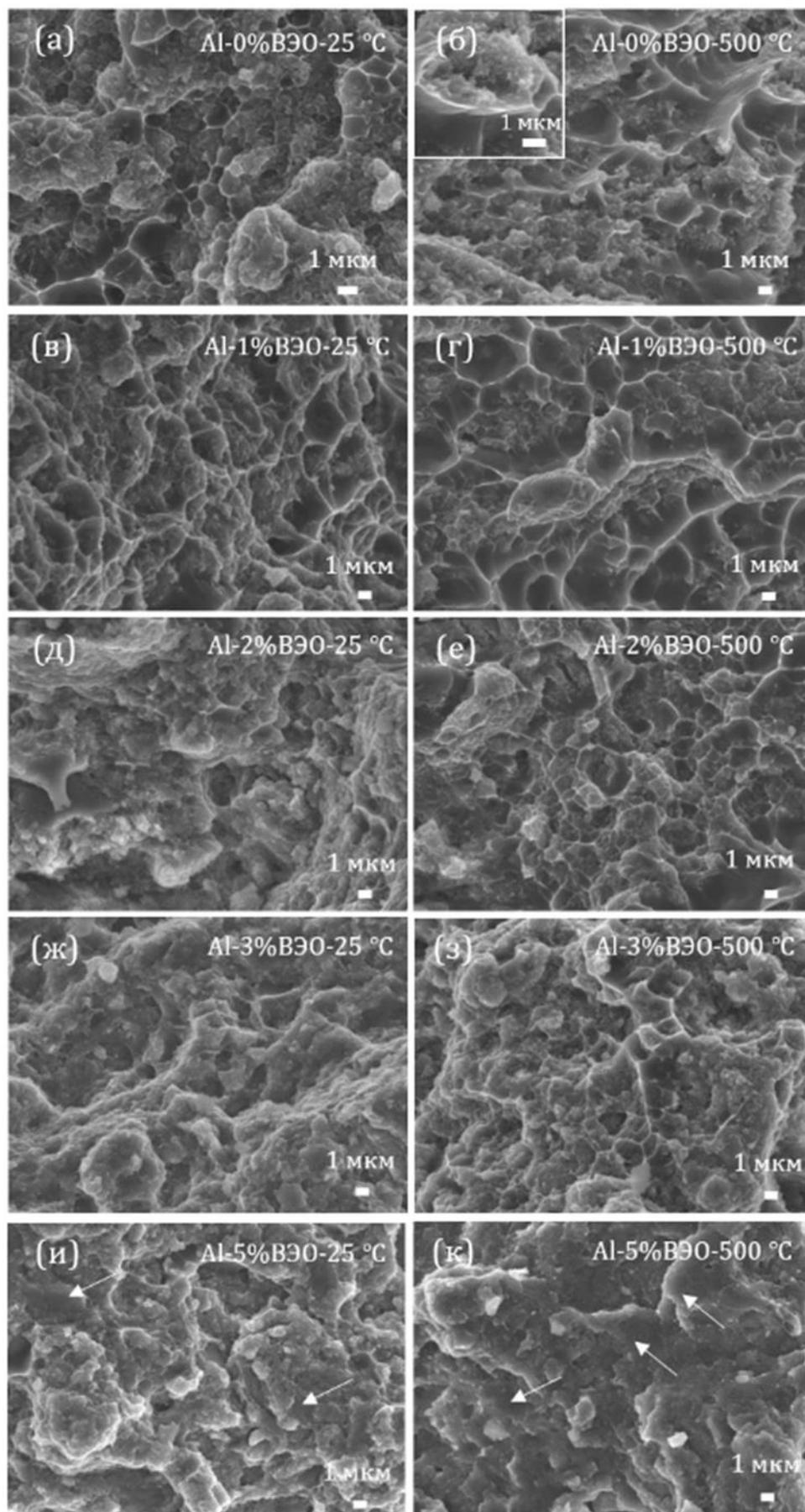


Рисунок 61 – РЭМ микрофотографии разрушения Al (а, б) и Al-B₃O композитов (в-к) после испытаний на растяжение при 25 °C и 500 °C

5.4.3 Прочность на сжатие

Результаты испытаний композита на сжатие при температурах 25 и 500 °С представлены на рисунке 62а-г. Образец алюминия без содержания ВЭО демонстрирует предел прочности на сжатие 209 МПа (25 °С) и 143 МПа (500 °С). При добавлении ВЭО предел прочности на сжатие значительно увеличивается. При обеих температурах испытания наблюдается приблизительно линейная зависимость между прочностью и содержанием ВЭО. При добавлении 1 масс. % ВЭО значения предела прочности увеличиваются до 491 МПа (25 °С) и до 322 МПа (500 °С), то есть увеличение прочности составляет 135 % и 125 % соответственно. Максимальная прочность при сжатии 669 МПа (25 °С) и 503 МПа (500 °С) была зафиксирована для композита с содержанием 5 масс. % ВЭО, что соответствует увеличению прочности на 220 % (25 °С) и 252 % (500 °С). Деформация до разрушения композитов Al-ВЭО с различным содержанием ВЭО при 25 °С достаточно высока и составляет 14 % (1 масс. % ВЭО), 12,5 % (2 масс. % ВЭО), 11 % (3 масс. % ВЭО) и 9,5 % (5 масс. % ВЭО) (рисунок 54в). При 500 °С значение ε уменьшается с 29 % (образец без содержания ВЭО) до 22 % (1 масс. % ВЭО), 20 % (2 масс. % ВЭО), 17,5 % (3 масс. % ВЭО) и 15 % (5 масс. % ВЭО).

Исходя из полученных данных, можно сделать вывод, что с точки зрения пластичности (> 9 % для всех типов испытаний) без ущерба для прочности композит Al-1 масс. % ВЭО обладает наилучшими свойствами, а именно $HV_5=125$, предел прочности при 25 °С на растяжение 374 МПа и на сжатие 491 МПа, предел прочности при 500 °С на растяжение 233 МПа и на сжатие 322 МПа. При несколько меньшей, но все еще хорошей пластичности (> 5 % для всех типов испытаний) материал Al-3 масс. % ВЭО демонстрирует гораздо более высокую твердость $HV_5=168$ и высокую прочность: при 25 °С прочность на растяжение 431 МПа и прочность на сжатие 591 МПа, при 500 °С прочность на растяжение 258 МПа и прочность на сжатие 410 МПа. Композит с содержанием 5 масс. % ВЭО показал максимальную твердость $HV_5=200$ и очень высокую прочность на сжатие, как при 25 °С (669 МПа), так и при 500 °С (503 МПа), но его прочность на растяжение уступала другим композитам, а режим разрушения при растяжении был в основном хрупким.

На рисунке 63 показаны поверхности разрушения композитов Al-ВЭО после испытаний на сжатие при 25 °С и 500 °С. Поверхность разрушения всех композитов, испытанных при 25 °С, имеет гладкую и плотную морфологию, что указывает на транскристаллитный режим разрушения. С увеличением содержания ВЭО морфология становится более грубой, а полосы сдвига, указывающие на локализованную пластическую деформацию и деформационное упрочнение, становятся более очевидными. Большое

количество дислокаций, возникающих в материале при сжатии, обычно приводит к появлению полос сдвига. Можно предположить, что наночастицы Al_2O_3 не только служат барьером для движения дислокаций, но и приводят к равномерному распределению нагрузки, что повышает прочность композита. Морфология поверхностей разрушения при повышенных температурах уже не такая однородная, как при комнатной температуре; наблюдаются многочисленные границы разрушения. Это связано с большей величиной пластической деформации. Кривые напряжения-деформации (рисунок 62в, г) показывают, что все образцы имеют области пластической деформации как при комнатной, так и при повышенной температуре, что хорошо согласуется с микрофотографиями поверхности разрушения, представленными на рисунке 63.

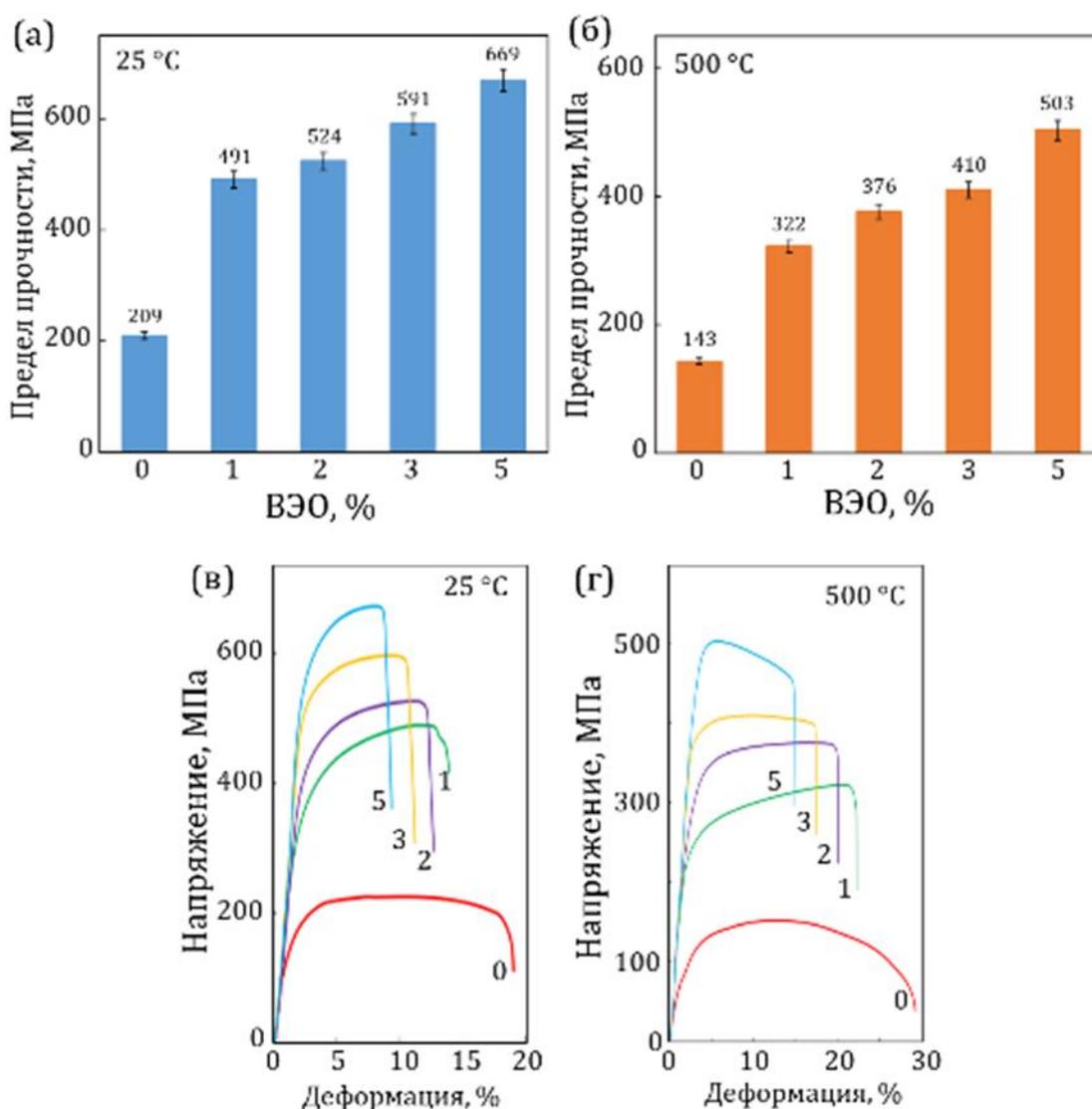


Рисунок 62 – Значения предела прочности на сжатие композитов Al и Al-VЭО, испытанных при 25 °С (а) и 500 °С (б). Характерные инженерные кривые напряжения-деформации композитов Al и Al-VЭО, испытанных при 25 °С (в) и 500 °С (г). 0 (Al-0 масс. % ВЭО), 1 (Al-1 масс. % ВЭО), 2 (Al-2 масс. % ВЭО), 3 (Al-3 масс. % ВЭО) и 5 (Al-5 масс. % ВЭО)

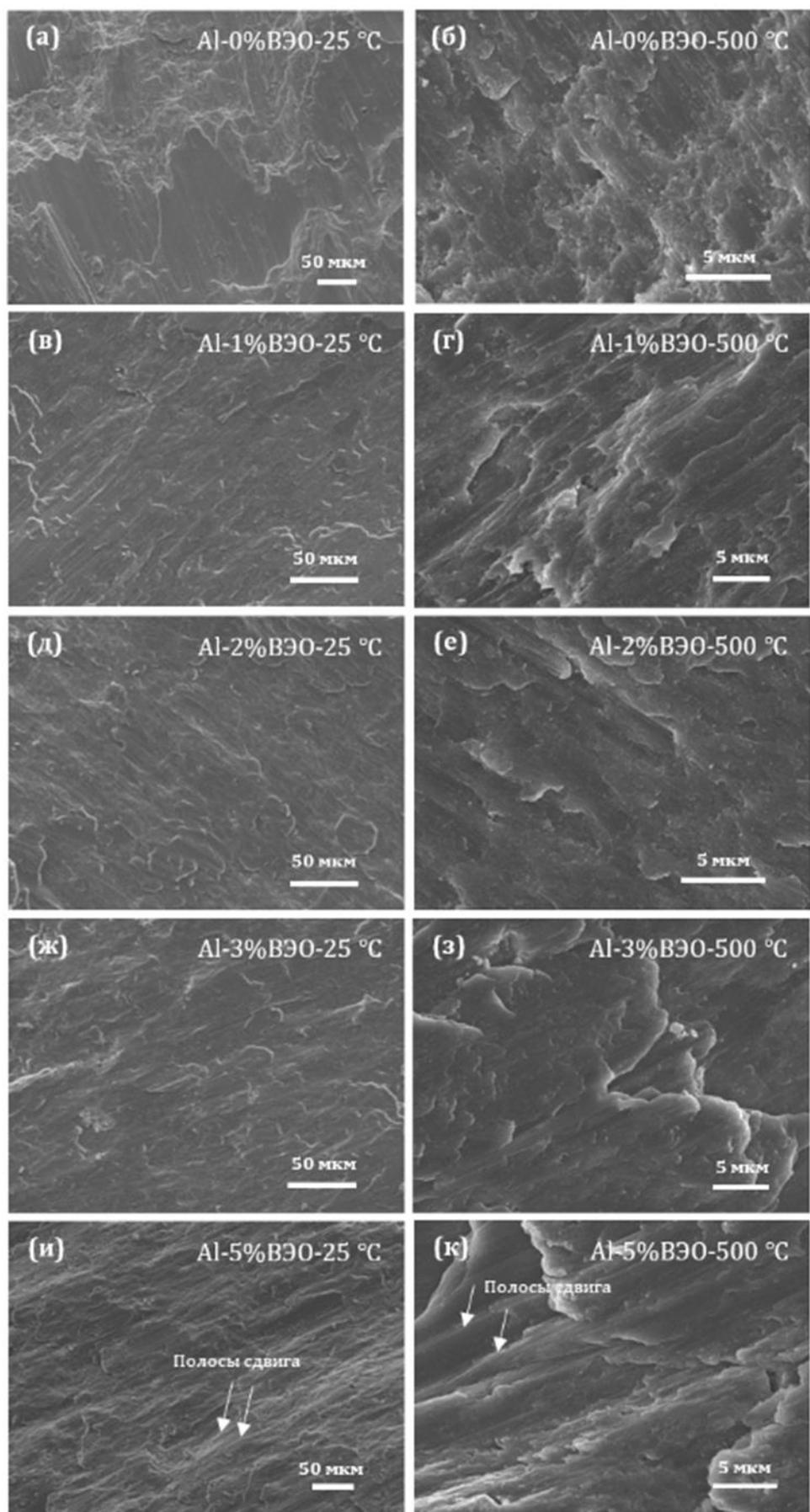


Рисунок 63 – РЭМ микрофотографии разрушения Al (а, б) и Al-B3O композитов (в-к) после испытаний на сжатие при 25 °С и 500 °С

В таблице 13 приведено сравнение механических свойств Al-матричных композитов с различными упрочняющими фазами. Следует отметить, что образец Al-3 масс. % ВЭО превосходит многие другие материалы по прочности на сжатие и растяжение при 25 °С и 500 °С и в то же время демонстрирует достаточно высокую пластичность. Особенно следует отметить превосходные механические свойства композитов Al-3 масс. % ВЭО при 500 °С: прочность на растяжение 258 МПа и на сжатие 410 МПа. Для сравнения, прочность на растяжение сплава Al7075, который широко используется в аэрокосмической, авиационной и автомобильной промышленности, снижается с 622 МПа при 25 °С до 92 МПа при 300 °С [204]. Прочность на разрыв сплава Al-12Si, армированного частицами TiB₂, составил 96 МПа при 350 °С [196]. Прочность на растяжение композитов на основе Al, упрочненных частицами AlN и ZrN, составил 94 МПа при 350 °С [201] и 34 МПа при 500 °С, соответственно [197].

Общая схема эксперимента показана на рисунок 64. Синтезированный методом золь-гель нанопорошок ВЭО добавлялся к нанопорошку Al, затем порошковая смесь подвергалась ВЭШР для получения однородной и активированной смеси с плотным контактом между Al и наночастицами ВЭО для достижения алюминотермической реакции при относительно низкой температуре во время ИПС. Хорошее сочетание прочности и пластичности композитов Al-ВЭО достигается за счет формирования композитной структуры, состоящей из зерен Al, которые обеспечивают пластичность материала, и окружающего их металлического каркаса с армирующими наночастицами ВЭО, Al₂O₃ и AlMe_x.

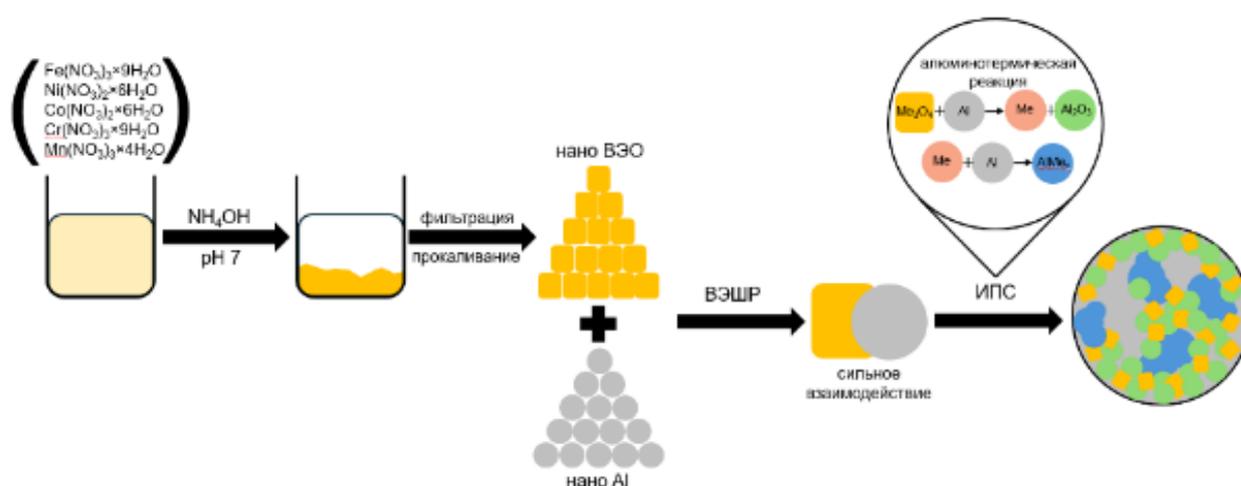


Рисунок 64 – Схемы экспериментов: синтез ВЭО золь-гель методом, ВЭШР порошка nanoAl и nanoВЭО, полученная микроструктура композита и типы алюминотермических реакций в процессе ИПС

Таблица 13 – Механические свойства Al-матричных композитов с различными армирующими фазами.

Композит	Метод получения	Твердость	Прочность на растяжение		Прочность на сжатие		Ссылка
			Комнатная температура	Повышенная температура	Комнатная температура	Повышенная температура	
Al-5 масс. SiC	ВЭШР + плазма + ИПС	H V		143 (500 °C)		328 (500 °C)	[185]
Al-10 масс. SiC	ВЭШР + плазма + ИПС	H V		238 (500 °C)		408 (500 °C)	
A 1	ВЭШР + плазма + ИПС	H V		177 (500 °C)		(500 °C)	[186]
Al-10 масс. A	ВЭШР + плазма + ИПС	H V		145 (500 °C)		349 (500 °C)	
A 1	ВЭШР + ИПС	H V		280 (500 °C)		344 (500 °C)	[187]
Al-10 масс. A	ВЭШР + ИПС	H V		206 (500 °C)		315 (500 °C)	
A 1	ВЭШР + ИПС	H V		285 (500 °C)		307 (500 °C)	[188]
Al-Al ₂ O ₃	ГП	–	268	121 (350 °C)	–	–	[194]
Al-5 об. %	Ультразвуковая химическая реакция <i>in-situ</i>	–		–	–	–	[195]
Al-12Si-4 масс. % TiB ₂	Плавление/ <i>in-situ</i>	–	298	96 (350 °C)	–	–	[196]
Al-5 масс. ZrN	ШР + холодное изостатическое прессование	–		94 (350 °C)	–	–	[197]
Al 7075-5 об. % SiC	ШР + одноосное прессование	–		92 (300 °C)	–	–	[198]
Al 6063-5 об. % SiC	Литье с перемешиванием	HB		–	–	–	[199]
Al-7 масс. C	Литье с перемешиванием	H V		–	–	–	[200]
Al-16 масс. AlN	Холодное изостатическое прессование	–		500 °C)	–	–	[201]
Al-2 масс.% h-BN	ВЭШР + ИПС	H V		240 (500 °C)		281 (500 °C)	[202]
Al-4 масс. BN	ВЭШР + ИПС	H V		500 °C)		335 (500 °C)	
A h	ВЭШР + ИПС	H V		221 (500 °C)	–	–	[203]
Al7075-3 масс. % h	ВЭШР + ИПС	H V		187 (500 °C)	–	–	
A 1	ВЭШР + ИПС	H V		212 (500 °C)		322 (500 °C)	Данная работа
A 1	ВЭШР + ИПС	148 HV ₅	373	233 (500 °C)	524	376 (500 °C)	Данная работа
A 1	ВЭШР + ИПС	168 HV ₅	431	258 (500 °C)	591	410 (500 °C)	Данная работа
A 1	ВЭШР + ИПС	200 HV ₅	303	208 (500 °C)	669	503 (500 °C)	Данная работа

5.4 Трибологические свойства композитов Al-ВЭО

5.4.1 Стойкость к абразивному износу

Результаты трибологических испытаний материалов без добавок ВЭО и Al-3 масс. % ВЭО представлены на рисунке 65. Поскольку композит без добавок ВЭО содержит относительно небольшое количество упрочняющей фазы Al_2O_3 , образующейся в результате разрушения поверхностных оксидных слоев на наночастицах Al, твердость материала составляет всего 67 HV₅ (рисунок 59б). Основной структурной составляющей является пластичный Al, который легко деформируется и прилипает к поверхности материала контртела, что приводит к высокому значению коэффициента трения выше 0,7 и самопроизвольной остановке машины трения после 13 циклов испытаний (рисунок 65а). Профиль следа износа неравномерен (рисунок 65б) из-за задигов и налипания остатков износа, что затрудняет определение скорости износа. РЭМ изображения показывают прилипание продуктов износа к дну канавок износа (рисунок 65д (вставка)). При добавлении 3 масс. % ВЭО коэффициент трения снижается до 0,2 (рисунок 65а). На начальном этапе наблюдаются колебания коэффициента трения, что, по-видимому, связано с образованием и отслаиванием продуктов износа, однако со временем амплитуда и частота колебаний коэффициента трения уменьшаются. Микроструктура дорожки износа становится однородной и адгезии продуктов износа не наблюдается (рисунок 65е). Скорость изнашивания образца Al-3 масс. % ВЭО, определенная по профилю канавки износа после 400 циклов испытаний, составляет $2,43 \cdot 10^{-4} \text{ мм}^3 \text{Н}^{-1} \text{м}^{-1}$. ЭДРС анализ выявил различия в химическом составе канавок износа. В случае образца без ВЭО дорожка износа обеднена кислородом из-за удаления собственного оксидного слоя во время испытаний, что объясняет высокие значения трения и износа. В композите, легированном ВЭО и содержащем большое количество армирующих оксидов, нет разницы в распределении кислорода между дорожкой износа и окружающей матрицей. Это свидетельствует о стабильности элементного состава в области трибологического контакта.

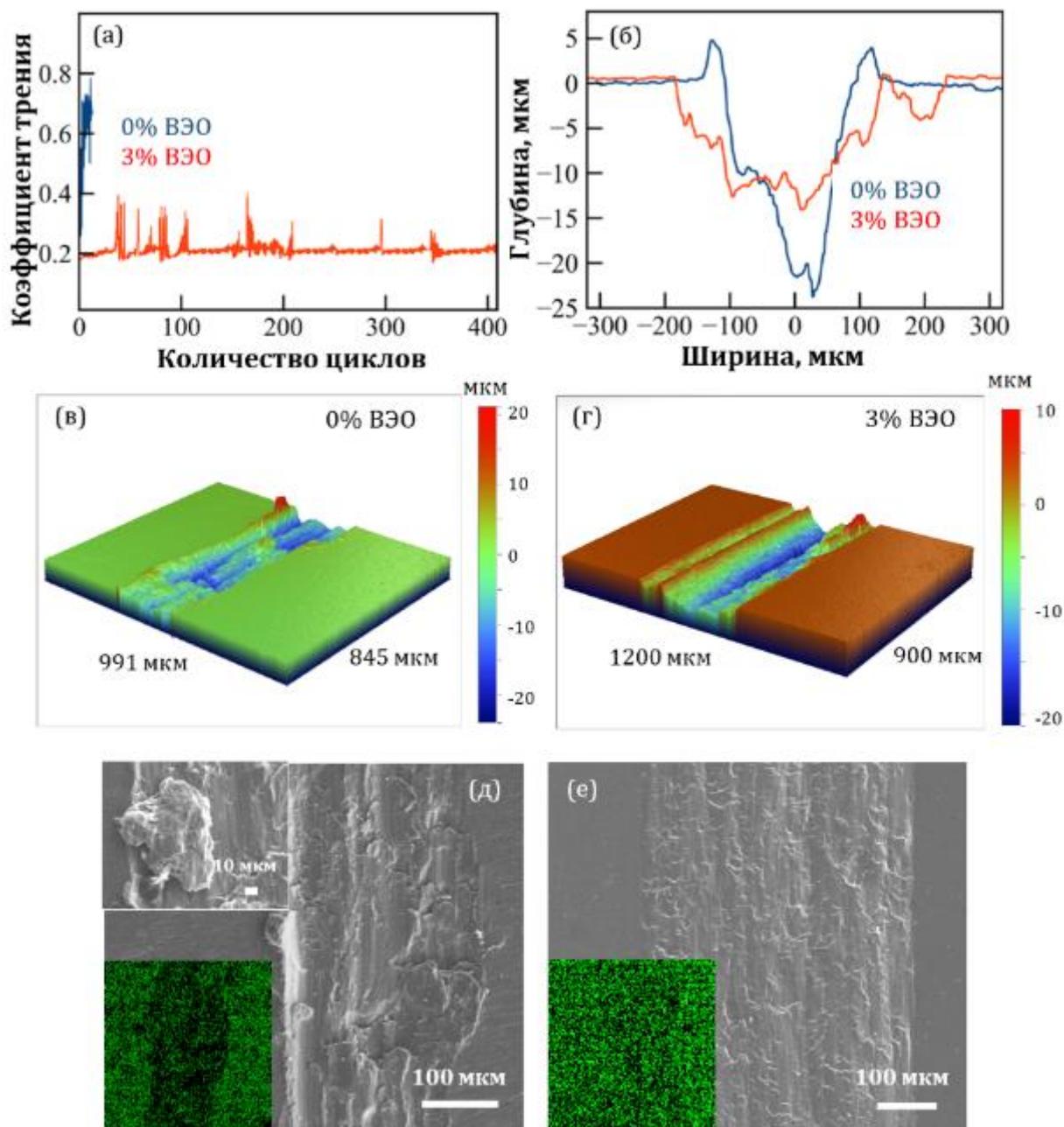


Рисунок 65 – Коэффициент трения (а), профили (б) и 3D изображения канавок износа (в, г) образцов без ВЭО и с 3 масс. % ВЭО, испытанных при 25 °С с использованием шарика 100Сг6 диаметром 6 мм. РЭМ изображения канавок износа материалов без ВЭО (д) и с 3 масс. % ВЭО (е)

5.4.2 Стойкость к ударному износу

Помимо твердости, прочности на растяжение и сжатие, а также износостойкости, важной характеристикой металломатричных композитов является их устойчивость к циклическим ударно-динамическим нагрузкам. Композиты без ВЭО и с ВЭО, содержащие 3 и 5 масс. % ВЭО, были испытаны при нагрузках 500 и 700 Н в течение 10^5 циклов (рисунок 66). При добавлении 3 масс. % ВЭО скорость ударного износа снижается примерно в 6 раз

с $8,06 \cdot 10^{-10}$ до $1,27 \cdot 10^{-10}$ $\text{мм}^3 \cdot \text{Н}^{-1} \cdot \text{цикл}^{-1}$ (500 Н) и с $8,74 \cdot 10^{-10}$ до $1,48 \cdot 10^{-10}$ $\text{мм}^3 \cdot \text{Н}^{-1} \cdot \text{цикл}^{-1}$ (700 Н). При увеличении количества ВЭО до 5 масс. % скорость ударного износа снижается с $8,06 \cdot 10^{-10}$ до $5,63 \cdot 10^{-11}$ $\text{мм}^3 \cdot \text{Н}^{-1} \cdot \text{цикл}^{-1}$ (500 Н) и с $8,74 \cdot 10^{-10}$ до $8,22 \cdot 10^{-11}$ $\text{мм}^3 \cdot \text{Н}^{-1} \cdot \text{цикл}^{-1}$ (700 Н). Профили лунок износа после циклических ударно-динамических испытаний показаны на рисунке 66б. Добавление наночастиц ВЭО значительно уменьшает ширину и глубину лунки износа при обеих приложенных нагрузках. Следует отметить, что на оптическом изображении лунки износа композита Al-5 масс. % ВЭО после испытаний не видно трещин, продуктов износа или признаков хрупкого разрушения (рисунок 66а (вставка)).

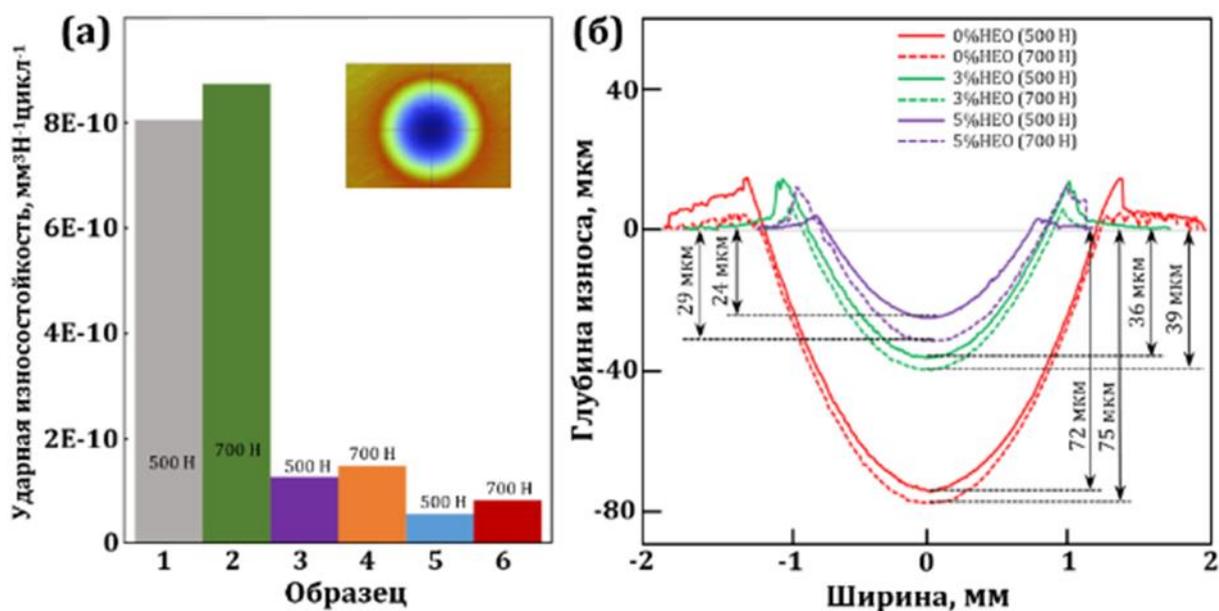


Рисунок 66 – Ударная износостойкость (а) и соответствующие профили следов износа (б) материалов без ВЭО (1, 2) и с содержанием ВЭО 3 масс. % (3, 4) и 5 масс. % (5, 6)

Чтобы определить температурный диапазон алюминотермической реакции, было проведено ДСК-исследование порошка Al и смеси порошков Al-5 масс. % ВЭО до и после ВЭШР в течение 3 ч (рисунок 67). Все три образца демонстрируют эндотермический пик около $650 \text{ }^\circ\text{C}$, вызванный плавлением Al. После ВЭШР этот пик смещается в сторону более низких температур примерно на $6,5 \text{ }^\circ\text{C}$ из-за активации Al. В дополнение к эндотермическому пику на кривой ДСК порошковой смеси Al-5 масс. % ВЭО после ВЭШР наблюдается небольшой, но широкий экзотермический пик с максимумом при температуре около $600 \text{ }^\circ\text{C}$, который может быть связан с алюминотермической реакцией. Следует отметить, что экзотермический пик наблюдается только в образце после ВЭШР, что означает, что ВЭШР является необходимым условием для возникновения и интенсификации алюминотермической реакции при относительно низких температурах [189, 190]. Отметим, что в случае чистого Al кривая ДСК не изменяется после

эндотермического пика, тогда как в смесях Al-5 масс. % ВЭО как до, так и после ВЭШР наблюдается постепенное увеличение наклона кривой, что может свидетельствовать о продолжении алюминотермической реакции между расплавленным Al и ВЭО. Поскольку спекание образца происходит при 630 °С в течение 10 мин, можно предположить, что алюминотермическая реакция в композите Al-ВЭО не достигает завершения, что согласуется с наличием остаточных наночастиц ВЭО, выявленных при ПЭМ анализе.

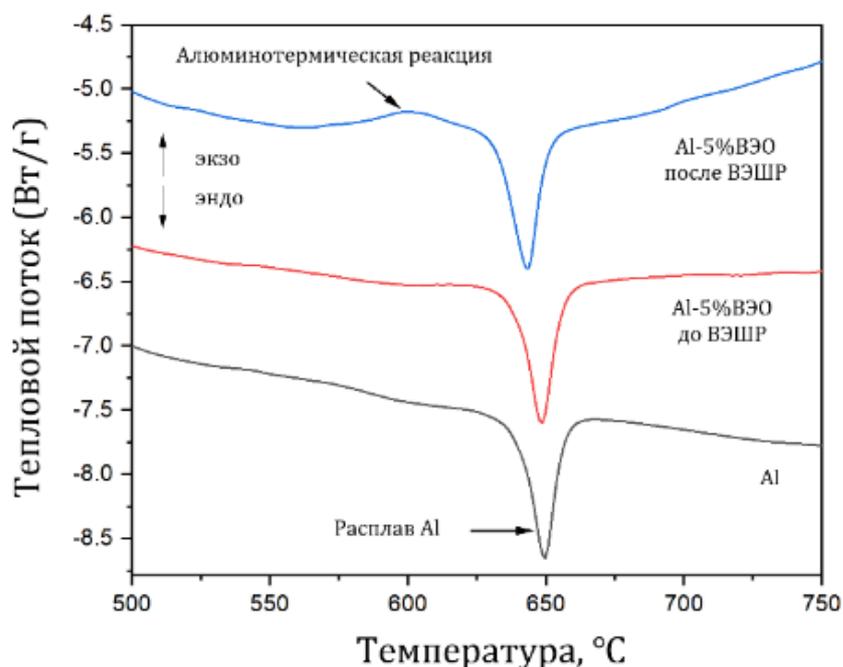


Рисунок 67 – Кривые ДСК для порошковых смесей Al и Al-5 масс. % ВЭО до и после ВЭШР

5.3 Выводы по разделу 5

Разработанная новая стратегия получения композитов с алюминиевой матрицей путем формирования вторичных армирующих частиц *in situ* в результате алюминотермической реакции. Были получены наночастицы ВЭО типа шпинели $(Cr_{0,23}Mn_{0,22}Fe_{0,22}Co_{0,19}Ni_{0,13})_3O_4$ со средним размером 50 нм методом золь-гель. Установлено, что во время ИПС наночастицы ВЭО частично восстанавливаются в результате алюминотермической реакции, приводя к образованию вторичных наночастиц Al_2O_3 ($\gamma-Al_2O_3$ и $\delta^*-Al_2O_3$), а восстановленные металлы реагируют с Al с образованием различных интерметаллических соединений (Al_9Me_2 , Al_5Me_2 и Al_2Me). Впервые обнаружена и идентифицирована новая гексагональная фаза $AlMe_x$ ($Me = Fe, Co, Cr, Ni$ и Mn) с параметрами решетки $a = c = 1,76$ нм. Показано, что ВЭШР является важной стадией не только для равномерного распределения ВЭО, но и для алюминотермической реакции, проходящей в этом случае при

более низкой температуре за счет улучшения взаимодействия между активированными нанопорошками Al и ВЭО.

Установлено, что превосходные механические свойства достигаются в образце с 3 масс. % ВЭО: твердость - 168 HV₅, предел прочности на растяжение - 431 МПа при критической деформации 5 % и предел прочности на сжатие - 591 МПа при критической деформации 11 % при 25 °С и предел прочности на растяжение - 258 МПа при критической деформации 6,9 % и предел прочности на сжатие - 410 МПа при критической деформации 12,5 % при 500 °С. Показано, что введение ВЭО в алюминий приводит к снижению коэффициента трения с 0,7 (образец без ВЭО) до 0,2 (Al-3 масс. % ВЭО) и заметному снижению ударно-динамического износа: примерно в 6 раз (при 3 масс. % ВЭО) и примерно в 11-14 раз (при 5 масс. % ВЭО) в зависимости от приложенной нагрузки.

Установлено, что при добавлении наночастиц ВЭО в алюминий формируется микроструктура, состоящая из зерен Al, обеспечивающих пластичность материала, окруженных металлическим каркасом с армирующими наночастицами ВЭО, Al₂O₃ и AlMe_x, который обеспечивает прочность, износостойкость и ударостойкость. Новые композиционные материалы Al-ВЭО, могут быть рекомендованы для применения в производства легких и высокопрочных изделий небольшого размера, работающих при температурах до 500 °С, например, для изготовления днищ поршней и поршневых колец двигателей внутреннего сгорания.

ВЫВОДЫ

1. Предложена модель образования наноструктур типа ядро-оболочка Al/Al₂O₃ на поверхности частиц окисленного микронного порошка Al при нагреве в аргоне при температурах 900 и 1000 °С, в которой субоксиды Al₂O образуются на внутренней границе раздела (твердый Al₂O₃)/(расплав Al) и под действием избыточного давления внутри частиц диффундируют через нанопоры оксидной оболочки на поверхность. Там они диспропорционируют на Al и Al₂O₃, образуя наноструктуры диаметром 50-160 нм и длиной 0,1-1,1 мкм.

2. Разработан новый метод равномерного введения наноструктур в Al матрицу КМ, основанный на формировании нановискеров на поверхности окисленных частиц порошка Al в результате их взаимодействия с реакционным оксидом, нанесенным на их поверхность. Методом искрового плазменного спекания изготовлены Al-КМ с использованием субмикронных частиц AlVO₃ размером менее 500 нм и нановискеров LiAlO₂ и SiO₂ диаметром 30-120 нм и длиной до 3 мкм, синтезированных на поверхности микронных окисленных частиц Al. КМ с нановискерами SiO₂ показал наилучшие термомеханические свойства при 500 °С: предел прочности на растяжение 140 МПа при относительном удлинении до разрушения (ϵ) 48 % и предел прочности на сжатие 243 МПа при $\epsilon = 32$ %.

3. Комбинацией методов ВЭШР, обработки в СВЧ-аргоновой плазме и ИПС были получены композиты Al-Al₂O₃ с содержанием 1, 3, 5 и 10 масс. % Al₂O₃. Композит Al-10%Al₂O₃ показал твердость 133 HV₅ и предел прочности на сжатие 608 МПа (25 °С) и 423 МПа (500 °С) при $\epsilon = 21,5\%$. По сравнению с композитом Al-Al₂O₃, спеченным из необработанного плазмой порошка, предел прочности на сжатие дополнительно увеличился на 16% (25 °С) и 33% (500 °С). Материал Al-10%Al₂O₃ продемонстрировал улучшенные трибологические характеристики за счет образования трибопленки на основе оксида, которая препятствует интенсивному залипанию Al в области трибологического контакта. Кроме того, за счет высокой плотности частиц Al₂O₃, стойкость к циклическим ударно-динамическим нагрузкам увеличилась в 2-3 раза.

4. Предложена новая стратегия создания алюмоматричных КМ на основе эффекта алюминотермии. ВЭО (Cr_{0,23}Mn_{0,22}Fe_{0,22}Co_{0,19}Ni_{0,13})₃O₄ со структурой шпинели и средним размером частиц 50 нм были получены методом золь-гель синтеза. В результате протекания алюминотермической реакции во время ИПС порошковой смеси Al-xВЭО, x = 0, 1, 2, 3 и 5 масс. %, ВЭО частично восстанавливались, избыточный кислород реагировал с Al, приводя к образованию армирующих наночастиц γ -Al₂O₃ и δ^* -Al₂O₃, а взаимодействие Al с восстановленными металлами приводило к образованию армирующих интерметаллических

соединений типа Al_9Me_2 , Al_5Me_2 и Al_2Me . При добавлении ВЭО максимальный прирост твердости составил 198% (200 HV₅), прочности на растяжение 90% (431 МПа) при 25 °С и 97% (258 МПа) при 500 °С и прочности на сжатие 220% (669 МПа) при 25 °С и 252% (503 МПа) при 500 °С. Введение ВЭО также привело к снижению коэффициента трения с 0,7 (Al) до 0,2 (3% ВЭО) и увеличению стойкости к циклическим ударно-динамическим нагрузкам в 5,9-6,3 раза (3% ВЭО) и 10,6-14,3 раза (5% ВЭО) в зависимости от приложенной нагрузки.

5. Превосходное сочетание механических и трибологических свойств композитов Al-Al₂O₃ и Al-ВЭО объясняется формированием бимодальной структуры, состоящей из микронных и субмикронных зерен Al, обеспечивающих пластичность, окруженных металлокерамическим каркасом, состоящим из нанозерен Al и керамических армирующих наночастиц, обеспечивающими прочность, износостойкость и ударопрочность.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Martin Balog, Peter Krizik, Oto Bajana, Tao Hu, Hanry Yang, Julie M. Schoenung, Enrique J. Lavernia. Influence of grain boundaries with dispersed nanoscale Al₂O₃ particles on the strength of Al for a wide range of homologous temperatures // Journal of Alloys and Compounds. – 2019. – V. 772, – P. 472-481. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.09.164>.
2. Liu Zhang, Hanqing Xu, Zhi Wang, Qinggang Li, Junyan Wu. Mechanical properties and corrosion behavior of Al/SiC composites // Journal of Alloys and Compounds. – 2016. – V. 678, – P. 23-30. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.03.180>.
3. Ramazan Kayikci, Ömer Savaş. Fabrication and properties of functionally graded Al/AlB₂ composites // Journal of Composite Materials. – 2015. – V. 49, – P. 2029-2037. <https://doi.org/10.1177/0021998314541490>.
4. Xia Ma, Yongfeng Zhao, Xiaojun Zhao, Tong Gao, Houwen Chen, Xiangfa Liu. Influence mechanisms of Cu or Fe on the microstructures and tensile properties at 350 °C of network AlNp reinforced Al composites // Journal of Alloys and Compounds. – 2018. – V. 740, – P. 452-460. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.12.125>.
5. Konstantin L. Firestein, Alexander E. Steinman, Igor S. Golovin, Joan Cifre, Ekaterina A. Obratsova, Andrei T. Matveev, Andrey M. Kovalskii, Oleg I. Lebedev, Dmitry V. Shtansky, Dmitri Golberg. Fabrication, characterization, and mechanical properties of spark plasma sintered Al-BN nanoparticle composites // Materials Science and Engineering: A. – 2015. – V. 642, – P. 104-112. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2015.06.059>.
6. Sónia Simões, Filomena Viana, Marcos A.L. Reis, Manuel F. Vieira. Improved dispersion of carbon nanotubes in aluminum nanocomposites // Composite Structures. – 2014. – V. 108, – P. 992-1000. <https://doi.org/10.1016/j.compstruct.2013.10.043>.
7. Akihisa Inoue, Hisamichi Kimura. High-strength aluminum alloys containing nanoquasicrystalline particles // Materials Science and Engineering: A. – 2000. – V. 286, – № 1. – P. 1-10. [https://doi.org/10.1016/S0921-5093\(00\)00656-0](https://doi.org/10.1016/S0921-5093(00)00656-0).
8. H.M. Kimura, A. Inoue, K. Sasamori, K. Kita. Structure and mechanical properties of Al-6.3 mass%Fe-3.8 mass%Cr-3.3 mass%Ti P/M alloys containing quasicrystals // Journal of Japan Institute of Light Metals. – 1998. – V. 48, – № 6. – P. 263-268.
9. S.V. Senkova, O.N. Senkov, D.B. Miracle. Cryogenic and elevated temperature strengths of an Al–Zn–Mg–Cu alloy modified with Sc and Zr // Metallurgical and Materials Transactions A. – 2006. – V. 37, – P. 3569-35575. <https://doi.org/10.1007/s11661-006-1051-5>.

10. S. Senthil, M. Raguraman, D. Thamarai Manalan. Manufacturing processes & recent applications of aluminium metal matrix composite materials: A review // *Materials Today: Proceedings*. – 2021. – V. 45, – № 7. – P. 5934-5938. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.08.792>.
11. M. Kok. Production and mechanical properties of Al₂O₃ particle-reinforced 2024 aluminium alloy composites // *Journal of Materials Processing Technology*. – 2005. – V. 161, – № 3. – P. 381-387. <https://doi.org/10.1016/j.jmatprotec.2004.07.068>.
12. Hyo S. Lee, Jae S. Yeo, Soon H. Hong, Duk J. Yoon, Kyung H. Na. The fabrication process and mechanical properties of SiCp/Al-Si metal matrix composites for automobile air-conditioner compressor pistons // *Journal of Materials Processing Technology*. – 2001. – V. 113, – № 1. – P. 202-208. [https://doi.org/10.1016/S0924-0136\(01\)00680-X](https://doi.org/10.1016/S0924-0136(01)00680-X).
13. P.K. Rohatgi, R. Asthana, S. Das. Solidification, structures, and properties of cast metal-ceramic particle composites // *International Materials Reviews*. – 1986. – V. 31, – № 1. <https://doi.org/10.1179/imtr.1986.31.1.115>.
14. Sachin Kumar, Adarsh Divakaran, Satish Vasu Kaila. Fabrication and tribo characteristics of in-situ polymer-derived nano-ceramic composites of Al-Mg-Si alloy // *Tribology International*. – 2023. – V. 180, – P. 108272. <https://doi.org/10.1016/j.triboint.2023.108272>.
15. Pulkit Garg, Anbesh Jamwal, Devendra Kumar, Kishor Kumar Sadasivuni, Chaudhery Mustansar Hussain, Pallav Gupta. Advance research progresses in aluminium matrix composites: manufacturing & applications // *Journal of Materials Research and Technology*. – 2019. – V. 8, – № 5. – P. 4924-4939. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2019.06.028>.
16. Rashid Ali Laghari, Muhammad Jamil, Asif Ali Laghari, Aqib Maqsood Khan. Material characteristics and machinability of metal matrix composite materials: A critical review on recent advances and future perspectives // *Measurement*. – 2024. – V. 242, – Part A. – P. 115839. <https://doi.org/10.1016/j.measurement.2024.115839>.
17. Arun Kumar Sharma, Rakesh Bhandari, Amit Aherwar, Rūta Rimašauskienė, Camelia Pinca-Bretotean. A study of advancement in application opportunities of aluminum metal matrix composites // *Materials Today: Proceedings*. – 2020. – V. 26, – Part 2. – P. 2419-2424. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.02.516>.
18. Chika Oliver Ujah, Daramy Vandi Von Kallon. Trends in Aluminium Matrix Composite Development // *Crystals*. – 2022. – V. 12, – № 10. – P. 1357. <https://doi.org/10.3390/cryst12101357>.
19. Joshua Qadir, Anton Savio Lewise, G. Jims John Wessley, G. Diyu Samuel. Influence of nanoparticles in reinforced aluminium metal matrix composites in aerospace applications – A review // *Materials Today: Proceedings*. – 2023. – V. 98, – P. 47-53. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2023.06.414>.

20. Yang Xue, Rujuan Shen, Song Ni, Min Song, Daihong Xiao. Fabrication, microstructure and mechanical properties of Al-Fe intermetallic particle reinforced Al-based composites // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2015. – V. 618, – P. 537-544. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2014.09.009>.
21. Blaža Stojanović, Lozica Ivanović. Application of aluminium hybrid composites in automotive industry // *Tehnički vjesnik*. – 2015. – V. 22, – № 1. – P. 247-251. <https://doi.org/10.17559/TV-20130905094303>.
22. Dinesh Kumar Koli, Geeta Agnihotri, Rajesh Purohit. Advanced Aluminium Matrix Composites: The Critical Need of Automotive and Aerospace Engineering Fields // *Materials Today: Proceedings*. – 2015. – V. 2, – Issues 4-5. – P. 3032-3041. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2015.07.290>.
23. Amlan Kar, Aditya Sharma, Sachin Kumar. A Critical Review on Recent Advancements in Aluminium-Based Metal Matrix Composites // *Crystals*. – 2024. – V. 14, – № 5. – P. 412. <https://doi.org/10.3390/cryst14050412>.
24. Daniel B. Miracle. Aeronautical Applications of Metal-Matrix Composites // 2001. – V. 21. – P. 1043-1049. <https://doi.org/10.31399/asm.hb.v21.a0003485>.
25. Francis Nturanabo, Leonard Masu, John Baptist Kirabira. Novel Applications of Aluminium Metal Matrix Composites // *Aluminium Alloys and Composites*. – 2019. – P. 182. <https://doi.org/10.5772/intechopen.86225>.
26. Zaigham Saeed Toor. Applications of Aluminum-Matrix Composites in Satellite: A Review // *Journal of Space Technology*. – 2017. – V. 7. – № 1. P. 1-6.
27. D.B. Miracle. Metal matrix composites – From science to technological significance // *Composites Science and Technology*. – 2005. – V. 65, – Issues 15-16. – P. 2526-2540. <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2005.05.027>.
28. Rahul Soni, Rajeev Verma, Rajiv Kumar Garg, Harpreet Singh. Progress in aerospace materials and ablation resistant Coatings: A focused review // *Optics & Laser Technology*. – 2024. – V. 177, – P. 111160. <https://doi.org/10.1016/j.optlastec.2024.111160>.
29. S. Swetha, Priyadarsini Morampudi, K. Aruna Prabha, T. Malyadri. Review on production, mechanical properties and applications of metal matrix composites // *Interactions*. – 2024. – V. 245, – № 98. – P. 1-8. <https://doi.org/10.1007/s10751-024-01934-w>.
30. Priyaranjan Samal, Pandu R. Vundavilli, Arabinda Meher, Manas M. Mahapatra. Recent progress in aluminum metal matrix composites: A review on processing, mechanical and wear properties // *Journal of Manufacturing Processes*. – 2020. – V. 59, – P. 131-152. <https://doi.org/10.1016/j.jmapro.2020.09.010>.

31. M.R. Ebrahim, Ahmad M. Labeeb, Inas Battisha. Electrical properties of Al-Si surface composites through surface mechanical alloying on severe plastic deformed Al substrates // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2023. – V. 961, – P. 170925. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2023.170925>.
32. Siddıka Mertdinç, Mert Kılık, Şennur Baltaş, Alper Kaan Taşkın, M.Lütfi Öveçoğlu, Duygu Ağaoğulları. Characterization investigations of mechanically alloyed and sintered Al – 4 wt% Cu matrix composites reinforced with mechanochemically synthesized chromium boride/nitride particles // *Solid State Sciences*. – 2021. – V. 120, – P. 106727. <https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2021.106727>.
33. N. Sathiesh Kumar. Fabrication and characterization of Al7075 / RHA /Mica composite by squeeze casting // *Materials Today: Proceedings*. – 2021. – V. 37. – Part 2, – P. 750-753. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.05.769>.
34. Shyam Lal, Sudhir Kumar, Ajay Kumar, Lalman Patel, Aniruddha. Fabrication and characterization of hybrid metal matrix composite Al-2014/SiC/fly ash fabricated using stir casting process // *Materials Today: Proceedings*. – 2022. – V. 49. – Part 8, – P. 3155-3163. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.11.168>.
35. S. Suresh, N. Shenbaga Vinayaga Moorthi. Process Development in Stir Casting and Investigation on Microstructures and Wear Behavior of TiB₂ on Al6061 MMC // *Procedia Engineering*. – 2013. – V. 64, – P. 1183-1190. <https://doi.org/10.1016/j.proeng.2013.09.197>.
36. Ashish Kumar, R.C. Singh, Rajiv Chaudhary. Recent progress in production of metal matrix composites by stir casting process: An overview // *Materials Today: Proceedings*. – 2020. – V. 21. – Part 3, – P. 1453-1457. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2019.10.079>.
37. H. Zeng, F.C. Liu, S.Z. Zhu, Q.Z. Wang, Y.D. Wang, P. Xue, L.H. Wu, H. Zhang, D.R. Ni, B.L. Xiao, Z.Y. Ma. Hybrid additive manufacturing of aluminum matrix composites with improved mechanical properties compared to extruded counterparts // *Composites Part B: Engineering*. – 2024. – V. 280, – P. 111497. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2024.111497>.
38. Siming Ma, Zhongxia Shang, Anyu Shang, Peter Zhang, Chenglu Tang, Yuze Huang, Chu Lun Alex Leung, Peter D. Lee, Xinghang Zhang, Xiaoming Wang. Additive manufacturing enabled synergetic strengthening of bimodal reinforcing particles for aluminum matrix composites // *Additive Manufacturing*. – 2023. – V. 70, – P. 103543. <https://doi.org/10.1016/j.addma.2023.103543>.
39. Hossein Abdizadeh, Maziar Ashuri, Pooyan Tavakoli Moghadam, Arshia Nouribahadory, Hamid Reza Baharvandi. Improvement in physical and mechanical properties of aluminum/zircon composites fabricated by powder metallurgy method. *Materials & Design*. – 2011. – V. 32, – Issues 8-9. – P. 4417-4423. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2011.03.071>.

40. M. Megahed, M. A. Attia, M. Abdelhameed, A. G. El-Shafei. Tribological Characterization of Hybrid Metal Matrix Composites Processed by Powder Metallurgy // *Acta Metallurgica Sinica (English Letters)*. – 2017. – V. 30, – P. 781–790. <https://doi.org/10.1007/s40195-017-0568-5>.
41. M. Ramachandra, A. Abhishe, P. Siddeshwar, V. Bharathi. Hardness and Wear Resistance of ZrO₂ Nano Particle Reinforced Al Nanocomposites Produced by Powder Metallurgy // *Procedia Materials Science*. – 2015. – V. 10, – P. 212-219. <https://doi.org/10.1016/j.mspro.2015.06.043>.
42. I. Topcu, H.O. Gulsoy, N. Kadioglu, A.N. Gulluoglu. Processing and mechanical properties of B₄C reinforced Al matrix composites // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2009. – V. 482, – Issues 1-2. – P. 516-521. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2009.04.065>.
43. Dilşad Akgümüş Gök, Ceren Bayraktar, Merve Hoşkun. A review on processing, mechanical and wear properties of Al matrix composites reinforced with Al₂O₃, SiC, B₄C and MgO by powder metallurgy method // *Journal of Materials Research and Technology*. – 2024. – V. 31, – P. 1132-1150. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2024.06.110>.
44. Zheng Zhong, Xiaosong Jiang, Xing Wang, Hongliang Sun, Peinan Du, Zixuan Wu, Liu Yang. Enhanced strength and ductility in nanocarbon hybrid reinforced B₄C/Al laminated composites fabricated by vacuum hot pressing // *Vacuum*. – 2023. – V. 218, – P. 112651. <https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2023.112651>.
45. J.K. Sonber, T.S.R. Ch. Murthy, C. Subramanian, R.C. Hubli, A.K. Suri. Processing Methods for Ultra High Temperature Ceramics // *MAX Phases and Ultra-High Temperature Ceramics for Extreme Environments*. – 2013. – P. 23. <https://doi.org/10.4018/978-1-4666-4066-5.ch006>.
46. Zhengji Yang, Zhen Li, Liangchi Zhang. Effect of SiC particle content on the mechanical behavior and deformation mechanism of SiC_p/Al composite under high-frequency dynamic loading // *Materials Science and Engineering: A*. – 2024. – V. 903, – P. 146643. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2024.146643>.
47. Zhe Ma, Zhanwei Yuan, Xinkai Ma, Kai Wang, Shurong Li, Xuemin Zhang. Interface characteristics and mechanical properties of Al_{0.6}CoCrFeNi/5052Al matrix composites fabricated via vacuum hot-pressing sintering and annealing // *Materials Science and Engineering: A*. – 2022. – V. 859, – P. 144234. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2022.144234>.
48. Yubo Zhang, Junrui Huang, Bohan Wang, Jiajing Liu, Shuang Xie, Tingju Li, Tongmin Wang. Improving the graphene distribution and mechanical properties of graphene/Al composites by aminopropyl triethoxysilane modification // *Materials Science and Engineering: A*. – 2024. – V. 902, – P. 146624. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2024.146624>.

49. Yahya Bayrak, Burçin Özbay Kırsasöz, Gürkan Tarakçı, Alptekin Kırsasöz. Characterization of Al/B₄C–Y₂O₃ hybrid composites produced by vacuum hot pressing combined with Al₂O₃–Y₂O₃ interaction // *Ceramics International*. – 2024. – V. 50, – Issues 19, Part B. – P. 36230-36242. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2024.07.007>.
50. Fei Tang, Iver E. Anderson, Thomas Gnaupel-Herold, Henry Prask. Pure Al matrix composites produced by vacuum hot pressing: tensile properties and strengthening mechanisms // *Materials Science and Engineering: A*. – 2004. – V. 383, – Issues 2. – P. 362-373. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2004.05.081>.
51. Pavel A. Loginov, Alexander D. Fedotov, Samat K. Mukanov, Olga S. Manakova, Alexander A. Zaitsev, Amankeldy S. Akhmetov, Sergey I. Rupasov, Evgeny A. Levashov. Manufacturing of Metal–Diamond Composites with High-Strength CoCrCu_xFeNi High-Entropy Alloy Used as a Binder // *Materials*. – 2023. – V. 16. – № 3, – P. 1285. <https://doi.org/10.3390/ma16031285>.
52. Pavel Loginov, Leon Mishnaevsky Jr, Evgeny Levashov, Mikhail Petrzhik. Diamond and cBN hybrid and nanomodified cutting tools with enhanced performance: Development, testing and modelling // *Materials & Design*. – 2015. – V. 88, – P. 310-319. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2015.08.126>.
53. Wenjie Pan, Peixin Fu, Zhanjiang, Hongxiang Chen, Qunhua Tang, Pinqiang Dai, Chao Liu, Le Lin. Microstructure and mechanical properties of AlCoCrFeNi_{2.1} eutectic high-entropy alloy synthesized by spark plasma sintering of gas-atomized powder // *Intermetallics*. – 2022. – V. 144, – P. 107523. <https://doi.org/10.1016/j.intermet.2022.107523>.
54. Yucheng Yang, Yaojia Ren, Yanwen Tian, Kaiyang Li, Weidong Zhang, Quan Shan, Yingtao Tian, Qianli Huang, Hong Wu. Microstructure and properties of FeCoCrNiMoSi_x high-entropy alloys fabricated by spark plasma sintering // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2021. – V. 884, – P. 161070. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.161070>.
55. Huiping Yuan, Junguo Li, Qiang Shen, Lianmeng Zhang. In situ synthesis and sintering of ZrB₂ porous ceramics by the spark plasma sintering–reactive synthesis (SPS–RS) method // *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*. – 2012. – V. 34, – P. 3-7. <https://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2012.01.007>.
56. V.S.S Venkatesh. Microstructure and mechanical properties comparison between spark plasma sintered and microwave sintered Al-(SiC + B₄C) composite // *Materials Letters*. – 2024. – V. 366, – P. 136496. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2024.136496>.
57. Pengchao Kang, Qiqi Zhao, Shiqi Guo, Wei Xue, Hao Liu, Zhenlong Chao, Longtao Jiang, Gaohui Wu. Optimisation of the spark plasma sintering process for high volume fraction

SiCp/Al composites by orthogonal experimental design // *Ceramics International*. – 2021. – V. 47, – Issues 3. – P. 3816-3825. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.09.240>.

58. Ehsan Ghasali, Masoud Alizadeh, Touradj Ebadzadeh. Mechanical and microstructure comparison between microwave and spark plasma sintering of Al-B₄C composite // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2016. – V. 655, – P. 93-98. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2015.09.024>.

59. Z. A. Munir, U. Anselmi-Tamburini, M. Ohyanagi. The effect of electric field and pressure on the synthesis and consolidation of materials: A review of the spark plasma sintering method // *Journal of Materials Science*. – 2006. – V. 41, – P. 763-777. <https://doi.org/10.1007/s10853-006-6555-2>.

60. Mino Naebe, Kamyar Shirvanmoghaddam. Functionally graded materials: A review of fabrication and properties // *Applied Materials Today*. – 2016. – V. 5, – P. 223-245. <https://doi.org/10.1016/j.apmt.2016.10.001>.

61. Deepak Kumar. Recent advances in tribology of high entropy alloys: A critical review // *Progress in Materials Science*. – 2023. – V. 136, – P. 101106. <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2023.101106>.

62. Теория и практика электроимпульсного спекания пористых порошковых материалов // Белявин К.Е., Мазюк В.В., Минько Д.В. и др. Минск.: Ремико, 1997.

63. Гегузин Я.Е. Физика спекания. М.: Наука, 1984.

64. Ujah Chika Oliver, Aigbodion Victor Sunday, Ezema Ike-Eze Ikechukwu Christain, Makhatha Mamookho Elizabeth. Spark plasma sintering of aluminium composites – a review // *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology*. – 2021. – V. 112, – P. 1819-1839. <https://doi.org/10.1007/s00170-020-06480-7>.

65. Smith Salifu, Peter Apata Olubambi. Microstructural and nanoindentation study of spark plasma sintered high entropy alloy reinforced aluminium matrix composites // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2024. – V. 999, – P. 175021. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2024.175021>.

66. Artjom V. Alekseev, Maxim A. Yesikov, Vitaly V. Strekalov, Vyacheslav I. Mali, Alexander A. Khasin, Michael R. Predtechensky. Effect of single wall carbon nanotubes on strength properties of aluminum composite produced by spark plasma sintering and extrusion // *Materials Science and Engineering: A*. – 2020. – V. 793, – P. 139746. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2020.139746>.

67. C. O. Ujah, A. P. I. Popoola, O. M. Popoola, V. S. Aigbodion. Influence of CNTs addition on the mechanical, microstructural, and corrosion properties of Al alloy using spark

plasma sintering technique // The International Journal of Advanced Manufacturing Technology. – 2020. – V. 106, – P. 2961–2969. <https://doi.org/10.1007/s00170-019-04699-7>.

68. Muhammad Mansoor, Muhammad Shahid. Carbon nanotube-reinforced aluminum composite produced by induction melting // Journal of Applied Research and Technology. – 2016. – V. 14. – № 4, – P. 215-224. <https://doi.org/10.1016/j.jart.2016.05.002>.

69. T. Laha, Y. Chen, D. Lahiri, A. Agarwal. Tensile properties of carbon nanotube reinforced aluminum nanocomposite fabricated by plasma spray forming // Composites Part A: Applied Science and Manufacturing. – 2009. – V. 40. – Issue 5, – P. 589-594. <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2009.02.007>.

70. Peter Krizik, Martin Balog, Stefan Nagy. Small punch testing of heat resistant ultrafine-grained Al composites stabilized by nano-metric Al₂O₃ (HITEMAL©) in a broad temperature range // Journal of Alloys and Compounds. – 2021. – V. 887, – P. 161332. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.161332>.

71. Martin Balog, Peter Krizik, Oto Bajana, Tao Hu, Hanry Yang, Julie M. Schoenung, Enrique J. Lavernia. Influence of grain boundaries with dispersed nanoscale Al₂O₃ particles on the strength of Al for a wide range of homologous temperatures // Journal of Alloys and Compounds. – 2019. – V. 772, – P. 472-481. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.09.164>.

72. Liu Zhang, Hanqing Xu, Zhi Wang, Qinggang Li, Junyan Wu. Mechanical properties and corrosion behavior of Al/SiC composites // Journal of Alloys and Compounds. – 2016. – V. 678, – P. 23-30. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.03.180>.

73. Xia Ma, Yongfeng Zhao, Xiaojun Zhao, Tong Gao, Houwen Chen, Xiangfa Liu. Influence mechanisms of Cu or Fe on the microstructures and tensile properties at 350 °C of network AlNp reinforced Al composites // Journal of Alloys and Compounds. – 2018. – V. 740, – P. 452-460. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.12.125>.

74. Konstantin L. Firestein, Alexander E. Steinman, Igor S. Golovin, Joan Cifre, Ekaterina A. Obraztsova, Andrei T. Matveev, Andrey M. Kovalskii, Oleg I. Lebedev, Dmitry V. Shtansky, Dmitri Golberg. Fabrication, characterization, and mechanical properties of spark plasma sintered Al-BN nanoparticle composites // Materials Science and Engineering: A. – 2015. – V. 642, – P. 104-112. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2015.06.059>.

75. Ramazan Kayikci, Ömer Savaş. Fabrication and properties of functionally graded Al/AlB₂ composites // Journal of Composite Materials. – 2014. – V. 49. – Issue 16 – P. 2029-2037. <https://doi.org/10.1177/0021998314541490>.

76. Sónia Simões, Filomena Viana, Marcos A.L. Reis, Manuel F. Vieira. Improved dispersion of carbon nanotubes in aluminum nanocomposites // Composite Structures. – 2014. – V. 108, – P. 992-1000. <https://doi.org/10.1016/j.compstruct.2013.10.043>.

77. Yang Xue, Rujuan Shen, Song Ni, Min Song, Daihong Xiao. Fabrication, microstructure and mechanical properties of Al–Fe intermetallic particle reinforced Al-based composites // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2015. – V. 618, – P. 537-544. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2014.09.009>.
78. Smith Salifu, Peter Apata Olubambi. Microstructural and nanoindentation study of spark plasma sintered high entropy alloy reinforced aluminium matrix composites // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2024. – V. 999, – P. 175021. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2024.175021>.
79. Y. Xing, N.Y. Li, C.J. Li, P. Gao, H.D. Guan, C.M.Y. Yang, C.J. Pu, J.H. Yi. Effects of size and oxidation treatment for SiC particles on the microstructures and mechanical properties of SiCp/Al composites prepared by powder metallurgy // *Materials Science and Engineering: A*. – 2022. – V. 851, – P. 143664. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2022.143664>.
80. Lei Ren, Kai Zhao, Tong Gao, Guiliang Liu, Qianqian Sun, Sida Liu, Xiangfa Liu. Constitutive equation and microstructural evolution of one distinctive Al–based hybrid composite reinforced by nano-AlN and micro-TiC particles during hot compression // *Materials Science and Engineering: A*. – 2023. – V. 888, – P. 145830. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2023.145830>.
81. Longtao Jiang, Wei Xue, Pengchao Kang, Zhenlong Chao, Huimin Han, Runwei Zhang, Shanqi Du, Binzhao Han, Qiqi Zhao, Gaohui Wu. Enhanced ductility of B₄C/Al composites by controlling thickness of interfacial oxide layer through high temperature oxidation of B₄C particles // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2023. – V. 937, – P. 168486. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2022.168486>.
82. Padmavathi C. Upadhyaya Anish. Densification, microstructure and properties of supersolidus liquid phase sintered 6711Al–SiC metal matrix composites // *Science of Sintering*. – 2010. – V. 42, – Issue 3. – P. 363-382. <https://doi.org/10.2298/SOS1003363P>.
83. P. Balasundar, S. Senthil, P. Narayanasamy, Peerawatt Nunthavarawong, Abhilashsharan Tambak, T. Ramkumar, B.K. Parrthipan. Tribo-mechanical performance of Al–nano TiC composites processed by microwave-assisted powder metallurgy // *Ceramics International*. – 2024. – V. 50, Issue 19, Part B. – P. 36448-36457. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2024.07.030>.
84. Sampath Boopathi, Alagu Thillaivanan, M. Pandian, Ram Subbiah, P. Shanmugam. Friction stir processing of boron carbide reinforced aluminium surface (Al–B₄C) composite: Mechanical characteristics analysis // *Materials Today: Proceedings*. – 2022. – V. 50, Part 5. – P. 2430-2435. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2021.10.261>.
85. Tong Gao, Dong Wang, Xiaofan Du, Dakui Li, Xiangfa Liu. Phase transformation mechanism of Al₄C₃ by the diffusion of Si and a novel method for in situ synthesis of SiC particles

in Al melt // Journal of Alloys and Compounds. – 2016. – V. 685, – P. 91-96.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.05.234>.

86. W.Y. Zhang Y.H. Du, P. Zhang, Y.J. Wang. Air-isolated stir casting of homogeneous Al-SiC composite with no air entrapment and Al_4C_3 // Journal of Materials Processing Technology. – 2019. – V. 271, – P. 226-236. <https://doi.org/10.1016/j.jmatprotec.2019.04.001>.

87. Fei Lin, Mengyuan Ren, Hui Wu, Fanghui Jia, Lisong Zhu, Ming Yang, Jianzhong Xu, Zhixin Chen, Zhengyi Jiang. Effects of TiB_2 content on microstructural evolution, microhardness and tribological behaviours of Al matrix composites reinforced with TiB_2 particles // Ceramics International. – 2024. – V. 50, Issue 7, Part A. – P. 11049-11059.
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2024.01.006>.

88. Sheikh Aamir Farooq, Sheikh Haris Mukhtar, Ankush Raina, Mir Irfan Ul Haq, Md Irfanul Haque Siddiqui, Nida Naveed, Dan Dobrota. Effect of TiB_2 on the mechanical and tribological properties of marine grade Aluminum Alloy 5052: An experimental investigation // Journal of Materials Research and Technology. – 2024. – V. 29, – P. 3749-3758.
<https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2024.02.106>.

89. Ramesh Babu R, Rajendran C, Saiyathibrahim A, Rajkumar Velu. Influence of B_4C and ZrB_2 reinforcements on microstructural, mechanical and wear behaviour of AA 2014 aluminium matrix hybrid composites // Defence Technology. – 2024. – V. 39, – P. 103-113.
<https://doi.org/10.1016/j.dt.2024.05.009>.

90. Cunguang Chen, Leichen Guo, Ji Luo, Junjie Hao, Zhimeng Guo, Alex A. Volinsky. 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. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2015.08.081>.

91. Chenxu Zhang, Yu-Ping Zeng, Dongxu Yao, Jinwei Yin, Kaihui Zuo, Yongfeng Xia, Hanqin Liang. The improved mechanical properties of Al matrix composites reinforced with oriented β - Si_3N_4 whisker // Journal of Materials Science & Technology. – 2019. – V. 35, Issue 7. P. 1345-1353. <https://doi.org/10.1016/j.jmst.2019.02.003>.

92. Yijun Du, Shuyou Li, K. Zhang, K. Lu. BN/Al composite formation by high-energy ball milling // Scripta Materialia. – 1997. – V. 36, Issue 1. P. 7-14. [https://doi.org/10.1016/S1359-6462\(96\)00335-1](https://doi.org/10.1016/S1359-6462(96)00335-1).

93. K.L. Firestein, S. Corthay, A.E. Steinman, A.T. Matveev, A.M. Kovalskii, I.V. Sukhorukova, D. Golberg, D.V. Shtansky. High-strength aluminum-based composites reinforced with BN, AlB_2 and AlN particles fabricated via reactive spark plasma sintering of Al-BN powder mixtures // Materials Science and Engineering: A. – 2017. – V. 681, – P. 1-9.
<https://doi.org/10.1016/j.msea.2016.11.011>.

94. Dmitry G. Kvashnin, Konstantin L. Firestein, Zakhar I. Popov, Shakti Corthay, Pavel B. Sorokin, Dmitri V. Golberg, Dmitry V. Shtansky. Al – BN interaction in a high-strength lightweight Al/BN metal-matrix composite: Theoretical modelling and experimental verification // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2019. – V. 782, – P. 875-880. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.12.261>.
95. Lu Hua Li, Ying Chen. Atomically Thin Boron Nitride: Unique Properties and Applications // *Advanced Functional Materials*. – 2016. – V. 26, Issue 16. P. 2594-2608. <https://doi.org/10.1002/adfm.201504606>.
96. Qiran Cai, Declan Scullion, Wei Gan, Alexey Falin, Shunying Zhang, Kenji Watanabe, Takashi Taniguchi, Ying Chen, Elton J. G. Santos, Lu Hua Li. High thermal conductivity of high-quality monolayer boron nitride and its thermal expansion // *Science Advances*. – 2019. – V. 5, Issue 6. P. 1-8. <https://doi.org/10.1126/sciadv.aav0129>.
97. Yun Wang, Yifan Zhu, Ruitao Li, Hong Liu, Weili Liu, Peiyu He. High-performance aluminum-based matrix composites reinforced with high content of boron nitride nanosheets // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2022. – V. 906, – P. 164358. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2022.164358>.
98. Nasreen G. Chopra, A. Zettl. Measurement of the elastic modulus of a multi-wall boron nitride nanotube // *Solid State Communications*. – 1998. – V. 105, Issue 5. P. 297-300. [https://doi.org/10.1016/S0038-1098\(97\)10125-9](https://doi.org/10.1016/S0038-1098(97)10125-9).
99. Debrupa Lahiri, Ali Hadjikhani, Cheng Zhang, Tan Xing, Lu Hua Li, Ying Chen, Arvind Agarwal. 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. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2013.03.022>.
100. C. Veera Ajay, P. Hariharasakthisudhan, V. Vinoth, S. Sundaravignesh. Influence of process parameters on the tribological behaviour of dual reinforcement (Al₂O₃ / Si₃N₄) in AA6061 metal matrix composite // *Materials Today: Proceedings*. – 2023. – V. 98, – P. 47-53. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2023.08.230>.
101. V. Mohanavel, K.S. Ashraff Ali, S. Prasath, T. Sathish, M. Ravichandran. Microstructural and tribological characteristics of AA6351/Si₃N₄ composites manufactured by stir casting // *Journal of Materials Research and Technology*. – 2020. – V. 9, Issue 6. P. 14662-14672. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2020.09.128>.
102. C. Suryanarayana, N. Al-Aqeeli. Mechanically alloyed nanocomposites. *Progress in Materials Science*. – 2013. – V. 58, Issue 4. P. 383-502. <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2012.10.001>.

103. Mehdi Rahimian, Naser Ehsani, Nader Parvin, Hamid reza Baharvandi. The effect of particle size, sintering temperature and sintering time on the properties of Al-Al₂O₃ composites, made by powder metallurgy // Journal of Materials Processing Technology. – 2009. – V. 209, Issue 14. P. 5387-5393. <https://doi.org/10.1016/j.jmatprotec.2009.04.007>.
104. Norul Amierah Binti Nor Zamani, A.K.M. Asif Iqbal, Dewan Muhammad Nuruzzaman. Fabrication and characterization of Al₂O₃ nanoparticle reinforced aluminium matrix composite via powder metallurgy // Materials Today: Proceedings. – 2020. – V. 29, Part 1. P. 190-195. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.05.541>.
105. Ke Zhao, Zhongying Duan, Jinling Liu, Guozheng Kang, Linan An. Strengthening Mechanisms of 15 vol.% Al₂O₃ Nanoparticles Reinforced Aluminum Matrix Nanocomposite Fabricated by High Energy Ball Milling and Vacuum Hot Pressing // Acta Metallurgica Sinica (English Letters). – 2022. – V. 35, – P. 915-921. <https://doi.org/10.1007/s40195-021-01306-1>.
106. Jan Dutkiewicz, Lidia Lityńska-Dobrzyńska, Kenji Matsuda. Structure of composites consolidated from ball milled 7475 aluminum alloy and ZrO₂ powders // International Journal of Materials Research. – 2013. – V. 104. – P. 123-128. <https://doi.org/10.3139/146.110845>.
107. R. Karunanithi, K. S. Ghosh, Supriya Bera. Effect of Dispersoid Size and Volume Fraction on Aging Behavior and Mechanical Properties of TiO₂-Dispersed AA7075 Alloy Composites // Metallurgical and Materials Transactions: A. – 2014. – V. 45. – P. 4062–4072. <https://doi.org/10.1007/s11661-014-2337-7>.
108. A. Praveen Kuma, M. Meignanamoorthy, M. Ravichandran. Influence Of Sintering Temperature And The Amount Of Reinforcement On The Microstructure And Properties Of Al-TiO₂ Composites // International Journal of Mechanical Engineering and Technology. – 2018. – V. 9, Issue 9. P. 826-832.
109. C. Antony Vasantha Kumar, J. Selwin Rajadurai. Influence of rutile (TiO₂) content on wear and microhardness characteristics of aluminium-based hybrid composites synthesized by powder metallurgy // Transactions of Nonferrous Metals Society of China. – 2016. – V. 26, Issue 1. P. 63-73. [https://doi.org/10.1016/S1003-6326\(16\)64089-X](https://doi.org/10.1016/S1003-6326(16)64089-X).
110. Hasan Kaser Issa, Aboozar Taherizadeh, Ali Maleki, Abbas Ghaei. Development of an aluminum/amorphous nano-SiO₂ composite using powder metallurgy and hot extrusion processes // Ceramics International. – 2017. – V. 43, Issue 17. P. 14582-14592. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2017.06.057>.
111. Emin Salur, Abdullah Aslan, Mustafa Kuntoğlu, Mustafa Acarer. Effect of ball milling time on the structural characteristics and mechanical properties of nano-sized Y₂O₃ particle reinforced aluminum matrix composites produced by powder metallurgy route // Advanced

Powder Technology. – 2021. – V. 32, Issue 10. P. 3826-3844.
<https://doi.org/10.1016/j.appt.2021.08.031>.

112. Konstantin V. Ivanov, Kirill O. Akimov, Marina G. Figurko. The effect of low-energy high-current pulsed electron beam irradiation on the structure, phase composition and mechanical properties of Ni₃Al and Ni₃Al-TiC composites // Journal of Alloys and Compounds. – 2024. – V. 973. – P. 172950. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2023.172950>.

113. Pamela Hernández, Héctor Dorantes, Felipe Hernández, Ramón Esquivel, Diego Rivas, Víctor López. Synthesis and microstructural characterization of Al-Ni₃Al composites fabricated by press-sintering and shock-compaction // Advanced Powder Technology. – 2014. – V. 25, Issue 1. P. 255-260. <https://doi.org/10.1016/j.appt.2013.04.011>.

114. M. Lieblich, J.L. González-Carrasco, G. Caruana. Thermal stability of an AlNi₃Al composite processed by powder metallurgy // Intermetallics. – 1997. – V. 5, Issue 7. P. 515-524. [https://doi.org/10.1016/S0966-9795\(97\)00027-7](https://doi.org/10.1016/S0966-9795(97)00027-7).

115. Nazlı Akçamlı, Berk Şenyurt. Fabrication and characterization of in-situ Al₃Ni intermetallic and CeO₂ particulate-reinforced aluminum matrix composites // Ceramics International. – 2021. – V. 47, Issue 15. P. 21197-21206. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2021.04.122>.

116. A. Fathy, Omya El-Kady, Moustafa M.M. Mohammed. Effect of iron addition on microstructure, mechanical and magnetic properties of Al-matrix composite produced by powder metallurgy route // Transactions of Nonferrous Metals Society of China. – 2015. – V. 25, Issue 1. P. 46-53. [https://doi.org/10.1016/S1003-6326\(15\)63577-4](https://doi.org/10.1016/S1003-6326(15)63577-4).

117. Velugula Mani Kumar and Chinta Neelima Devi, Evaluation of mechanical characteristics for Aluminum-copper Metal matrix composite // Research Journal of Engineering Sciences. – 2014. – V. 3, – № 3. P. – 1-5.

118. Y.F. Ye, Q. Wang, J. Lu, C.T. Liu, Y. Yang. High-entropy alloy: challenges and prospects // Materials Today. – 2016. – V. 19, Issue 6. P. 349-362. <https://doi.org/10.1016/j.mattod.2015.11.026>.

119. Songqin Xia, Michael C. Gao, Tengfei Yang, Peter K. Liaw, Yong Zhang. Phase stability and microstructures of high entropy alloys ion irradiated to high doses // Journal of Nuclear Materials. – 2016. – V. 480. – P. – 100-108. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2016.08.017>.

120. V. Soni, O.N. Senkov, J.-P. Couzinie, Y. Zheng, B. Gwalani, R. Banerjee. Phase stability and microstructure evolution in a ductile refractory high entropy alloy Al₁₀Nb₁₅Ta₅Ti₃₀Zr₄₀ // Materialia. – 2020. – V. 9. – P. – 100569. <https://doi.org/10.1016/j.mtla.2019.100569>.

121. Qiongyu Zhou, Saad Sheikh, Ping Ou, Dongchu Chen, Qiang Hu, Sheng Guo. Corrosion behavior of Hf_{0.5}Nb_{0.5}Ta_{0.5}Ti_{1.5}Zr refractory high-entropy in aqueous chloride solutions // *Electrochemistry Communications*. – 2019. – V. 98. – P. – 63-68. <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2018.11.009>.
122. Smith Salifu, Peter Apata Olubambi. Effects of fabrication techniques on the mechanical properties of high entropy alloys: A review // *International Journal of Lightweight Materials and Manufacture*. – 2024. – V. 7, Issue 1. P. 97-121. <https://doi.org/10.1016/j.ijlmm.2023.08.001>.
123. Yunzi Liu, Jian Chen, Zhao Li, Xianhui Wang, Xinhui Fan, Jiangnan Liu. Formation of transition layer and its effect on mechanical properties of AlCoCrFeNi high-entropy alloy/Al composites // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2019. – V. 780. – P. – 558-564. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.11.364>.
124. Smith Salifu, Peter Apata Olubambi, Linda Teffo. Phase stability and microstructural properties of high entropy alloy reinforced aluminium matrix composites consolidated via spark plasma sintering // *Heliyon*. – 2024. – V. 10, Issue 2. P. e24498. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2024.e24498>.
125. Zhen Tan, Lu Wang, Yunfei Xue, Peng Zhang, Tangqing Cao, Xingwang Cheng. High-entropy alloy particle reinforced Al-based amorphous alloy composite with ultrahigh strength prepared by spark plasma sintering // *Materials & Design*. – 2016. – V. 109. – P. – 219-226. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2016.07.086>.
126. Yunzi Liu, Jian Chen, Zhao Li, Xianhui Wang, Xinhui Fan, Jiangnan Liu. Formation of transition layer and its effect on mechanical properties of AlCoCrFeNi high-entropy alloy/Al composites // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2019. – V. 780. – P. – 558-564. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.11.364>.
127. Zhanwei Yuan, Wenbin Tian, Fuguo Li, Qinqin Fu, Yongbiao Hu, Xingang Wang. Microstructure and properties of high-entropy alloy reinforced aluminum matrix composites by spark plasma sintering // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2019. – V. 806. – P. – 901-908. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.07.185>.
128. Sung Chan Yoo, Dongju Lee, Seong Woo Ryu, Byungchul Kang, Ho Jin Ryu, Soon Hyung Hong. Recent progress in low-dimensional nanomaterials filled multifunctional metal matrix nanocomposites // *Progress in Materials Science*. – 2023. – V. 132. – P. – 101034. <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2022.101034>.
129. Pinhui Lv, Richu Wang, Chaoqun Peng, Zhiyong Cai. Microstructural evolution and mechanical properties of 2195 Al-Li alloy processed by rapid solidification and thermo-

mechanical processing // Journal of Alloys and Compounds. – 2023. – V. 948. – P. – 169794.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2023.169794>.

130. A. Sanaty-Zadeh. 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. – V. 531. – P. – 112-118.
<https://doi.org/10.1016/j.msea.2011.10.043>.

131. Z. Zhang, D.L. Chen. Consideration of Orowan strengthening effect in particulate-reinforced metal matrix nanocomposites: A model for predicting their yield strength // Scripta Materialia. – 2006. – V. 54, – Issue 7, – P. – 1321-1326.
<https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2005.12.017>.

132. Z. Zhang, D.L. Chen. Contribution of Orowan strengthening effect in particulate-reinforced metal matrix nanocomposites // Materials Science and Engineering: A. – 2008. – V. 483-484. – P. – 148-152. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2006.10.184>.

133. F.C. Campbell. Elements of Metallurgy and Engineering Alloys // ASM International, 2008.

134. K.G. Thirugnanasambantham, T. Sankaramoorthy, A.S. Anantha Kishan, M. Vaysakh, S.Y. Nadish, Siddhanth Madhavan. A inclusive review: Strengthening mechanisms of carbon nanotube reinforced aluminium (CNT/Al) composites – Part 2 // Materials Today: Proceedings. – 2022. – V. 60, – Part 3, – P. – 1379-1384.
<https://doi.org/10.1016/j.matpr.2021.10.285>.

135. Cadek J. Creep in metallic materials // Materials science monographs. – 1988. – V. 48, – P – 372.

136. R.E. Smallman, A.H.W. Ngan. Chapter 13 - Precipitation Hardening // Modern Physical Metallurgy (Eighth Edition). – 2014. P. – 499-527. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-098204-5.00013-4>.

137. Richard A. Karnesky, Liang Meng, David C. Dunand. Strengthening mechanisms in aluminum containing coherent Al₃Sc precipitates and incoherent Al₂O₃ dispersoids // Acta Materialia. – 2007. – V. 55, – Issue 4, – P. – 1299-1308.
<https://doi.org/10.1016/j.actamat.2006.10.004>.

138. D.A. Ivanov, S.D. Shlyapin, G. E. Valiano. Studies on the Fracture Mechanism for an Al-Al₄C₃-Al₂O₃ Aluminum-Matrix Dispersion-Hardened Composite with a Layered Structure under Static and Impact Loading // Russian Journal of Non-Ferrous Metals. – 2021. – V. 62, – P. – 349-356. <https://doi.org/10.3103/S1067821221030093>.

139. 4 - Strengthening of metal alloys // Introduction to Aerospace Materials. – 2012, – P. 57-90. <https://doi.org/10.1533/9780857095152.57>.

140. B. Chen, Z. Li, J. Shen, S. Li, L. Jia, J. Umeda, K. Kondoh, J.S. Li. Mechanical properties and strain hardening behavior of aluminum matrix composites reinforced with few-walled carbon nanotubes // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2020. – V. 826, – P. – 154075. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.154075>.
141. Íris Carneiro, José Valdemar Fernandes, Sónia Simões. Strengthening Mechanisms of Aluminum Matrix Nanocomposites Reinforced with CNTs Produced by Powder Metallurgy // *Metals*. – 2021. – V. 11, – Issue 11, – P. – 1711. <https://doi.org/10.3390/met11111711>.
142. Atul H. Chokshi. Grain Boundary Processes in Strengthening, Weakening, and Superplasticity // *Advanced Engineering Materials*. – 2020. – V. 22, – P. – 1900748. <https://doi.org/10.1002/adem.201900748>.
143. J. Hu, Y. N. Shi, X. Sauvage, G. Sha, K. Lu. Grain boundary stability governs hardening and softening in extremely fine nanograined metals // *Science*. – 2017. – V. – 355, – Issue 6331. – P. 1292-1296. <https://doi.org/10.1126/science.aal5166>.
144. A. Hasnaoui, H. Van Swygenhoven, P. M. Derlet. On non-equilibrium grain boundaries and their effect on thermal and mechanical behaviour: A molecular dynamics computer simulation // *Acta Materialia*. – 2002. – V. 50, – P. – 3927-3939. [https://doi.org/10.1016/S1359-6454\(02\)00195-7](https://doi.org/10.1016/S1359-6454(02)00195-7).
145. S. Corthay, M.K. Kutzhaynov, A.M. Kovalskii, A.S. Konopatskii, D.G. Kvashnin, E. M. Prikhodko, P.B. Sorokin, D.V. Shtansky, A.T. Matveev. Obtaining Heterogeneous Al/BN Nanoparticles in Microwave Plasma // *Technical Physics Letters*. – 2020. – V. 46. – № 5, – P. – 486-488. <https://doi.org/10.1134/S1063785020050247>.
146. J.W. Lee, M.G. Kang, B.-S. Kim, B.H. Hong, D. Whang, S.W. Hwang, Single crystalline aluminum nanowires with ideal resistivity // *Scripta Materialia*. – 2010. – V. 63, – Issue 10, – P. – 1009-1012. <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2010.07.026>.
147. Chong Chen, Bo Liu, Shuhan Lan, Xiaodong Gou, Jinghui Hu, Fei Xiao, Taixin Liang. Study on exothermic effect of surface modified porous aluminum // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. – 2023. – V. 671. – P. – 131649. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2023.131649>.
148. Tuguhiko TAGO, Noriyuki KATAOKA, Hiromi TANAKA, Kentaro KINOSHITA, Satoru KISHIDA. XPS study from a clean surface of Al₂O₃ single crystals // *Procedia Engineering*. – 2017. – V. 216. – P. – 175-181. <https://doi.org/10.1016/j.proeng.2018.02.081>.
149. Libor Kovarik, Mark Bowden, János Szanyi. High temperature transition aluminas in δ -Al₂O₃/ θ -Al₂O₃ stability range: Review // *Journal of Catalysis*. – 2021. – V. 393. – P. – 357-368. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2020.10.009>.

150. Dingding Zhu, Xinli Wang, Peng Jia, Canying Cai, Jianyu Huang, Guangwen Zhou. One-dimensional γ -Al₂O₃ growth from the oxidation of NiAl // Corrosion Science. – 2023. – V. 216. – P. – 111069. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2023.111069>.
151. H.J. van Beek, E.J. Mittemeijer. Amorphous and crystalline oxides on aluminium // Thin Solid Films. – 1984. – V. 122, – Issue 2, – P. – 131-151. [https://doi.org/10.1016/0040-6090\(84\)90004-X](https://doi.org/10.1016/0040-6090(84)90004-X).
152. Michael Veith, Juseok Lee, Marina Martinez Miró, C. Kaan Akkan, Cécile Duflouxb, O. Cenk Aktasb. Bi-phasic nanostructures for functional applications // Chemical Society Reviews. – 2012. – V. 41, – Issue 15, – P. – 5117-5130. <https://doi.org/10.1039/C2CS15345A>.
153. Libor Kovarik, Mark Bowden, Amity Andersen, Nicholas R. Jaegers, Nancy Washton, János Szanyi. Quantification of High-Temperature Transition Al₂O₃ and Their Phase Transformations // Angewandte Chemie International Edition. – 2020. – V. 59, – Issue 48, – P. – 21249-21784. <https://doi.org/10.1002/anie.202009520>.
154. Leo Brewer, Alan W. Searcy. The gaseous species of the Al-Al₂O₃ system // Journal of the American Chemical Society. – 1951. – V. 73, – Issue 11, – P. – 5308-5314. <https://doi.org/10.1021/ja01155a090>.
155. R. D. Srivastava, Milton Farber. Thermodynamic properties of group 3 oxides // Chemical Reviews. – 1978. – V. 78, – Issue 6, – P. – 627-638. <https://doi.org/10.1021/cr60316a002>.
156. Michael Hoch, Herrick L. Johnston. Formation, Stability and Crystal Structure of the Solid Aluminum Suboxides: Al₂O and AlO¹ // Journal of the American Chemical Society. – 1954. – V. 76, – Issue 9, – P. – 2560–2561. <https://doi.org/10.1021/ja01638a076>.
157. Ashish Rai, Donggeun Lee, Kihong Park, Michael R. Zachariah. Importance of Phase Change of Aluminum in Oxidation of Aluminum Nanoparticles // The Journal of Physical Chemistry B. – 2004. – V. 108, – Issue 39, – P. – 14793–14795. <https://doi.org/10.1021/jp0373402>.
158. Edward L. Dreizin, Mirko Schoenitz. Correlating ignition mechanisms of aluminum-based reactive materials with thermoanalytical measurements // Progress in Energy and Combustion Science. – 2015. – V. 50. – P. – 81-105. <https://doi.org/10.1016/j.peccs.2015.06.001>.
159. Е.И. Гиваргизов, А.А. Чернов. Кристаллография. 1973. – Т. 18, – № 1. – С. – 147.
160. V. G. Dubrovskii, N. V. Sibirev, G. E. Cirilin. Kinetic model of the growth of nanodimensional whiskers by the vapor-liquid-crystal mechanism // Technical Physics Letters. – 2004. – V. 30. – P. – 682-686. <https://doi.org/10.1134/1.1792313>.
161. С.А. Аммер, В.С. Постников. Нитевидные кристаллы. Воронежский политехнический институт. Воронеж. – 1974. – 284 С. УДК 536.421.4+536.421.1.

162. Yaohui Lu, Xing Zhang, Penglin Xiang, Dawei Dong. Analysis of thermal temperature fields and thermal stress under steady temperature field of diesel engine piston // Applied Thermal Engineering. – 2017. – V. 113. – P. – 796-812. <https://doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2016.11.070>.

163. Dinesh Kumar Koli, Geeta Agnihotri, Rajesh Purohit. Advanced Aluminium Matrix Composites: The Critical Need of Automotive and Aerospace Engineering Fields // Materials Today: Proceedings. – 2015. – V. 2, – Issue 4-5, – P. – 3032-3041. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2015.07.290>.

164. Patrick T Summers, Yanyun Chen, Christian M Rippe, Ben Allen, Adrian P Mouritz, Scott W Case. Brian Y Lattimer. Overview of aluminum alloy mechanical properties during and after fires // Fire Science Reviews. – 2015. – V. 2, – № 3, – P. – 1-36. <https://doi.org/10.1186/s40038-015-0007-5>.

165. T.B. Hilditch, T. de Souza, P.D. Hodgso. 2 - Properties and automotive applications of advanced high-strength steels (AHSS) // Welding and Joining of Advanced High Strength Steels (AHSS). – 2015. – P. – 9-28. <https://doi.org/10.1016/B978-0-85709-436-0.00002-3>.

166. Jingwei Zhao, Zhengyi Jiang. Thermomechanical processing of advanced high strength steels // Progress in Materials Science. – 2018. – V. 94, – P. – 174-242. <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2018.01.006>.

167. Peter Krizik, Martin Balog, Stefan Nagy. Small punch testing of heat resistant ultrafine-grained Al composites stabilized by nano-metric Al₂O₃ (HITEMAL©) in a broad temperature range // Journal of Alloys and Compounds. – 2021. – V. 887, – P. – 161332. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.161332>.

168. Konstantin L. Firestein, Alexander E. Steinman, Igor S. Golovin, Joan Cifre, Ekaterina A. Obratsova, Andrei T. Matveev, Andrey M. Kovalskii, Oleg I. Lebedev, Dmitry V. Shtansky, Dmitri Golberg. Fabrication, characterization, and mechanical properties of spark plasma sintered Al–BN nanoparticle composites // Materials Science and Engineering: A. – 2015. – V. 642, – P. – 104-112. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2015.06.059>.

169. S. Yu, W. Li, Z. He. Study on tensile strengths of Al₂O₃ short fiber reinforced Zn–Al alloy composites at elevated temperatures // Journal of Alloys and Compounds. – 2007. – V. 431, – Issue 1-2, – P. – L8-L11. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2006.05.094>.

170. M.K. Kutzhanov, A.T. Matveev, D.G. Kvashnin, S. Corthay, F.N. Jalolov, A. G. Kvashnin, A.S. Konopatsky, D.V. Leybo, A.V. Bondarev, N.A. Arkhipova, D. V. Shtansky. Al/SiC composites with enhanced thermomechanical properties obtained from microwave plasma-treated nanopowders // Materials Science and Engineering: A. – 2021. – V. 824, – P. – 141817. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2021.141817>.

171. S. Corthay, M.K. Kutzhanov, A.M. Kovalskii, A.S. Konopatskii, D.G. Kвашnin, E. M. Prikhodko, P.B. Sorokin, D.V. Shtansky, A.T. Matveev. Obtaining Heterogeneous Al/BN Nanoparticles in Microwave Plasma // *Technical Physics Letters*. – 2020. – V. 46. – № 5, – P. – 486-488. <https://doi.org/10.1134/S1063785020050247>.
172. R. Casati, A. Fabrizi, A. Tuissi, K. Xia, M. Vedani. ECAP consolidation of Al matrix composites reinforced with in-situ γ -Al₂O₃ nanoparticles. *Materials Science and Engineering: A*. – 2015. – V. 648, – P. – 113-122. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2015.09.025>.
173. Amir Sajad Esmaeily, Shaun Millsa, J. M. D. Coey. Exceptional room-temperature plasticity in amorphous alumina nanotubes fabricated by magnetic hard anodization // *Nanoscale*. – 2017. – V. 9, – P. – 5205-5211. <https://doi.org/10.1039/C7NR00095B>.
174. R. Muraliraja, R. Arunachalam, I. Al-Fori, M. Al-Maharbi, S. Piya. Development of alumina reinforced aluminum metal matrix composite with enhanced compressive strength through squeeze casting process // *Journal of Materials: Design and Applications*. – 2018. – V. 233, – Issue 3, – P. – 307-314. <https://doi.org/10.1177/1464420718809516>.
175. Liping Xue, Zhaofeng Chen, Jiahao Liao, Qiqiao Xiao, Yuanhao Li. Compressive strength and damage mechanisms of 3D needle-punched C_f/SiC-Al composites // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2021. – V. 853, – P. – 156934. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.156934>.
176. Magzhan K. Kutzhanov, Andrei T. Matveev, Andrey V. Bondarev, Tomas Polcar, Jan Duchoň, Dmitry V. Shtansky. Al-based composites reinforced with ceramic particles formed by in situ reactions between Al and amorphous SiN_xO_y, // *Materials Science and Engineering: A*. – 2022. – V. 842, – P. – 143105. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2022.143105>.
177. Saheb Nouari, Khan Muhammad Shahzeb. Compressive strength and thermal properties of spark plasma sintered Al-Al₂O₃ nanocomposites // *Science of Sintering*. – 2018. – V. 50, – Issue 1, – P. – 1-14. <https://doi.org/10.2298/SOS1801001S>.
178. Frank Czerwinski, Wojciech Kasprzak, Dimitry Sediako, Darius Emadi. High-Temperature Aluminum Alloys for Automotive Powertrains // *Advanced Materials & Processes*. – 2016. – V. 174, – P. – 16-20. <https://doi.org/10.31399/asm.amp.2016-03.p016>.
179. Liang Yin, Zhao-peng Ni, Ji-yang Liu, Feng Fan, Xu-dong Zhi, Ji-hong Ye, Yan-chong Pan, Yu-hang Guo. High-temperature mechanical properties of constructional 6082-T6 aluminum alloy extrusion // *Structures*. – 2023. – V. 48, – P. – 1244-1258. <https://doi.org/10.1016/j.istruc.2023.01.043>.
180. Rui-Fen Guo, Ping Shen, Shi-Xin Li, Alateng Shaga, Qi-Chuan Jiang. High compressive strength in nacre-inspired Al-7Si-5Cu/Al₂O₃-ZrO₂ composites at room and elevated temperatures by regulating interfacial reaction // *Ceramics International*. – 2017. – V. 43, – Issue 9, – P. – 7369-7373. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2017.02.133>.

181. L. Yang, Z.L. Chao, Z.H. Zhao, L.T. Jiang, G.Q. Chen, G.H. Wu, H. Tong. The flow behavior and constitutive equation of (Al₃Ti+Al₂O₃)/2024Al composites during hot compression // *Journal of Physics: Conference Series*. – 2023. – V. 2478, – P. – 042003. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/2478/4/042003>.
182. M. Kouzeli, D.C. Dunand. Effect of reinforcement connectivity on the elasto-plastic behavior of aluminum composites containing sub-micron alumina particles // *Acta Materialia*. – 2003. – V. 51, – Issue 20, – P. – 6105-6121. [https://doi.org/10.1016/S1359-6454\(03\)00431-2](https://doi.org/10.1016/S1359-6454(03)00431-2).
183. C. Poletti, M. Balog, F. Simancik, H.P. Degischer. High-temperature strength of compacted sub-micrometer aluminium powder // *Acta Materialia*. – 2010. – V. 58, – Issue 10, – P. – 3781-3789. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2010.03.021>.
184. G. Abouelmagd. Hot deformation and wear resistance of P/M aluminium metal matrix composites. *Journal of Materials Processing Technology*. – 2004. – V. 155-156, – P. – 1395-1401. <https://doi.org/10.1016/j.jmatprotec.2004.04.223>.
185. M.K. Kutzhanov, A.T. Matveev, D.G. Kvashnin, S. Corthay, F.N. Jalolov, A.G. Kvashnin, A.S. Konopatsky, D.V. Leybo, A.V. Bondarev, N.A. Arkhipova, D.V. Shtansky. Al/SiC composites with enhanced thermomechanical properties obtained from microwave plasma-treated nanopowders // *Materials Science and Engineering: A*. – 2021. – V. 824, – P. – 141817. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2021.141817>.
186. M.K. Kutzhanov, A.T. Matveev, U.U. Narzulloev, Konstantin A. Kuptsov, Alexander N. Sheveyko, D.V. Shtansky. Microwave plasma-produced Al/Al₂O₃ microparticles as precursors for high-temperature high-strength composites // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2024. – V. 972, – P. – 172879. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2023.172879>.
187. M.K. Kutzhanov, A.T. Matveev, A.V. Bondarev, I.V. Schetinina, D.V. Shtansky. Structural synergy of nanoAl₂O₃/nanoAl composites with high thermomechanical properties and ductility // *Metals*. – 2023. – V. 13, – Issue 10, – P. – 1696. <https://doi.org/10.3390/met13101696>.
188. Magzhan K. Kutzhanov, Andrei T. Matveev, Andrey V. Bondarev, Tomas Polcar, Jan Duchoň, Dmitry V. Shtansky. Al-based composites reinforced with ceramic particles formed by in situ reactions between Al and amorphous SiN_xO_y // *Materials Science and Engineering: A*. – 2022. – V. 842, – P. – 143105. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2022.143105>.
189. Ghasem Azimi-Roeeen, Seyed Farshid Kashani-Bozorg, Martin Nosko, Štefan Nagy, Igor Matko. Formation of Al/(Al₁₃Fe₄ + Al₂O₃) nano-composites via mechanical alloying and friction stir processing // *Journal of Materials Engineering and Performance*. – 2018. – V. 27, – P. – 471-482. <https://doi.org/10.1007/s11665-018-3170-8>.

190. Ali Maleki, Masoud Panjepour, Behzad Niroumand, Mahmood Meratian. Mechanism of zinc oxide–aluminum aluminothermic reaction // *Journal of Materials Science*. – 2010. – V. 45, – P. – 5574-5580. <https://doi.org/10.1007/s10853-010-4619-9>.
191. K. Fuda, K. Suda, T. Matsunaga, Oxidation of Cr(III) to Cr(VI) species during the thermal decomposition process of Zn/Cr-layered double hydroxide carbonate, *Chem. Lett.* 22(9) (1993) 1479–1482, <https://doi.org/10.1246/cl.1993.1479>.
192. Barbara Ljubec Božiček, Jitka Hreščak, Monika Kušter, Janez Kovač, Iztok Naglič, Boštjan Markoli, Barbara Šetina Batič, Martin Šala, Sandra Drev, Živa Marinko, Miran Čeh, Belisa Alcantara Marinho. Unveiling the potential of (CoFeNiMnCr)₃O₄ high-entropy oxide synthesized from CoFeNiMnCr high-entropy alloy for efficient oxygen-evolution reaction // *Journal of Materials Science*. – 2024. – V. 59, – P. – 9189-9207. <https://doi.org/10.1007/s10853-024-09710-5>.
193. K. Liu, X. Cao, X.-G. Chen. Precipitation of iron-rich intermetallic phases in Al-4.6Cu-0.5Fe-0.5Mn cast alloy // *Journal of Materials Science*. – 2012. – V. 47, – P. – 4290-4298. <https://doi.org/10.1007/s10853-012-6279-4>.
194. Yu-Ning Zan, Yang-Tao Zhou, Xiao-Nan Li, Guo-Nan Ma, Zhen-Yu Liu, Quan-Zhao Wang, Dong Wang, Bo-Lv Xiao, Zong-Yi Ma. Enhancing High-temperature strength and thermal stability of Al₂O₃/Al composites by high-temperature pre-treatment of ultrafine Al powders // *Acta Metallurgica Sinica (English Letters)*. – 2020. – V. 33, – P. – 913-921. <https://doi.org/10.1007/s40195-020-01038-8>.
195. Xizhou Kai, Shuoming Huang, Lin Wu, Ran Tao, Yanjie Peng, Zemin Mao, Fei Chen, Guirong Li, Gang Chen, Yutao Zhao. High strength and high creep resistant ZrB₂/Al nanocomposites fabricated by ultrasonic-chemical in-situ reaction // *Journal of Materials Science & Technology*. – 2019. – V. 35, – Issue 9, – P. – 2107-2114. <https://doi.org/10.1016/j.jmst.2019.04.020>.
196. Gang Han, Weizheng Zhang, Guohua Zhang, Zengjian Feng, Yanjun Wang. High-temperature mechanical properties and fracture mechanisms of Al-Si piston alloy reinforced with in situ TiB₂ particles // *Materials Science and Engineering: A*. – 2015. – V. 633, – P. – 161-168. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2015.03.021>.
197. Tong Gao, Yihan Bian, Zengqiang Li, Qingfei Xu, Huabing Yang, Kai Zhao, Xiangfa Liu. Synthesis of a (ZrAl₃+AlN)/Al composite and the influence of particles content and element Cu on the microstructure and mechanical properties // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2019. – V. 791, – P. – 730-738. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.03.416>.
198. Adnan Ahmed, Andrew J. Neely, Krishna Shankar. Experimental comparison of the effects of nanometric and micrometric particulates on the tensile properties and fracture behavior

of Al composites at room and elevated temperatures // Metallurgical and Materials Transactions A. – 2011. – V. 42, – P. – 795-815. <https://doi.org/10.1007/s11661-010-0505-y>.

199. N. Sivashanmugam, K.L. Harikrishna. Effect of SiC addition in fabrication of Al/SiC metal matrix composite by stir casting // Materials Today: Proceedings. – 2024. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2024.03.006>.

200. S. Sathiyaraj, A. Senthilkumar, P. Muhammed Ameen, R. Sundar, V. Saseendran, Experimental investigations on mechanical properties of Al-B₄C metal matrix composites // Materials Today: Proceedings. – 2021. – V. 45, – P. – 6372-6376. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.11.017>.

201. Martin Balog, Peter Krizik, Jiri Dvorak, Oto Bajana, Jozef Krajcovic, Marian Drienovsky. Industrially fabricated in-situ Al-AlN metal matrix composites (part B): The mechanical, creep, and thermal properties // Journal of Alloys and Compounds. – 2022. – V. 909, – P. – 164720. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2022.164720>.

202. Shakti Corthay, Magzhan K. Kutzhanov, Andrei T. Matveev, Andrey V. Bondarev, Denis V. Leybo, Dmitry V. Shtansky. Nanopowder derived Al/h-BN composites with high strength and ductility // Journal of Alloys and Compounds. – 2022. – V. 912, – P. – 165199. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2022.165199>.

203. Shakti Corthay, Konstantin L. Firestein, Dmitry G. Kvashnin, Magzhan K. Kutzhanov, Andrei T. Matveev, Andrey M. Kovalskii, Denis V. Leybo, Dmitri V. Golberg, Dmitry V. Shtansky. Elevated-temperature high-strength h-BN-doped Al2014 and Al7075 composites: Experimental and theoretical insights // Materials Science and Engineering: A. – 2021. – V. 809, – P. – 140969. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2021.140969>.

204. Muhammad Yasir Khalid, Rehan Umer, Kamran Ahmed Khan. Review of recent trends and developments in aluminium 7075 alloy and its metal matrix composites (MMCs) for aircraft applications // Results in Engineering. – 2023. – V. 20, – P. – 101372. <https://doi.org/10.1016/j.rineng.2023.101372>.

ПРИЛОЖЕНИЕ А_ТЕХНОЛОГИЧЕСКАЯ ИНСТРУКЦИЯ

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
Федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования
Национальный исследовательский технологический университет «МИСИС»

Общество с ограниченной ответственностью
«НАУЧНО-ПРОИЗВОДСТВЕННОЕ ОБЪЕДИНЕНИЕ «МЕТАЛЛ»

УТВЕРЖДАЮ
Проректор НИТУ МИСИС
по науке и инновациям


М.Р. Филонов
2024 г.



УТВЕРЖДАЮ
Заместитель генерального директора
ООО «НПО «МЕТАЛЛ»


А.Е. Кудряшов
2024 г.



ТЕХНОЛОГИЧЕСКАЯ ИНСТРУКЦИЯ

на процесс получения заготовок для композиционных поршневых колец
на основе алюминия, упрочненных наночастицами
высокоэнтропийных оксидов

ТИ 63-11301236-2024

ПРИЛОЖЕНИЕ Б_АКТ ИСПЫТАНИЙ

АКТ

испытаний механической прочности днища поршня и поршневых колец двигателя внутреннего сгорания на предел прочности при растяжении и сжатии

15.02.2025 г.

Настоящий Акт составлен о том, что согласно «Акту передачи образцов днищ поршней и поршневых колец для испытаний на предел прочности при растяжении и сжатии» от 18 сентября 2024 года в ООО «Фопро-М» были проведены испытания механических свойств 8 (восьми) образцов с номерами: ВЭО-3, ВЭО-5 при комнатной температуре и 500 °С.

Место и время проведения испытаний: ООО «Фопро-М» в период с 12.02.2025 года и 15.02.2025 года.

Испытываемый объект: образцы днища поршней и поршневых колец двигателей внутреннего сгорания (ДВС) на основе алюминия, упрочненного высокоэнтропийными оксидами, полученные в Научно-исследовательском центре «Неорганические наноматериалы» НИТУ МИСИС в рамках диссертационной работы Нарзуллоева Умеджона Умаралиевича в ходе выполнения государственного задания № FSME-2023-0004. Образцы днища поршней и поршневых колец ДВС диаметром 30 мм были получены по технологии порошковой металлургии с использованием высокоэнергетического шарового размола, с последующей консолидацией на установке искрового плазменного спекания.

Цель испытаний: определение предела прочности образцов при растяжении и сжатии при комнатной температуре и при 500 °С.

Применяемое оборудование и условия испытаний: Испытания предела прочности проводились в соответствии с ГОСТ 56656-2015 на аттестованном оборудовании с использованием контрольно-измерительных средств, обеспечивающих условия испытаний и точность измерений, требуемых ГОСТом. Для проведения испытаний, были вырезаны образцы методом электроэрозионной резки, форма и размер которых показан на рисунке 1.

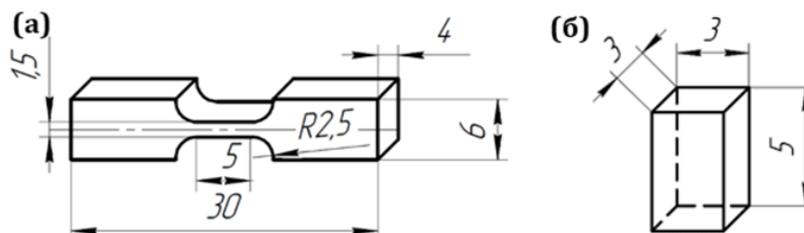


Рисунок 1 – Схема образцов для проведения испытаний на растяжение (а) и на сжатие (б)

Испытания на одноосное сжатие проводились на образцах ВЭО-5 при комнатной температуре и при 500 °С (по два образца при каждой температуре), испытания на растяжение проводились на образцах ВЭО-3 при комнатной температуре и 500 °С (по два образца при каждой температуре); испытания проводились на универсальной испытательной машине AllroundLine Z250 SNS. Скорость деформации при растяжении и сжатии составляла $8,3 \times 10^{-5}$ и $1,16 \times 10^{-5}$ м/с, соответственно. Результаты испытаний представлены в таблице 1.

Таблица 1. Результаты испытаний образцов на растяжение и сжатие.

№ образца	Предел прочности на растяжение, МПа			
	25 °С		500 °С	
ВЭО-3	Измерение 1	Измерение 2	Измерение 1	Измерение 2
	424	430	251	257
№ образца	Предел прочности на сжатие, МПа			
	25 °С		500 °С	
ВЭО-5	Измерение 1	Измерение 2	Измерение 1	Измерение 2
	661	668	503	498

Заключение: Результаты испытаний показали, что испытанные образцы обладают более высокими значениями прочности на растяжение и на сжатие при комнатной температуре и при 500 °С, чем сплав AlSi18CuMgNi, используемый для изготовления днищ поршней и поршневых колец ДВС. Это позволяет рекомендовать материал ВЭО-5 для изготовления днищ поршней и поршневых колец двигателей внутреннего сгорания.

Должность:

Директор ООО «Фопро-М» _____ Гордиенко Александр Владимирович



ПРИЛОЖЕНИЕ В_НОУ-ХАУ



СВИДЕТЕЛЬСТВО О РЕГИСТРАЦИИ НОУ-ХАУ

На основании «Положения о правовой охране секретов производства (ноу-хау) НИТУ МИСИС, утвержденного ректором «15» декабря 2015 г., проведена регистрация секрета производства (ноу-хау), созданного в ходе выполнения Соглашения № 22-29-01103 от 15.12.2021 г.:

Способ получения нановискеров алюминатов на частицах алюминия

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

Авторы: **Матвеев Андрей Трофимович,
Штанский Дмитрий Владимирович,
Нарзуллоев Умеджон Умаралиевич**

Зарегистрировано в Депозитарии ноу-хау НИТУ МИСИС
№ 24-774-2023 ОИС от «17» ноября 2023г



Проректор по науке и инновациям

 /М.Р. Филонов/



МИСИС
УНИВЕРСИТЕТ
НАУКИ И ТЕХНОЛОГИЙ

СВИДЕТЕЛЬСТВО О РЕГИСТРАЦИИ НОУ-ХАУ

На основании «Положения о правовой охране секретов производства (ноу-хау) НИТУ МИСИС, утвержденного ректором «15» декабря 2015 г., проведена регистрация секрета производства (ноу-хау), созданного в ходе выполнения Государственного задания FSME-2023-0004 от 18.01.2023:

Способ получения наночастиц высокоэнтропийных оксидов (CrMnFeCoNi)₃O₄

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

Авторы: **Барилюк Данил Валерьевич,
Нарзуллоев Умеджон Умаралиевич,
Коккина Ксения Андреевна,
Матвеев Андрей Трофимович,
Штанский Дмитрий Владимирович**

Зарегистрировано в Депозитарии ноу-хау НИТУ МИСИС
№ 13-774-2024 ОИС от “15” октября 2024г



Проректор по науке и инновациям

/М.Р. Филонов/

**ПРИЛОЖЕНИЕ Г_ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ПОЛУЧЕННЫХ РЕЗУЛЬТАТОВ В
РЕАЛЬНОМ СЕКТОРЕ ЭКОНОМИКИ**

**МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ**

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования
«НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ
УНИВЕРСИТЕТ «МИСИС»

УТВЕРЖДАЮ

Проректор по науке и инновациям



НИТУ МИСИС

М.Р. Филонов

« ____ » _____ 2024 г.

**МЕТОДИКА ГОМОГЕНИЗАЦИИ И МЕХАНОАКТИВАЦИИ ПОРОШКОВ
МЕТОДОМ ВЫСОКОЭНЕРГЕТИЧЕСКОГО ШАРОВОГО РАЗМОЛА**

Разработал _____ У.У. Нарзуллоев

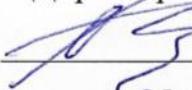
Директор НИЦ

«Неорганические наноматериалы» д.ф.-м.н. _____ Д.В. Штанский

Москва, 2024 год

«Утверждаю»

Директор ООО «Фопро-М»

 А.В. Гордиенко

«25» сентября 2024 г.

АКТ

о внедрении результатов диссертационного исследования

Настоящий акт составлен о том, что методика «Гомогенизация и механоактивация порошков методом высокоэнергетического шарового размола», разработанная Нарзуллоевым У.У. в рамках диссертационной работы в ходе выполнения государственного задания (шифр FSME-2023-0004, номер ЕГИСУ НИОКТР № 123012700032-5), внедрена и используется в научно-исследовательской деятельности ООО «Фопро-М».

Использование методики способствует эффективному перемешиванию компонентов и позволяет получать однородные смеси с образованием плотного контакта между частицами порошков. Методика успешно применяется на производстве ООО «Фопро-М» при подготовке порошков для изготовления упорных колец.

Должность:

Директор ООО «Фопро-М»

 Гордиенко Александр Владимирович

