

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

Нарзуллоев Умеджон Умаралиевич

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

Специальность 2.6.5 – Порошковая металлургия и композиционные материалы

Автореферат диссертации
на соискание ученой степени кандидата технических наук

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

Москва, 2025 год

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

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 BЭО.

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.

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 работы

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.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

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

В первом разделе представлен аналитический обзор научно-технической литературы. Первый и второй подраздел литературного обзора посвящен общей информации о КМ на основе Al. Описаны основные физико-механические характеристики, структурные составляющие, преимущества Al-матричных КМ перед традиционными сплавами на основе Al, а также области применения алюмоматричных КМ в автомобильной, авиационной и электронной промышленности.

Третий подраздел литературного обзора посвящен разработке технологии получения КМ на основе Al методами порошковой металлургии (ПМ). Анализ литературного обзора показал, что ПМ является наиболее подходящим методом для изготовления КМ на основе Al и имеет ряд преимуществ перед другими методами изготовления КМ, таких как более низкая температура процесса, низкое энергопотребление, возможность изготовления более сложных деталей, которые невозможно получить другими методами. Метод ПМ позволяет изготавливать КМ с высокой плотностью, низкой пористостью, обеспечивая однородное распределение частиц, что повышает прочность, твердость и износостойкость материала.

В четвертом подразделе литературного обзора были рассмотрены основные виды, преимущества и недостатки упрочняющих частиц, применяемых для изготовления алюмоматричных КМ. Также выявлено, что механические свойства металломатричных КМ в значительной степени зависят от размера частиц, вида упрочняющих добавок, их объемной доли, а также распределения в матрице.

В пятом подразделе аналитического обзора литературы рассмотрены механизмы упрочнения КМ на основе Al и его сплавов. Улучшение механических свойств Al и его сплавов основано на следующих механизмах упрочнения: механизм упрочнения Холла-Петча, механизм упрочнения Орована, дисперсионное упрочнение, дислокационное упрочнение и упрочнение границ зерен.

Согласно проведенному литературному обзору следует отметить, что комбинация ВЭШР, микроволновой плазменной обработки и ИПС позволяет получать 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.

Во втором разделе описаны используемые в диссертационной работе исходные материалы, оборудование и методика экспериментов.

В диссертационной работе использовались сферические субмикронные порошки Al (чистота $\geq 99,8\%$) с диаметром частиц в диапазоне 50-500 нм (ООО «Эквилибриум», Россия) и микронные порошки Al (чистота $\geq 99,7\%$) марки АСД-1 с диаметром частиц в диапазоне 1-20 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.

Проведены серии экспериментов по синтезу оксидных наноструктур на поверхности окисленного Al при его взаимодействии с растворами солей. Для этого был выбран порошок Al (марки АСД-1), окисленный при 600 °C в течение 180 мин (содержание 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. Растворы солей были получены следующим образом: 0,5 г H_3BO_3 , $LiNO_3$ и 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 °C. Затем полученный порошок нагревали в аргоне при температурах 900-1200 °C и выдерживали в течении 60 мин, для получения оксидных наноструктур.

Наночастицы ВЭО $(CrMnFeCoNi)_3O_4$ были получены методом золь-гель. К эквимольной водной смеси солей $Cr(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$, $Mn(NO_3)_3 \cdot 4H_2O$, $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$, $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ и $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ при интенсивном перемешивании добавляли 2 М водный раствор аммиака до значения pH 7. Полученный осадок отфильтровывали под вакуумом и тщательно промывали дистиллированной водой. Затем осадок прокаливали при 630 °C.

Из материала, содержащего субмикронные частицы Al_2O_3 , а также нановискеры $LiAlO_2$ и SiO_2 на поверхности частиц Al, был получен КМ методом ИПС на установке Labox 650 (Sinter Land Inc., Япония) при 630 °C в течении 10 мин и давлении прессования 50 МПа с использованием графитовых матриц. КМ Al- Al_2O_3 был получен в три последовательных этапа: гомогенизация и механоактивация смесей порошков методом ВЭШР с использованием шаровой мельницы E_{max} (Retsch GmbH, Германия) с размольными стаканами из ZrO_2 , обработка смесей порошков в микроволновой плазменной установке и ИПС. КМ Al-ВЭО был получен комбинации ВЭШР и ИПС.

Твердость консолидированных композитов определяли методом Виккерса с помощью цифрового микротвердомера DuraScan 70 (EMCO-TEST Prüfmaschinen GmbH, Австрия). Механические испытания образцов на сжатие и растяжение были исследованы при 25 °С и 500 °С на универсальной испытательной машине AG-X 20 kN (Shimadzu Corp., Япония), оснащенной высокотемпературной печью. Образцы для испытаний были вырезаны на дуговом электроэрозионном станке CHMER GX-320L (Chmer EDM, Тайвань).

Морфология исходных порошков, порошковые смеси после ВЭШР и микроволновой плазменной обработки, а также микроструктура поверхности излома композитов после испытаний на растяжение и сжатие были проанализированы 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). Микроструктуру композитов изучали методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) на приборе Tecnai G2 30 UT (FEI, Нидерланды). Для подготовки тонких фольг для ПЭМ исследований использовалась система пробоподготовки Gatan PIPS II. Фазовый анализ образцов проводился на дифрактометре ДРОН-4 (АО «ИЦ Буревестник», Россия) с использованием излучения $Co\ K\alpha$ с длиной волны 0,1789 нм. Химическое состояние элементов анализировали методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) на приборе VersaProbeIII (ULVAC-PHI), оснащенный источником рентгеновского излучения $Al\ K\alpha$ ($h\nu=1486,6$ 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 $C\ 1s$ к 285,0 эВ.

В третьем разделе представлены результаты образования оксидных наноструктур на поверхности частиц Al в результате взаимодействия поверхностного оксидного слоя с раствором солей и их влияние на механические и трибологические свойства композитов Al- Al_2O_3 , Al- $LiAlO_2$ и Al- SiO_2 , изготовленных методом ИПС.

Окисленный порошок Al нагревали в аргоне при температурах 900-1100 °С. После высокотемпературной обработки при 900 и 1000 °С на поверхности частиц Al наблюдаются наноструктур шириной 50-160 нм и длиной 0,1-1,1 мкм (рисунок 1б, в), также приведены увеличенные РЭМ изображения отдельных участков (рисунок 1д, е), соответственно. При повышении температуры от 900 °С до 1000 °С наноструктуры становятся длиннее, а их диаметр увеличивается (рисунок 1ж). При температуре 1100 °С частицы разрушаются (рисунок 1г). Рентгенограммы образцов Al, $AlOx$ и Al1000 представлены на рисунке 1з. На дифракционной картине исходного порошка видны только пики Al (номер карты ICDD № 03-065-2869). После окисления ($AlOx$) заметен широкий максимум от аморфной фазы в

диапазоне 25-35 2 θ градусов. Небольшие и широкие пики, наблюдаемые примерно при 46 и 67 2 θ градусах, относятся к γ -Al₂O₃ (ICDD № 01-074-4629). При окислении при температуре ≥ 600 °C сначала образуется аморфный оксид алюминия, который затем превращается в γ -Al₂O₃. Образец после высокотемпературной обработки (Al1000) содержит γ -Al₂O₃ (ICDD № 01-074-4629) и хорошо закристаллизованный корунд (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.

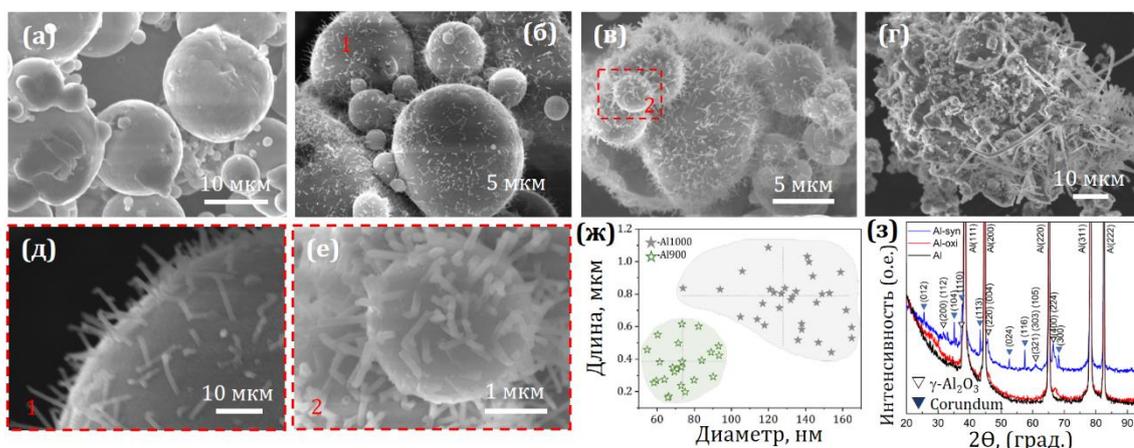


Рисунок 1 – РЭМ изображения образцов Al_{0x1} (а), Al900 (б, д), Al1000 (в, е) и Al1100 (г). Диаграмма распределения наноструктур по длине и диаметру при температурах 900 и 1000 °C (ж). Рентгенограмма образцов исходного Al, Al_{0x1} и Al1000 (з)

Элементные карты ЭДРС показывают, что наноструктуры содержат алюминий, а их внешние оболочки обогащены кислородом (рисунок 2а). Это свидетельствует о формировании наноструктур Al@Al₂O₃ типа ядро-оболочка. Этот вывод подтверждается и результатами ПЭМ анализа (рисунок 2б). Внутри ядра наноструктуры виден полосчатый контраст с характерным расстоянием 0,28 нм, соответствующие плоскостям (111) Al. На краю наноструктуры хорошо видны проекции атомных плоскостей, происходящие от (112) плоскостей орторомбического δ -Al₂O₃ (ICDD № 46-1215) с межплоскостными расстояниями 0,42 нм. Выбранная область для дифракции электронов от нескольких наложенных друг на друга наноструктур показана на рисунке 2в. 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 (ICDD № 46-1215). Для полноты картины следует отметить, что также была идентифицирована тетрагональная фаза δ -Al₂O₃ (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 - Al_2O_3 обсуждаются в недавнем обзоре [7].

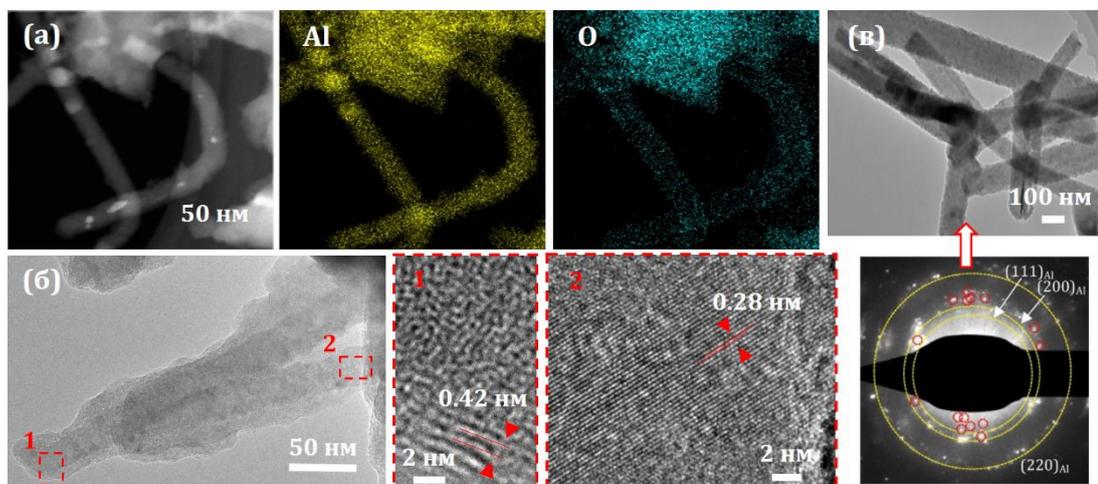


Рисунок 2 – Микроструктура наноструктур $\text{Al@Al}_2\text{O}_3$. РЭМ изображение и соответствующие элементные карты ЭДРС (а). ПЭМ изображения и ПЭМ высокого разрешения (б). ПЭМ изображение и соответствующая электронограмма, показывающая отражения Al , отмеченные желтыми точечными кольцами, и отражения Al_2O_3 , некоторые из которых отмечены красными кружками (в)

Чтобы определить механизм, рост наноструктуры изучали непосредственно *in-situ* в ПЭМ (рисунок 3). Образец AlOx сначала быстро нагревали до $900\text{ }^\circ\text{C}$ ($100\text{ }^\circ\text{C}/\text{мин}$), затем наблюдали структуру материала при 900 , 950 и $1000\text{ }^\circ\text{C}$. Общее время выдержки при высоких температурах составило около 1 ч.

В процессе быстрого нагрева до $900\text{ }^\circ\text{C}$ оксидная оболочка некоторых частиц разрушается, и алюминий выливается/испаряется, оставляя пустую оболочку (рисунок 3а). Получив дифракцию электронов от пустой оболочки, мы смогли подтвердить, что она состоит в основном из кубической фазы γ - Al_2O_3 (рисунок 3б). При температурах 900 и $950\text{ }^\circ\text{C}$ заметных изменений в микроструктуре микрочастиц $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}_{\text{расп}}$ не наблюдалось. При выдержке образца при температуре $1000\text{ }^\circ\text{C}$ на внешней поверхности оболочки γ - Al_2O_3 , окружающей расплав Al , постепенно образуются капельки алюминия размером 30 - 150 нм (рисунок 3в). 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 нанокapли не испаряются, а стабилизируются на поверхности, по-видимому, благодаря тонкой оксидной оболочке. При дальнейшем выдерживании при этой температуре на поверхности микрочастиц $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}_{\text{расп}}$ образуются наноструктуры шириной 85 - 100 нм и длиной до 250 нм (рисунок 3г). Поскольку алюминий находится в расплавленном состоянии, рост наноструктур возможен только за счет образования твердых оксидных стенок, удерживающих расплав. Для этого необходим кислород, который, однако, отсутствуют в

окружающей среде в условиях ПЭМ. Поэтому предполагается, что лимитирующим фактором роста наноструктур $\text{Al@Al}_2\text{O}_3$ является поток промежуточного продукта, субоксида AlO_x , наружу через оболочку Al_2O_3 . Таким образом, этот процесс принципиально отличается от роста наноструктур Al_2O_3 при высокотемпературном окислении NiAl , который контролируется диффузией катионов Al^{3+} наружу и диффузией анионов O^{2-} из атмосферы O_2 внутрь к границе раздела $\text{NiO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ [8]. 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 ($\sim 10^{-5}$ 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 наноматериалов имеют микроструктуру $\text{Al@Al}_2\text{O}_3$ типа ядро-оболочка. В некоторых случаях наночастица Al располагается на конце короткой нанотрубки оксида алюминия (рисунок 3в (вставка)). Это свидетельствует о диффузии жидкого алюминия внутрь оксидной нанотрубки по направлению к ее вершине.

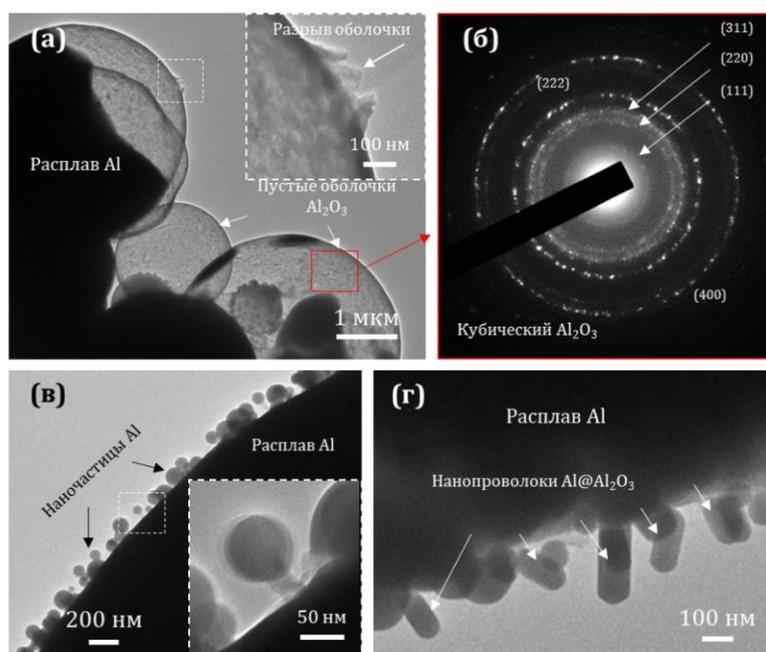


Рисунок 3 – Эволюция микроструктуры и рост наноструктур на поверхности окисленных частиц Al при нагреве *in-situ* в ПЭМ. Пустые и неполностью заполненные сферы Al_2O_3 с расплавом алюминия вследствие его утечки и испарения (а). Повреждение оксидной оболочки (вставка в (а)). Электронограмма, полученная с пустой оболочки Al_2O_3 (б). Формирование наночастиц Al (в) и наноструктур $\text{Al@Al}_2\text{O}_3$ (г)

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 [9]. Мы также не наблюдали холмообразных микроструктурных особенностей на поверхности алюминия, обычно наблюдаемых при возникновении напряжений [9, 10], которые служат центрами зарождения для роста наноструктур (рисунок 1г). Впервые стехиометрические наноструктуры Al/Al₂O₃ были синтезированы методом «пар-жидкость-твердое тело» (ПЖТ) [11]. 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 наноструктуры.

Поэтому мы предполагаем, что в наших экспериментах наноструктуры Al@δ-Al₂O₃ при 900 и 1000 °С растут «снизу-вверх»: 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-Al₂O₃, которая требует меньшей термической активации по сравнению с высокотемпературным полиморфом θ-Al₂O₃, обычно образующимся при температуре выше 800 °С (чуть выше диапазона стабильности γ-Al₂O₃), поэтому значительная доля δ-Al₂O₃ может оставаться стабильной даже после длительного воздействия высоких температур [12]. 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 Al₂O₃/Al и диффундируют к внешней поверхности из объема. Сообщалось о различных газообразных модификациях оксида алюминия: Al₂O, Al₄O₃, AlO, Al₂O₂, Al₈O₉, Al₃O₄, Al₄O₆ и AlO₂ [12-14]. Хотя существование всех этих фаз в виде стабильных соединений не было строго доказано, существование Al₂O и AlO в виде газообразных оксидов описано в работе [14]. Al₂O образуется при нагревании Al₂O₃ с Al или другим восстанавливающим металлом, а AlO является одним из основных промежуточных соединений Al при испарении Al₂O₃ [13]. В нашем случае при нагревании окисленной частицы Al может образоваться Al₂O в результате следующей реакции:



(l, s и v обозначают жидкость, твердое тело и пар, соответственно), которая происходит между алюминием и Al₂O₃ при температуре выше 1050 °С [15]. Ниже этой температуры реакция (1) идет в обратном направлении, и Al₂O разлагается на алюминий и оксид алюминия. В наших экспериментах интенсивное образование наноструктур

наблюдалось при температурах 900 и 1000 °С. Известно, что рост наноструктур зависит от термодинамических условий, включая температуру, давление и время [11]. 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, увеличение объема Al при его плавлении (~12 об. %) приводит к значительному повышению внутреннего давления внутри частицы ядро-оболочка $\text{Al}@\text{Al}_2\text{O}_3$ [16]. Это может привести к стабилизации фазы Al_2O при более низкой температуре. Молекулы Al_2O диффундируют из зоны реакции к внешней поверхности через дефекты в оксидном слое, где давление низкое, и Al_2O теряет стабильность и распадается на Al и Al_2O_3 , что приводит к образованию наноструктур $\text{Al}@\text{Al}_2\text{O}_3$. Согласно уравнению (1), объемное соотношение $\text{Al}/\text{Al}_2\text{O}_3$ составляет 1,6 (при объемной плотности Al 2,7 г/см³ и Al_2O_3 4,0 г/см³). Распределение Al и O по сечению наноструктуры позволяет приблизительно оценить диаметр наноструктуры в 110 нм и толщину оксидной оболочки в 22 нм, что соответствует объемному соотношению $V_{\text{Al}}/V_{\text{Al}_2\text{O}_3} = 1.77$, которое хорошо коррелирует с соотношением, предсказанным по формуле (1).

Направленный рост в виде наноструктур можно объяснить радиальным потоком Al_2O под действием градиента давления (рисунок 4). Такой процесс роста наноструктур можно назвать «промежуточным диффузионно-контролируемым ростом Al_2O под действием давления», и он предложен впервые. Рост наноструктур $\text{Al}@\text{Al}_2\text{O}_3$ со структурой ядро-оболочка происходит при температуре ниже нижнего предела стабильности фазы Al_2O . Это означает, что повышение температуры обработки выше определенного предела будет препятствовать росту наноструктур, что и наблюдается при температуре 1100 °С (рисунок 1г).

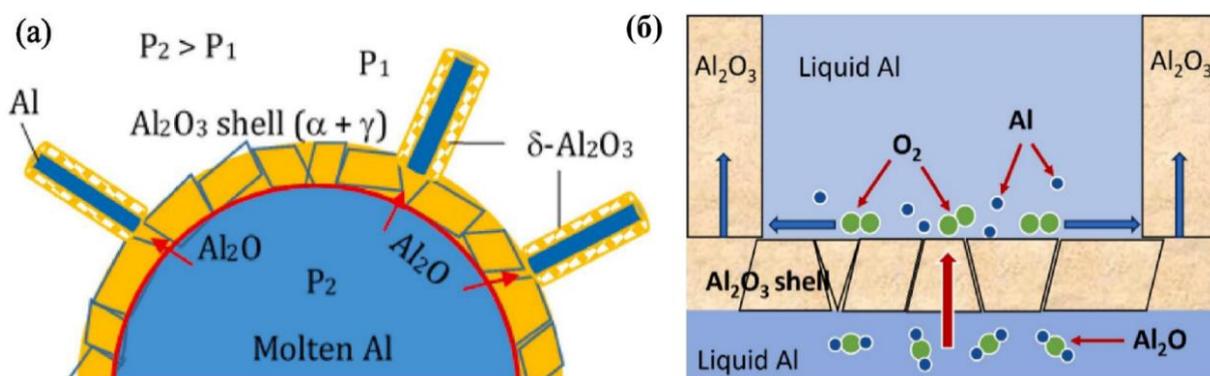


Рисунок 4 – Схемы роста наноструктур $\text{Al}@\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$ на поверхности окисленной частицы Al (а) и роста отдельных наноструктур (б), контролируемого промежуточной диффузией Al_2O под давлением

Следует отметить, что наноструктуры $\text{Al@Al}_2\text{O}_3$ и гибриды (наноструктура $\text{Al@Al}_2\text{O}_3$)/(Al_2O_3 -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 диспергирована по поверхности частиц.

Оксидированный Al смачивали водным раствором H_3BO_3 , высушивали до полного испарения воды и нагревали в аргоне в течение 60 мин при температурах 900-1200 °C. На рисунке 5 приведены РЭМ изображения образца Al с субмикронными частицами после высокотемпературного отжига при 900-1200 °C. Образование субмикронных кубических частиц на поверхности Al наблюдали при 900 °C (рисунок 5а). При увеличении температуры до 1000 °C количество частиц увеличилось, их размер не превышал 500 нм (рисунок 5б). При дальнейшем увеличении температуры до 1200 °C образовались более крупные частицы размером >1 мкм (рисунок 5в, г). ЭДРС анализ показал, что полученные субмикронные частицы состоят из следующих элементов: Al, O, и B при их соотношении $\text{Al}:\text{O}:\text{B}=70,3:22,3:7,4$: (ат. %).

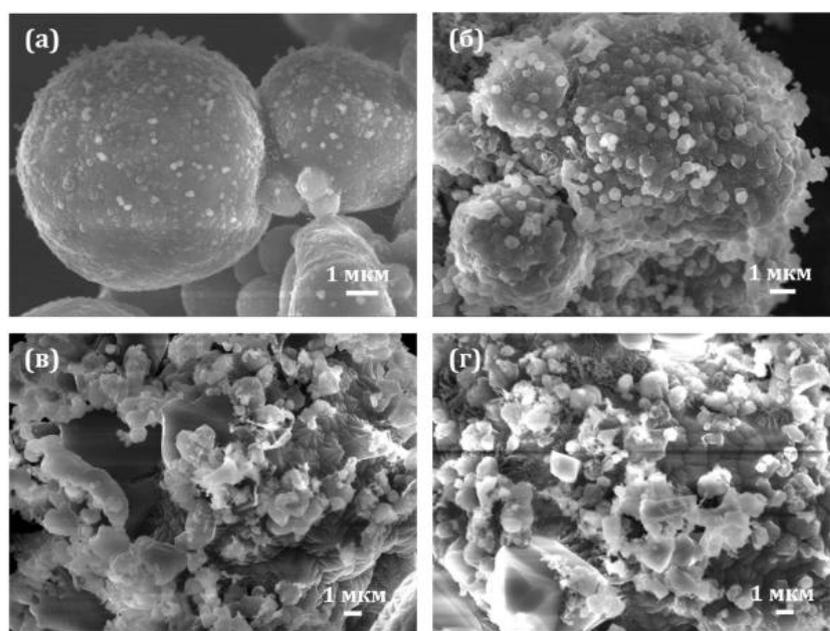


Рисунок 5 – РЭМ изображения образца Al с субмикронными частицами после высокотемпературного отжига в течении 60 мин при 900 °C (а), 1000 °C (б), 1100 °C (в) и 1200 °C (г)

Для определения фазового состава был проведен рентгенофазовый анализ. На рентгенограмме исходного порошка Al видны только пики Al (ICDD № 03-065-2869). После

окисления Al наблюдается широкий максимум от аморфной фазы в диапазоне 25-35 2 θ градусов, а также примерно при 46 и 67 2 θ градусах видны небольшие и широкие пики γ -Al₂O₃ (ICDD № 01-074-4629). После высокотемпературного отжига при 1000 °C появляются пики, соответствующие фазе θ -Al_{1.67}O₄ (ICDD № 01-088-1609) и AlBO₃ (ICDD № 01-075-1108). Таким образом, полученные данные свидетельствуют о том, что полученные субмикронные частицы на поверхности частиц Al являются AlBO₃.

После окисления порошок Al смачивали водным и водно-спиртовым раствором LiNO₃ и нагревали в аргоне в течении 60 мин при температурах 900-1200 °C. На рисунке 6 приведены РЭМ изображения образцов Al с нановискерами, образующимися после смачивания водным раствором LiNO₃ и высокотемпературного отжига при 900-1200 °C. Образование нановискеров длиной до 1,5 мкм и толщиной до 100 нм наблюдали при 900 °C (рисунок 6а). При увеличении температуры до 1000 °C количество нановискеров увеличилось и образовались более длинные нановискеры длиной до 2 мкм и толщиной до 200 нм (рисунок 6б). С повышением температуры до 1200 °C количество нановискеров существенно уменьшилось (рисунок 6в, г). ЭДРС анализ показал, что полученные нановискеры состоят из Al и O с их атомным соотношением (Al:O = 75,3:24,7 ат. %).

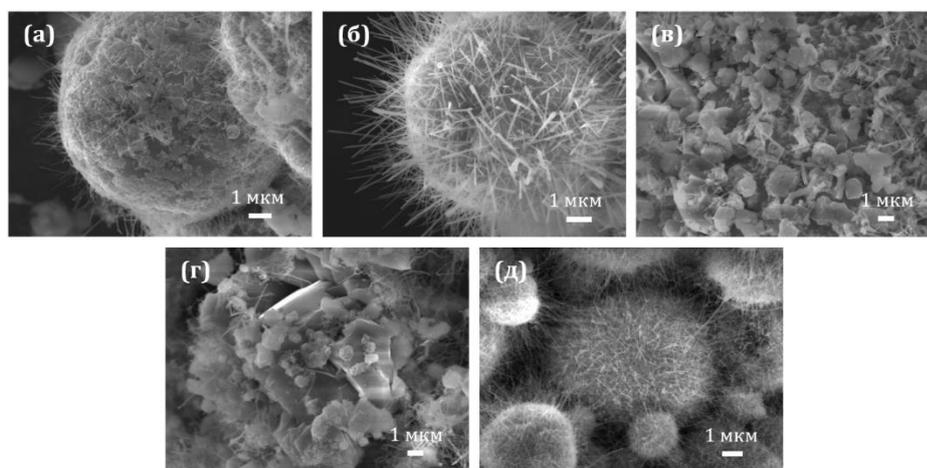


Рисунок 6 – РЭМ изображения окисленного порошка Al, обработанного водным раствором LiNO₃ и прошедшего высокотемпературного отжига при 900 °C (а), 1000 °C (б), 1100 °C (в) и 1200 °C (г) и обработанного водно-спиртовым раствором LiNO₃ после высокотемпературного отжига при 1000 °C в течении 60 мин (д)

После смачивания водно-спиртовым раствором на поверхности частиц Al количество нановискеров существенно увеличилось, образовались более длинные и тонкие нановискеры размером ~3 мкм и толщиной <100 нм (рисунок 6д). ЭДРС анализ показал, 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. Для определения состава полученных нановискеров были проведены детальные исследования методами РФА, ПЭМ и ПЭМ высокого разрешения. По данным РФА образец после

высокотемпературного отжига при 1000 °С содержит фазу θ - $\text{Al}_{21.333}\text{O}_{32}$ (ICDD № 01-080-0955) и фазу алюмината лития LiAlO_2 (ICDD № 01-075-0905), объемные доли этих фаз составляют 5.7 и 0.9%, соответственно. Данные исследования подтверждают, что полученные нановискеры на поверхности частиц окисленного Al являются LiAlO_2 .

Детальное исследование нановискеров методом ПЭМ приведены на рисунке 7. Наблюдаются нановискеры двух видов: аморфные, диаметром 2-40 нм, и кристаллические, диаметром 40-100 нм. ПЭМ изображения высокого разрешения показали, что расстояния между проекциями атомных плоскостей составляют 0.29 и 0.31 нм. Такие межплоскостные расстояния наблюдаются в $\text{Li}_2\text{O}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$, γ - Al_2O_3 и δ^* - Al_2O_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 на то, что игольчатые структуры являются 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» [17-19]. При 900-1000 °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.

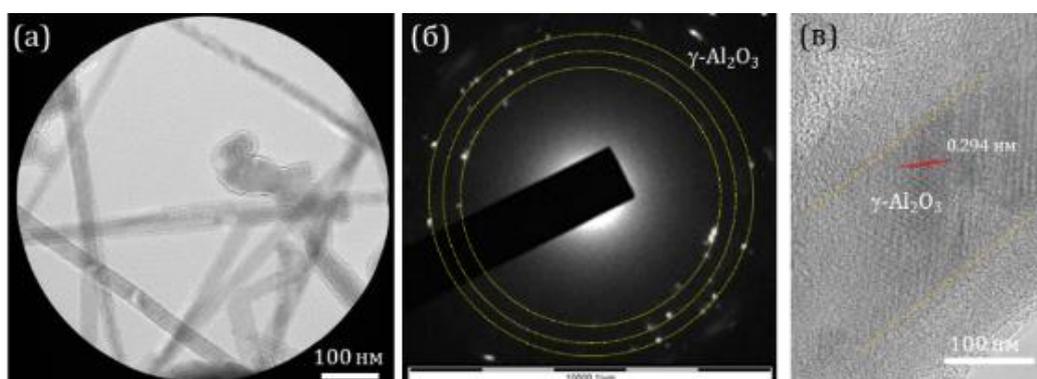


Рисунок 7 – ПЭМ изображение нановискеров (а), электронная дифракция (б) и ПЭМ изображения высокого разрешения одного нановискера (в)

После окисления порошки Al смачивали водным раствором Na_2SiO_3 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 8). ЭДРС анализ показал, что образец состоит из Al, O и Si, при их атомном соотношении (Al:O:Si = 45,6:53,1:1,3 ат. %). 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 вискеро́в SiO₂ меньше этой величины, т.к. не весь оксид кремния участвовал в формировании вискеро́в. Поэтому можно ожидать повышения прочности композитов при оптимальном содержании вискеро́в. Фазовый состав был определен методом РФА. Образец после высокотемпературного отжига при 900 °С содержит фазу θ -Al_{21.333}O₃₂ (ICDD 01-080-0955) и фазу диоксида кремния (SiO₂, ICDD 00-002-0286). Таким образом данные исследования указывают на то, что полученные нановискеро́в на поверхности частиц Al являются SiO₂.

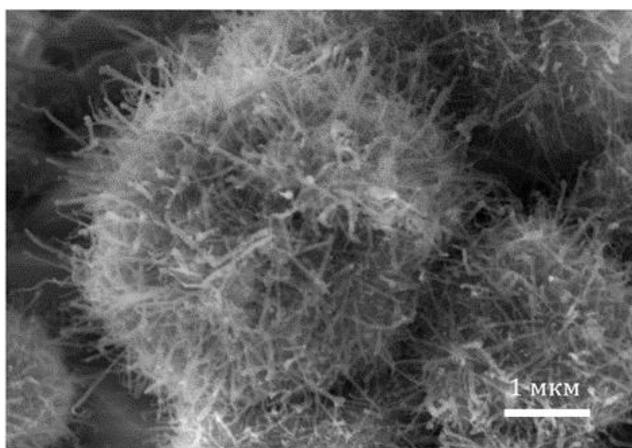


Рисунок 8 – РЭМ изображения нановискеро́в на поверхности окисленного порошка Al, обработанного водным раствором силиката натрия после высокотемпературного отжига при 900 °С в течение 60 мин

Из порошка, содержащего субмикронные частицы AlVO₃, нановискеро́в LiAlO₂ и SiO₂ был получен композит методом ИПС. Исследованы механические свойства полученных композитов. Исходный Al имеет твердость 28 HV₁. После окисления твердость образца увеличивается до 32 HV₁. Твердость композита Al-AlVO₃ увеличилось до 57 HV₁, что на 104 % выше чем у исходного Al. Композиты Al-LiAlO₂ и Al-SiO₂, продемонстрировали высокую твердость до 73 HV₁ и 65 HV₁, что на 160 % и 132 % выше чем у исходного Al.

Образование субмикронных частиц AlVO₃, нановискеро́в LiAlO₂ и SiO₂ привело к увеличению прочности на растяжение при 25 °С и 500 °С (рисунок 9). Исходный Al продемонстрировал предел прочности при растяжении 94 МПа (25 °С) и 54 МПа (500 °С). После окисления прочность материала увеличивается до 101 МПа (25 °С) и 62 МПа (500 °С). Композит Al-AlVO₃ продемонстрировал предел прочности на растяжение 184 МПа (25 °С) и 127 МПа (500 °С). Предел прочности на растяжение композита Al-LiAlO₂ составил 167 МПа (25 °С) и 113 МПа (500 °С). Композит Al-SiO₂ продемонстрировал высокую

прочность на растяжение 212 МПа (25 °С) и 140 МПа (500 °С). Важно отметить, что помимо высокой прочности, композиты Al-AlBO₃, Al-LiAlO₂ и Al-SiO₂ продемонстрировали хорошую пластичность. Относительное удлинение до разрушения (ϵ) композитов Al-AlBO₃, Al-LiAlO₂ и Al-SiO₂ составляет 24%, 27% и 32% (25 °С) и 42%, 44% и 48% (500 °С), соответственно. Таким образом композит Al-SiO₂ показал наилучшие характеристики на растяжение и высокую пластичность, а прирост предела прочности по сравнению с исходным Al составил 126 % (25 °С) и 159 % (500 °С).

Были исследованы характер разрушения композитов после испытания на растяжение при 25 °С и 500 °С методом РЭМ. Исходный и окисленный Al продемонстрировали характерную ячеистую микроструктуру с размерами ячеек 0,8-8 мкм. В композите Al-LiAlO₂ наблюдается развитая микроструктура разрушения с глубокими ямками, что характерно для сочетания локальной пластической деформации и хрупкого разрушения. Композиты Al-AlBO₃ и Al-SiO₂ продемонстрировали ячеистую микроструктуру с размером ячеек 1-5 мкм, что свидетельствует о преимущественно пластической деформации и хорошо согласуется с соответствующими кривыми напряжение-деформация.

Прочность на сжатие КМ Al-AlBO₃, Al-LiAlO₂ и Al-SiO₂ была определена при 25 °С и 500 °С (рисунок 9). Исходный и окисленный Al продемонстрировали предел прочности при сжатии 118 и 131 МПа (25 °С) и 62 и 76 МПа (500 °С). Композит Al-AlBO₃ показал предел прочности на сжатие 276 МПа (25 °С) и 140 МПа (500 °С). Предел прочности на сжатие композита Al-LiAlO₂ составил 230 МПа (25 °С) и 212 МПа (500 °С). Композит Al-SiO₂ продемонстрировал наилучшие значения предела прочности на сжатие 335 МПа (25 °С) и 243 МПа (500 °С). Следует отметить, что помимо высокой прочности, композиты Al-AlBO₃, Al-LiAlO₂ и Al-SiO₂ продемонстрировали высокую пластичность. Относительное удлинение до разрушения (ϵ) композитов Al-AlBO₃, Al-LiAlO₂ и Al-SiO₂ составляет 25%, 24% и 28% (25 °С) и 39%, 32% и 35% (500 °С), соответственно. Композит Al-SiO₂ показал наилучшие характеристики на сжатие и высокую пластичность, а прирост предела прочности по сравнению с исходным Al составил 184 % (25 °С) и 292 % (500 °С).

Материалы Al, Al-AlBO₃ и Al-LiAlO₂ подвергались циклическим ударно-динамическим нагрузкам при 500 и 700 Н в течении 10⁵ циклов. Образование субмикронных частиц AlBO₃ на поверхности частиц Al привело к увеличению стойкости композитов к циклическим ударно-динамическим нагрузкам почти в два раза при 500 и 700 Н. Образование нановискеров LiAlO₂ привело к увеличению стойкости композитов к циклическим ударно-динамическим нагрузкам почти в три раза при 500 и 700 Н. Также глубина и ширина лунок износа композитов после испытания существенно уменьшились.

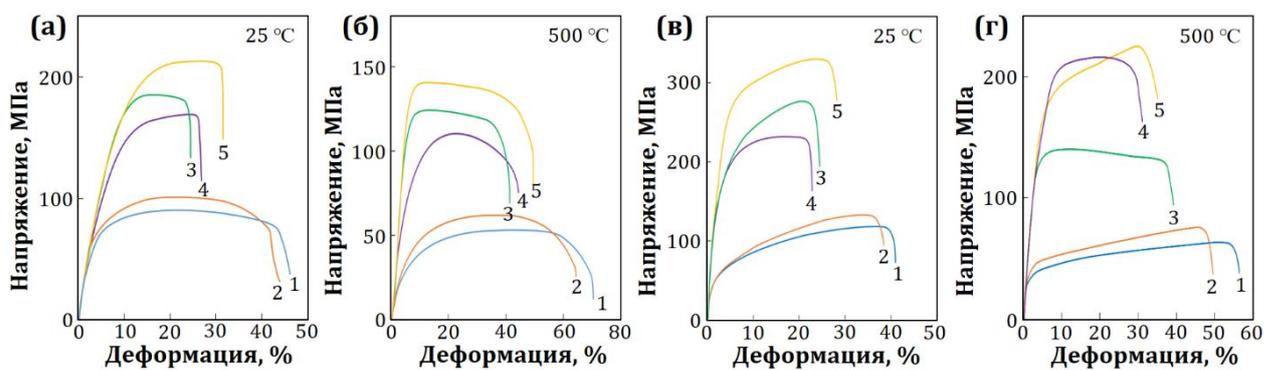


Рисунок 9 – Характерные кривые напряжение-деформация на растяжение (а, б) и на сжатие (в, г) исходного Al (1), окисленного Al (2), Al-Al₂O₃ (3), Al-LiAlO₂ (4) и Al-SiO₂ (5), испытанных при 25 °C и 500 °C

В четвертом разделе представлены результаты исследований структурных и фазовых превращений, а также термомеханические и трибологические свойства композитов Al-Al₂O₃, изготовленных комбинацией ВЭШР, микроволновой плазменной обработки и ИПС.

Использовались нефракционные порошки, в которых размер сферических частиц находился в интервалах 50-500 нм (Al) и 30-500 нм (Al₂O₃) (рисунок 10а). После ВШЭР порошковая смесь Al-Al₂O₃ сохранила свою дисперсность, а агломерация частиц не наблюдалась (рисунок 10г). После ВШЭР порошковые смеси Al-Al₂O₃ подавались в плазменный реактор. В результате воздействия СВЧ-аргоновой плазмы, температура которой может достигать ~2500 °C, поверхность частиц Al₂O₃ подвергается очистке ионами Ag⁺ от поверхностных загрязнений, 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. Попадая в нижнюю, холодную зону реактора, Al кристаллизуется и образуются сферические гетерогенные частицы Al-Al₂O₃ размером 15-50 мкм (рисунок 10е).

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 плазменной пробой при ИПС разрушает этот аморфный слой, превращая его в дискретные кристаллиты γ-Al₂O₃ [20]. 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. %).

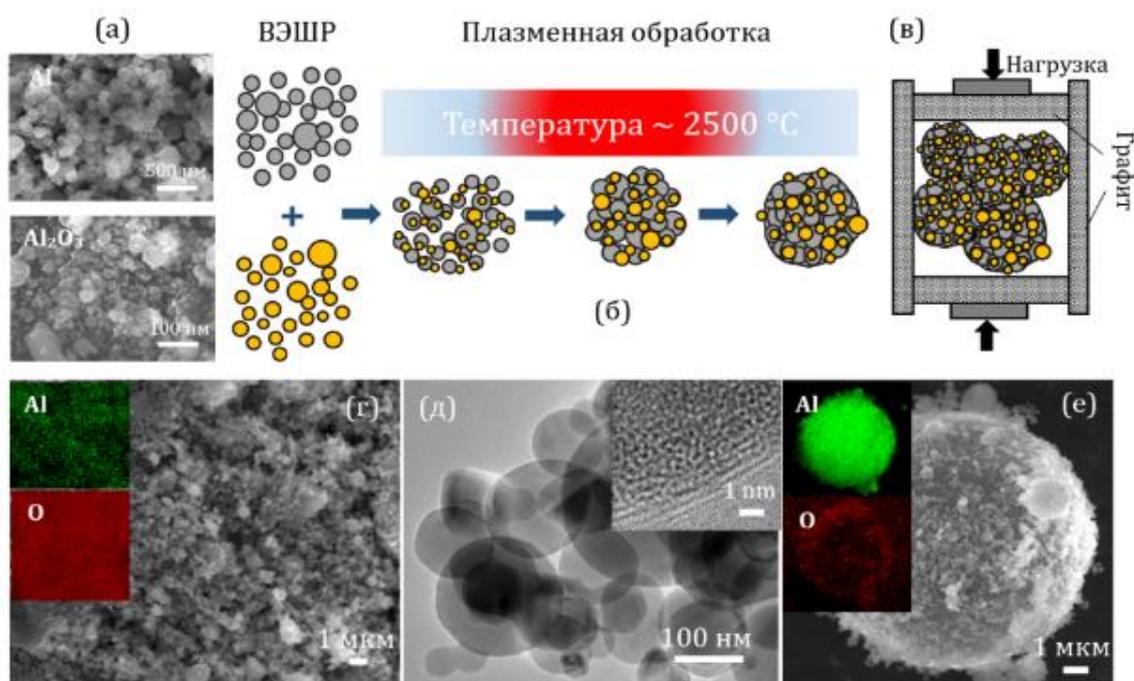


Рисунок 10 – Исходные порошки (а), схема формирования гетерогенных частиц Al-Al₂O₃ в микроволновом плазменном реакторе (б), ИПС гетерогенного порошка Al-Al₂O₃ (в), микроструктура порошковой смеси Al-Al₂O₃ после ВЭШР (г, д), микроструктура гетерогенной частицы Al-Al₂O₃ после плазменной обработки (е). Карты ЭДРС Al и O показаны на вставках в (г) и (е)

Прочность на растяжение КМ Al-Al₂O₃ была определена при температурах 25 °С и 500 °С. Максимальное значение прочности было зафиксировано для образца с 5 масс. % Al₂O₃: 332 (25 °С) и 177 МПа (500 °С) при $\epsilon \sim 3,0-3,5$ %. РЭМ микрофотографии поверхности излома композита Al-5 масс. % Al₂O₃ после испытаний на растяжение при 25 °С и 500 °С демонстрируют преимущественно хрупкое разрушение, хотя в некоторых областях наблюдаются характерные ямки, свидетельствующие о пластичном разрушении Al.

Результаты испытаний на сжатие при температурах 25 °С и 500 °С представлены на рисунке 11. Образец Al без добавки Al₂O₃ 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 γ -Al₂O₃ по границам зерен Al в результате разрушения оксидно-гидроксидных слоев, покрывающих частицы Al. При введении упрочняющей добавки Al₂O₃, 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. % Al₂O₃ достигаются при $\epsilon = 21,5$ %, т.е. высокой пластичности, как и у образца без добавки Al₂O₃. 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, обработанного 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 широко используемым материалом в автомобилестроении, быстро снижается с 360 (25 °С) до 50 МПа (400 °С) [21]. Прочность конструкционного алюминиевого сплава 6082-Т6 падает практически до нуля после воздействия температуры 350 °С в течение 1 ч [22].

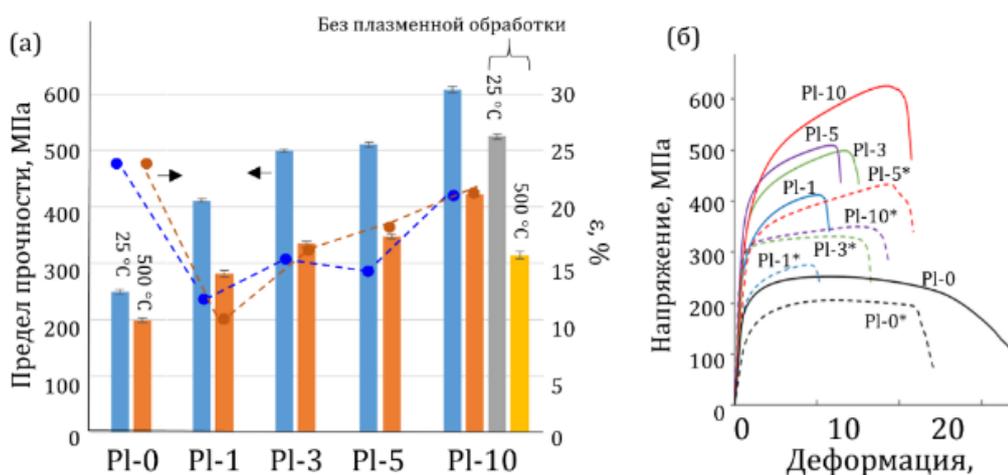


Рисунок 11 – Значения предела прочности при сжатии и относительная деформация (ϵ , %) композитов Al-Al₂O₃ (а) и их характерные кривые напряжение-деформация (б). PI-0 - образец без Al₂O₃, PI-1 - Al-1 масс. % Al₂O₃, PI-3 - Al-3 масс. % Al₂O₃, PI-5 - Al-5 масс. % Al₂O₃, PI-10 - Al-10 масс. % Al₂O₃. * обозначены образцы, испытанные при 500 °С

КМ Al-Al₂O₃ с содержанием 10 масс. % Al₂O₃ продемонстрировал значительное улучшение трибологических характеристик за счет образования трибопленки на основе оксида, которая препятствует интенсивной адгезии Al к контртелу. Кроме того, за счет высокой плотности частиц Al₂O₃, стойкость композитов к циклическим ударно-динамическим нагрузкам увеличивается в 2-3 раза.

В пятом разделе представлены результаты исследований структурных и фазовых превращений, а также термомеханические и трибологические свойства композитов Al-ВЭО, изготовленных комбинацией ВЭШР и ИПС.

По данным РФА порошковой смеси Al-3 масс. % ВЭО после ВЭШР видны сильные пики Al и слабые пики примерно при $38,8^\circ$ и $42,0^\circ$ 2Θ градусах. Пик на малых углах может быть отнесен к Al_2O_3 (ICDD № 46-1131), а максимум справа от него - к самому сильному (311) пику фазы шпинели (номер карты ICDD № 00-076-2496). После ИПС видны дополнительные хорошо разрешенные пики низкой интенсивности, которые появляются 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, $Al_{13}Co_4$ (ICDD № 50-0786) и $Al_{13}Fe_4$ (ICDD № 50-0797). Межплоскостные расстояния 1,97 и 1,40 Å хорошо соответствуют плоскостям (400) и (440) фазы $\gamma-Al_2O_3$ (ICDD № 10-425).

Проведен микроструктурный анализ полученных КМ Al-ВЭО с помощью ПЭМ и ПЭМ высокого разрешения (рисунок 12). Результаты анализа показали, что зерна Al окружены каркасом с мелкодисперсной структурой (рисунок 12а). Внутри матрицы Al видны ограненные упрочняющие частицы в виде нанопластин со средним размером около 50 нм (рисунок 12б). Электронная дифракция, полученная из области с мелкодисперсной микроструктурой (рисунок 12а, вставка), помимо кольцевых отражений от Al, также обнаруживает характерные точечные отражения внутри первого $(111)_{Al}$ кольца (показаны стрелками), большинство из которых можно отнести к фазе $\delta^*-Al_2O_3$ (ICDD № 46-1215). Для идентификации отдельных частиц можно использовать ПЭМ изображения высокого разрешения и соответствующие электронограммы, экспериментальные или полученные с помощью быстрого преобразования Фурье (FFT). Однако сложность заключается в том, что фазы ВЭО, $\gamma-Al_2O_3$ (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 12в и г, которая имеет пластиноподобную морфологию, имеют характерное межплоскостное расстояние 0,48 нм, соответствующее фазам ВЭО, δ^* - и $\gamma-Al_2O_3$. Наночастица $\delta^*-Al_2O_3$ может быть надежно идентифицирована по характерным (011) и (111) межплоскостным расстояниям 0,65 и 0,51 нм (рисунок 12г).

Исследования механических свойств полученных композитов продемонстрировали положительное влияние добавки ВЭО на характеристики композита. Твердость композитов Al-ВЭО постепенно увеличивается с увеличением содержания ВЭО с 67 (образец без 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 198%.

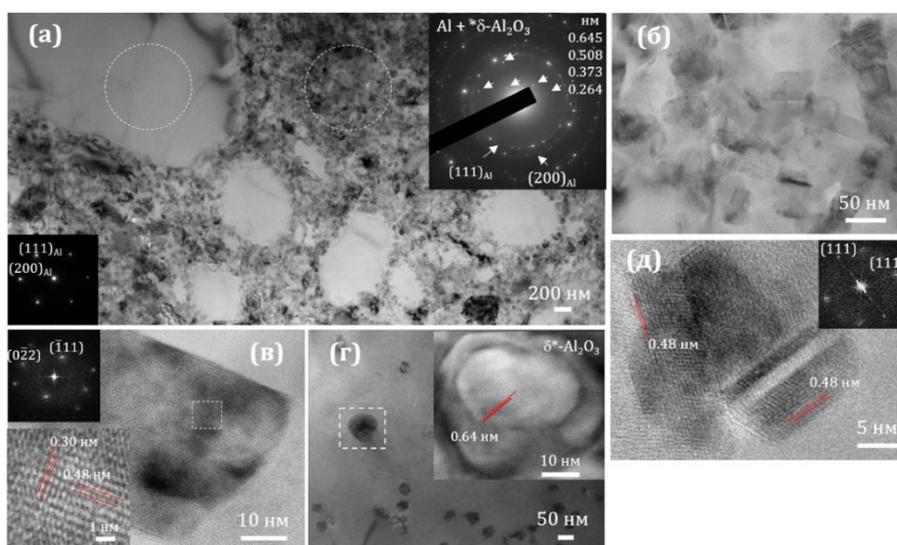


Рисунок 12 – Изображения ПЭМ (а, б, г) и ПЭМ высокого разрешения (в, г (вставка), д) с соответствующими электронограммой (а) и Фурье преобразованием (в, д) композитов Al-VЭО

Прочность на растяжение КМ Al-VЭО была определена при 25 °С и 500 °С. При комнатной температуре значения предела прочности увеличиваются с увеличением содержания ВЭО, достигая максимума 431 МПа при содержании 3 масс. % ВЭО, что на 90% выше, чем у образца без ВЭО. При содержании ВЭО 5 масс. % наблюдается снижение предела прочности до 303 МПа. Образец с добавлением 3 масс. % ВЭО также продемонстрировал максимальную прочность при 500 °С (258 МПа), что на 97 % выше, чем у материала без ВЭО, а при содержании 5 масс. % ВЭО снизился до 208 МПа. 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 высоком значении ϵ , равном примерно 5,0% (25 °С) и 6,9% (500 °С).

Исследованы поверхности излома композитов Al-VЭО после испытаний на растяжение при 25 °С и 500 °С методом РЭМ. Образцы без ВЭО и с ВЭО (1 масс. %), испытанные при 25 °С и 500 °С, продемонстрировали характерную ячеистую микроструктуру с размерами ячеек от 0,3 до 5 мкм, что свидетельствует о преимущественно пластической деформации. В композитах с 2 и 3 масс. % ВЭО наблюдается развитая структура разрушения с глубокими ямками, что характерно для сочетания локальной пластической деформации и хрупкого разрушения. В материале с содержанием 5 масс. % ВЭО на поверхности излома видны многочисленные плоские участки, что свидетельствует о хрупком разрушении.

Прочность на сжатие КМ Al-VЭО при 25 °С и 500 °С значительно увеличивается с увеличением содержания ВЭО (рисунок 13). 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 250 % (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). При испытании при 500 °С значение ϵ уменьшается с 29% (образец без ВЭО) до 22% (1 масс. % ВЭО), 20% (2 масс. % ВЭО), 17,5% (3 масс. % ВЭО) и 15% (5 масс. % ВЭО).

Поверхность разрушения композитов после испытаний на сжатие 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. Морфология поверхностей разрушения при 500 °С уже не такая однородная, как при 25 °С, наблюдаются многочисленные границы разрушения. Это связано с большей величиной пластической деформации. Кривые напряжения-деформации показывают, что все образцы имеют области пластической деформации как при комнатной, так и при повышенной температуре, что хорошо согласуется с микрофотографиями поверхности разрушения.

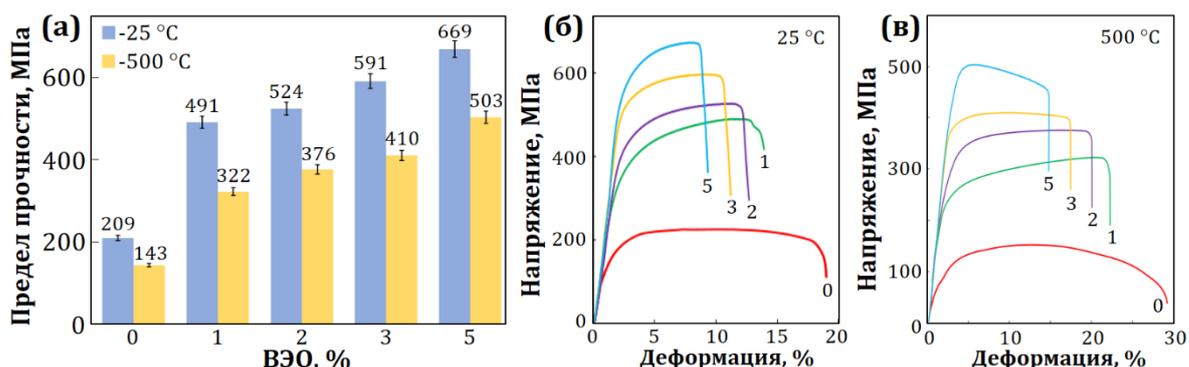


Рисунок 13 – Значения предела прочности на сжатие композитов при 25 °С и 500 °С (а), характерные инженерные кривые напряжение-деформации композитов Al и Al-ВЭО, испытанных при 25 °С (б) и 500 °С (в). 0 (Al), 1 (Al-1 масс. % ВЭО), 2 (Al-2 масс. % ВЭО), 3 (Al-3 масс. % ВЭО) и 5 (Al-5 масс. % ВЭО)

Добавление ВЭО также приводит к значительному снижению коэффициента трения (с 0,7 (образец без ВЭО) до 0,2 (3 масс. % ВЭО)) и заметному увеличению стойкости композитов к ударно-динамическим нагрузкам (в 5,9-6,3 раз (3 масс. % ВЭО) и 10,6-14,3 раз (5 масс. % ВЭО) в зависимости от приложенной нагрузки).

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 опубликованные статьи в журналах, рекомендованных ВАК и входящие 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 (CrMnFeCoNi)₃O₄ / Барилук 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: Al@Al₂O₃ / **Нарзуллоев У.У.**, Кутжанов М.К., Корте Ш., Штанский Д.В., Матвеев А.Т. // Международная научная

конференция студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов-2022». Москва, 11-22 апреля 2022 г.

2. Формирование нановискеров 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 г.

3. Создание композиционных частиц Al-Al₂O₃ 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 г. – 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 г. – 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 г. – С. – 510-511.

6. Рост нановискеров 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 г. 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 г. 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.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Martin Balog, Peter Krizik, Oto Bajana, Tao Hu, Hanry Yang, Julie M. Schoenung, Enrique J. Laverna. Influence of grain boundaries with dispersed nanoscale Al_2O_3 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. Libor Kovarik, Mark Bowden, János Szanyi. High temperature transition aluminas in $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3/\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ stability range: Review // *Journal of Catalysis*. – 2021. – V. 393, – P. – 357-368. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2020.10.009>.
8. Dingding Zhu, Xinli Wang, Peng Jia, Canying Cai, Jianyu Huang, Guangwen Zhou. One-dimensional $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ growth from the oxidation of NiAl // *Corrosion Science*. – 2023. – V. 216, – P. – 111069. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2023.111069>.
9. 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>.
10. 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).
11. Michael Veith, Juseok Lee, Marina Martinez Miró, C. Kaan Akkan, Cécile Dufloxb, O. Cenk Aktasb. Biphasic nanostructures for functional applications // *Chemical Society Reviews*. – 2012. – V. 41, – Issue 15, – P. – 5117-5130. <https://doi.org/10.1039/C2CS15345A>.
12. Libor Kovarik, Mark Bowden, Amity Andersen, Nicholas R. Jaegers, Nancy Washton, János Szanyi. Quantification of High-Temperature Transition Al_2O_3 and Their Phase Transformations // *Angewandte Chemie International Edition*. – 2020. – V. 59, – Issue 48, – P. – 21249-21784. <https://doi.org/10.1002/anie.202009520>.
13. Leo Brewer, Alan W. Searcy. The gaseous species of the Al- Al_2O_3 system // *Journal of the American Chemical Society*. – 1951. – V. 73, – Issue 11, – P. – 5308-5314. <https://doi.org/10.1021/ja01155a090>.
14. 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>.
15. Michael Hoch, Herrick L. Johnston. Formation, Stability and Crystal Structure of the Solid Aluminum Suboxides: Al_2O and AlO^1 // *Journal of the American Chemical Society*. – 1954. – V. 76, – Issue 9, – P. – 2560-2561. <https://doi.org/10.1021/ja01638a076>.
16. 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>.
17. Е.И. Гиваргизов, А.А. Чернов. Кристаллография. 1973. – Т. 18, – № 1. – С. – 147.
18. 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>.
19. С.А. Аммер, В.С. Постников. Нитевидные кристаллы. Воронежский политехнический институт. Воронеж. – 1974. – 284 С. УДК 536.421.4+536.421.1.
20. R. Casati, A. Fabrizi, A. Tuissi, K. Xia, M. Vedani. ECAP consolidation of Al matrix composites reinforced with in-situ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ nanoparticles. *Materials Science and Engineering: A*. – 2015. – V. 648, – P. – 113-122. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2015.09.025>.
21. 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>.
22. 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>.