

На правах рукописи



Фаерштейн Константин Леонидович

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

Специальность 05.16.09 – материаловедение (металлургия)

Автореферат диссертации на соискание ученой степени  
кандидата технических наук

Москва 2016

Диссертационная работа выполнена в Федеральном государственном автономном образовательном учреждении высшего образования «Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС» (НИТУ «МИСиС»)

**Научный руководитель**

**Штанский Дмитрий Владимирович**

Доктор физико-математических наук, профессор

**Официальные оппоненты:**

**Шляпин Сергей Дмитриевич**

доктор технических наук, профессор,  
«Московский авиационный институт  
(Национальный исследовательский  
университет)», г. Москва

**Образцова Елена Дмитриевна**

кандидат физико-математических наук,  
доцент,  
«Институт общей физики им. А.М.  
Прохорова» Российской академии наук, г.  
Москва

**Ведущая организация**

«Институт металлургии и  
материаловедения им. А. А. Байкова»  
Российской академии наук, г. Москва

Защита диссертации состоится «16» февраля 2017 г. в 15-30 на заседании диссертационного совета Д 212.132.12 НИТУ «МИСиС» по адресу: 110949, г. Москва, Ленинский проспект, д. 4, в аудитории Б-607.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке НИТУ «МИСиС» и на сайте <http://www.misis.ru>

Отзывы на автореферат (в двух экземплярах, заверенных печатью учреждения) направлять по адресу: 119049, г. Москва, Ленинский проспект, д. 4, НИТУ «МИСиС», Ученый совет.

Копии отзывов можно присылать на email: [const@firestein.ru](mailto:const@firestein.ru)

Автореферат разослан «\_\_» декабря 2016 г.

Ученый секретарь диссертационного совета

В.В. Левина

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

### Актуальность работы:

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

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

Поэтому актуальным является разработка не только новых методов синтеза наноструктур BN, но и поиск катализаторов для синтеза наноструктур определенной морфологии. В данной работе было исследовано каталитическое влияние оксидов щелочных и щелочноземельных металлов на синтез наноструктур BN, предложен новый механизм зарождения и роста наноструктур, а также разработан новый подход к синтезу BN наноструктур – прямой синтез из расплава бората Li, позволяющий получать достаточное количество продукта для производства макрообразцов композиционных материалов.

Работы по получению объемных композиционных материалов, армированных наноструктурами BN (н-BN), ранее не проводились. В настоящей работе были получены композиционные материалы на основе Al с добавлением нанотрубок и наночастиц BN. Для производства композиционных материалов применялись методы спиннингования из расплава и искрового плазменного спекания. Механические испытания проводили как при комнатной, так и при повышенных температурах. Проведенные структурные исследования полученных

композиционных материалов позволили установить структурные особенности, обеспечивающие высокие механические свойства композитов Al/h-BN.

Актуальность работы также подтверждается тем, что исследование выполнялась в рамках следующих проектов:

1. Программа повышения конкурентоспособности среди ведущих мировых научно-образовательных центров исследований (проект НИТУ «МИСиС» № K2-2015-001);
2. Грант Правительства Российской Федерации для государственной поддержки научных исследований, проводимых под руководством ведущих ученых в российских образовательных учреждениях высшего профессионального образования (Соглашение № 11G34.31.0061);
3. Грант РФФИ №16-38-00913 мол\_а от 1 января 2014 г по теме «Изучение процесса межфазного взаимодействия, структуры границ раздела фаз и механических свойств композиционных материалов на основе Al, упрочненного наноструктурами BN»

#### Цель диссертационной работы:

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

Для достижения поставленной цели в работе решались следующие задачи:

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

#### Научная новизна:

1. Установлена каталитическая активность оксидов щелочных и щелочноземельных металлов при синтезе наноструктур BN и определена оптимальная температура синтеза нанотрубок BN при использовании  $\text{Li}_2\text{O}$  в качестве катализатора.
2. Предложена модель зарождения и роста нанотрубок BN, согласно которой рост нанотрубок BN осуществляется из расплава бората, образованного за счет реакции Li-содержащих соединений с BN подложкой.
3. На основании предложенной модели роста, был разработан новый метод синтеза BN наноструктур за счет прямой реакции бората Li с аммиаком. Установлены оптимальные температуры для синтеза нанотрубок, графеноподобных листов и наночастиц BN.
4. Впервые получены композиционные материалы на основе Al, упрочненного наноструктурами BN, с применением методов спиннингования из расплава и искрового плазменного спекания. Показано существенное увеличение прочности композитов по сравнению с чистым Al как при комнатной, так и при повышенной температуре. Установлена связь между оптимальными технологическими режимами получения реакционных смесей и композиционных материалов, концентрацией упрочняющей фазы BN, структурой и механическими свойствами конечных продуктов.

#### Практическая значимость:

1. Разработан новый метод синтеза наноструктур BN, в основе которого лежит прямая реакция бората Li с аммиаком. Данный метод позволяет получать наноструктуры BN с заданной морфологией и высоким выходом годного. Метод позволяет синтезировать графеноподобные листы, нанотрубки и наночастицы BN.
2. Установлены температурные интервалы синтеза наноструктур различной морфологии: 1100-1200° С (графеноподобные листы), 1250-1300° С (нанотрубки), 1300-1350° С (наночастицы).
3. Получены новые композиционные материалы на основе Al и сплава Д18 с прочностью на разрыв соответственно 380 и 420 МПа соответственно. Прочность материалов при температуре 500 °С составила 187 (Al) и 45 МПа (Д-18).
4. Подана заявка на патент «Способ получения покрытий из нанолитов нитрида бора» Авторы изобретения: Штанский Д. В., Матвеев А. Т., Ковальский А. М., Фаерштейн К. Л., Штейнман А. Э., Сухорукова И. В. -№ 2016107792, Дата приоритета: 03.03.2016
5. Подана заявка на патент «Способ получения нанотрубок нитрида бора» Авторы изобретения: Штанский Д. В., Матвеев А. Т., Ковальский А. М., Фаерштейн К. Л., Штейнман А. Э., Сухорукова И. В. -№ 2016107790, Дата приоритета: 03.03.2016

#### На защиту выносятся:

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

#### Апробация работы:

Основные положения и результаты работы докладывались на следующих конференциях: XVIII Международная научно - практическая конференция студентов, аспирантов и молодых ученых, Томск, Россия, 2012 г.; Международный симпозиум по метастабильным, аморфным и наноструктурным материалам «ISMANAM 2012», Москва, Россия, 2012 г.; XXV Российская конференция по электронной микроскопии, Черноголовка, Россия, 2014 г.; 3-ая Европейская конференция по нанопленкам «ECNF 3 & Al-Nanofunc», Севилья, Испания, 2014 г.; 12-ая международная по наноструктурным материалам «NANO 2014», Москва, Россия, 2014 г.; 14-ая международная конференция по плазменным технологиям и инженерии поверхности, Гармиш-Партенкирхен, Германия, 2014 г.; 6-ая Международная конференция «Кристаллофизика и деформационное поведение перспективных материалов», Москва, Россия, 2015 г.; Международная конференция «Тенденции в области нанотехнологий», Тулуза, Франция, 2015 г.; XVI Европейский конгресс по микроскопии, Лион, Франция, 2016г.; Международный конгресс по материаловедению и инженерным наукам, Дармштадт, Германия, 2016 г.

#### Публикации по теме диссертации:

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

#### Достоверность полученных результатов:

Обоснованность и достоверность полученных результатов диссертационной работы подтверждается использованием современного оборудования и аттестованных методик

исследований, значительным количеством экспериментальных данных, сопоставлением результатов работы с результатами других авторов.

#### Личный вклад автора:

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

#### Структура и объем диссертации:

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

### **ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ**

**Во введении** приведена общая характеристика работы, обоснована актуальность выбранной темы диссертации, степень её разработанности, сформулированы цели и задачи исследования, представлена практическая значимость работы, изложены основные положения, выносимые на защиту.

**В первой главе** представлен аналитический обзор литературы в области методов синтеза и механических свойств различных наноматериалов, описаны известные примеры применения наноматериалов в качестве упрочняющих добавок для создания новых дисперсно-упрочненных композиционных материалов (ДКМ).

В частности, описаны механические, физические и химические свойства BN наноструктур: BN нанотрубок (BNНТ), BN наночастиц (BNНЧ) и BN графеноподобных листов (BNГЛ). Показана перспективность их применения в качестве упрочняющей фазы для создания ДКМ на основе Al. Анализ литературы показал, что основным фактором, сдерживающим применение наноструктур BN для создания алюмоматричных композиционных материалов, является отсутствие технологии синтеза наноструктур BN в больших количествах и с заданной морфологией.

Известные на данный момент методы синтеза наноструктур BN: синтез при дуговом разряде, химическое осаждение из паровой фазы, лазерная абляция, реакционный размол в шаровой мельнице, плазмохимический метод в газовой смеси  $N_2 + H_2$ , самораспространяющийся

высокотемпературный синтез, и др., обладают определенными недостатками. Как правило, наноструктуры получаются в малом количестве, трудно синтезировать наноструктуры одной морфологии (конечный продукт может представлять смесь структур), либо морфология полученных структур не позволяет их использовать в качестве армирующего материала для упрочнения Al. В связи с этим особую актуальность имеет разработка новых методов синтеза BN наноструктур, позволяющих получать достаточное количество однородного материала за один синтез. По аналогии с углеродными наноструктурами можно предположить, что существенно увеличить выход наноструктур можно за счет применения катализаторов, что, однако, требует проведения дополнительных исследований.

Проведен обзор различных методов получения ДКМ на основе Al. Описаны примеры применения метода искрового плазменного спекания (ИПС) для производства композитов. Показано, что применение данного метода позволяет эффективно получать безпористые ДКМ на основе Al с высокими механическими свойствами. Также приведены известные литературные данные о получении композиционных материалов методом спиннингования из расплава. Известно, что данный метод применялся для получения композитов, упрочненных волокнами и другими двумерными структурами, так как технология спиннингования из расплава позволяет получать композиционные ленты, в которых упрочняющие структуры ориентированы в направлении формирования ленты (вращения барабана-холодильника). Таким образом, данный метод может применяться для создания ДКМ на основе Al, упрочненных BNНТ.

Проведенный в первой главе аналитический обзор литературы позволил сделать вывод, что ДКМ на основе Al, упрочненные наноструктурами BN различной морфологии (BNНТ, BNНЧ и BNГЛ) могут обладать высокими значениями удельной прочности и жаропрочности и успешно конкурировать с известными на данный момент ДКМ на основе Al.

На основании известных литературных данных была сформулирована цель диссертационной работы: разработка научных и технологических подходов к получению однородных наноструктур BN и их последующему применению для получения алюмоматричных композиционных материалов с высокой механической прочностью.

- **Во второй главе** приведено описание исходных материалов, методик проведения экспериментов по синтезу и исследования структуры и свойств наноструктур BN, а также получения композиционных материалов на основе Al, упрочненных наноструктурами BN.

Синтез наноструктур BN состоял из двух этапов. На первом этапе наноструктуры BN синтезировались методом химического осаждения из газовой фазы. Данный метод, известный в литературе как BO-CVD, заключается во взаимодействии паров оксида бора с  $\text{NH}_3$  в горячей зоне реактора. При этом исходным прекурсором для образования паров оксида бора является смесь



порошков В, FeO и MgO. В работе использовалась порошковая смесь со следующим соотношением компонентов – В: FeO: MgO = 3: 1: 0,2.

В экспериментах по изучению каталитических свойств соединений щелочных и щелочноземельных металлов в процессе синтеза BN наноструктур, на подложку наносились порошки гидроксидов Li, Na, K, Ca, Sr, Ba.

В экспериментах по изучению влияния температуры на синтез наноструктур BN подложка с нанесенным на неё катализатором помещалась в область реактора соответствующую температурному градиенту 1200-1360° С. В качестве катализатора при этом использовался насыщенный водный раствор LiNO<sub>3</sub>.

Данные, полученные в процессе изучения каталитических свойств Li-содержащих соединений, позволили разработать новую методику синтеза BN наноструктур при которой в результате реакции образованного *in situ* в процессе нагрева бората Li с NH<sub>3</sub> осуществляется синтез BN наноструктур. При проведении данной серии экспериментов в реактор помещалась смесь порошков В и LiOH в соотношении В:LiOH – 10:1, после чего смесь нагревали в потоке аммиака. Серию экспериментов по прямому синтезу наноструктур BN проводили при температурах 1200, 1280 и 1360° С.

В главе также описаны методы приготовления порошковых смесей для синтеза композиционных материалов на основе Al, упрочненных полученными наноструктурами BN. Порошковые смеси готовились двумя способами: методом ультразвукового смешивания в среде изопропилового спирта на установке Bandelin Sonoplus HD 2200 US и методом механической активации в высокоэнергетической шаровой мельнице Retsch Emax.

Для получения композиционных материалов применялись методы спиннингования из расплава и ИПС. В процессе спиннингования из расплава предварительно спрессованные таблетки из порошковой смеси Al и BN наноструктур расплавлялись за счет индукционного нагрева, после чего расплав выдавливался на быстровращающийся медный барабан-холодильник под действием избыточного давления инертного газа Ar. Спиннингование расплава проводилось на установке Melt spinner Edmund Buhler SC. Также порошковые смеси компактировались методом ИПС с использованием установки SinterLand Labox 650. Спекание проводилось в графитовой пресс-форме с внутренним диаметром 30 мм. Для получения одного образца композита использовалось ~ 10 г смеси. В данном методе нагрев исходной шихты происходит за счет пропускания коротких импульсов постоянного тока через графитовую матрицу, заполненную спекаемой шихтой.

Для всех полученных образцов ДКМ проводились испытания на одноосное растяжение при комнатной и повышенных температурах (до 500° С) с использованием универсальной испытательной машины Shimadzu AG-20 AG-X.

Микротвердость образцов композиционных материалов исследовалась по методу Виккерса на автоматическом микротвердомере EMCO-TEST DuraScan 70.

Морфология и микроструктура материалов изучались методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на микроскопе Jeol JSM-7100F. Атомная структура образцов изучалась методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ), в том числе высокого разрешения (ПЭМ-ВР), на микроскопе Jeol JEM-2100. Элементный состав образцов исследовался методом энергодисперсионной спектроскопии (ЭДС) с применением детектора характеристического излучения Oxford Instruments X-max 80 mm<sup>2</sup>. Фазовый состав образцов изучался методами рентгенофазового анализа (РФА) на дифрактометре ДРОН-4 и спектроскопии комбинационного рассеяния света (КР-спектроскопия) на установке «нанолаборатория» NT-MDT Ntegra spectra.

**В третьей главе** представлены экспериментальные результаты исследования механизма роста наноструктур BN и изучения влияния технологических параметров на синтез наноструктур BN различной морфологии. В частности, было изучено влияния различных катализаторов на основе щелочных и щелочноземельных металлов на синтез наноструктур BN. Для этого исследовались гидроксиды щелочных и щелочноземельных металлов: Li, K, Na, Ca, Sr, Ba. Выбор данных соединений связан как с известными данными об увеличении выхода годного и уменьшении диаметра BNНТ при добавлении Li<sub>2</sub>O в смесь для генерации оксида бора при проведении BO-CVD синтеза, так и с каталитическим действием соединений щелочных и щелочноземельных металлов в процессах кристаллизации и карботермического синтеза *h*-BN.

СЭМ анализ продуктов синтеза показал, что все использованные соединения обладают каталитической способностью по отношению к синтезу наноструктур BN. В случае гидроксидов Li и Ca, в продуктах реакции были обнаружены как нанотрубки, так и графеноподобные листы. Для гидроксидов Na и K наблюдалось образование только BNГЛ, а при нанесении на подложку гидроксидов Sr и Ba происходило образование только BNНТ.

СЭМ анализ также показал большой выход наноструктур BN при нанесении на подложку соединений щелочноземельных металлов Ca, Sr, Ba, однако в этом случае в продуктах синтеза наблюдалось большое количество тугоплавких боратов Ca, Sr и Ba. При использовании гидроксидов щелочных металлов, в продуктах синтеза следов боратов Li, K, Na обнаружено не было. На основании полученных результатов был сделан вывод о том, что Li-содержащие соединения являются оптимальными промоторами синтеза наноструктур BN, позволяющими получать различные структуры BN высокой степени чистоты.

В данной главе также представлены результаты экспериментов по определению оптимальной температуры для синтеза однородных наноструктур BN. Было установлено, что в интервале температур 1280 – 1320° С, синтезированный материал состоит из дискретных длинных, тонких и прямых нанотрубок со средним диаметром 40 - 50 нм. При более высоких температурах в

продуктах синтеза наблюдались толстые изогнутые BN волокна. Длина как нанотрубок, так и волокон составляла не менее 50 мкм. При температуре свыше 1345° С, наблюдались только отдельные BNНТ, а основную часть продуктов синтеза составляли крупные скрученные BN волокна с диаметром до 1 мкм (рисунок 1).

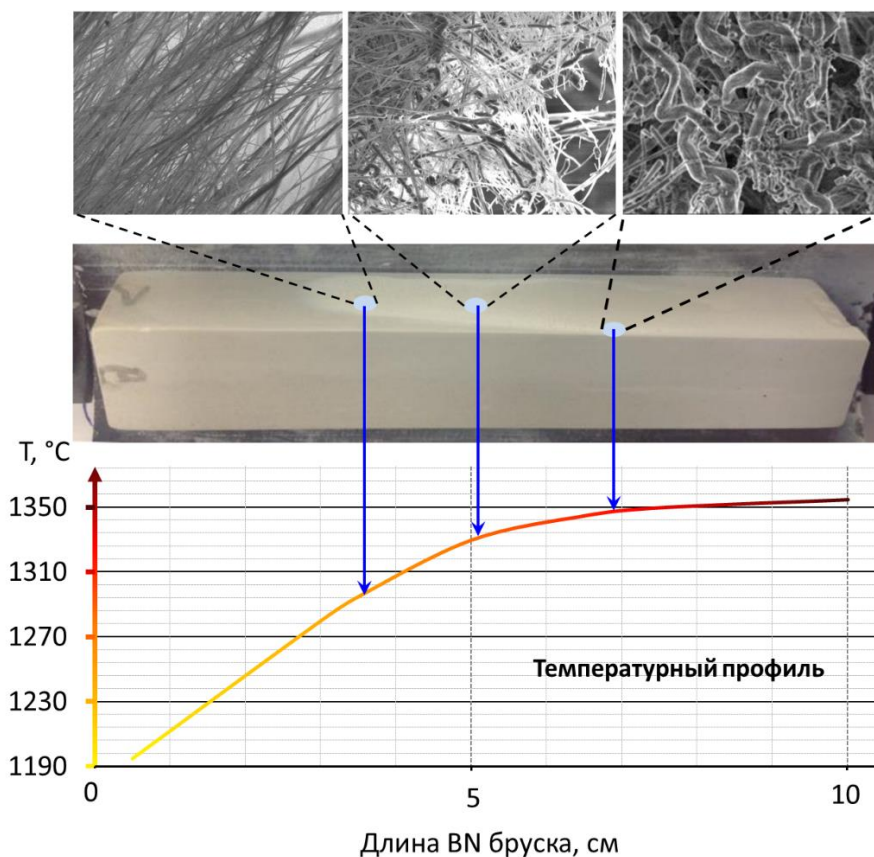


Рисунок 1 - СЭМ изображения (верхняя панель) продуктов реакции (белый порошок), полученных с разных участков подложки BN с нанесенной на нее катализатором (средняя панель) и соответствующие им температурные зоны (нижняя панель).

Проведенные эксперименты позволили предложить модель зарождения и роста BNНТ, согласно которой рост нанотрубок происходит из небольшого количества жидкого бората лития, образующегося на поверхности подложки. Зарождение BN наноструктур происходит из пересыщенного расплава бората лития при наличии в расплаве растворенного BN. Борат лития образуется в результате взаимодействия жидкого оксида лития с парами оксида бора. Из смеси В-FeO-MgO непрерывно поступают пары оксида бора, что обеспечивает постоянный состав бората лития. В результате наблюдается непрерывный рост длинных волокон и нанотрубок.

Предложенная эмпирическая модель зарождения и роста BNНТ из расплава бората Li позволяет сделать предположение о возможности их прямого синтеза из бората в атмосфере аммиака. Для проверки данного предположения были проведены эксперименты, в которых смесь В

и LiOH в соотношении B:LiOH = 10:1 помещалась в изотермическую зону печи при отсутствии паров оксида бора. При этом в процессе нагрева наблюдалось *in situ* образование бората Li.

Исследование полученных по данной методике продуктов синтеза показало, что при температуре 1200° C образовывались графеноподобные листы BN толщиной < 10 нм (рисунок 2а). В результате синтеза, проведенного при температуре 1280° C, были получены BN нанотрубки с диаметром 50-100 нм и длиной более 10 мкм (рисунок 2б). После синтеза, проведенного при температуре 1360° C, наблюдались BN наночастицы размером 100-150 нм (рисунок 3в). Результаты проведенных экспериментов подтвердили предположение о возможности прямого синтеза наноструктур из боратов, без дополнительной паровой фазы оксида бора.

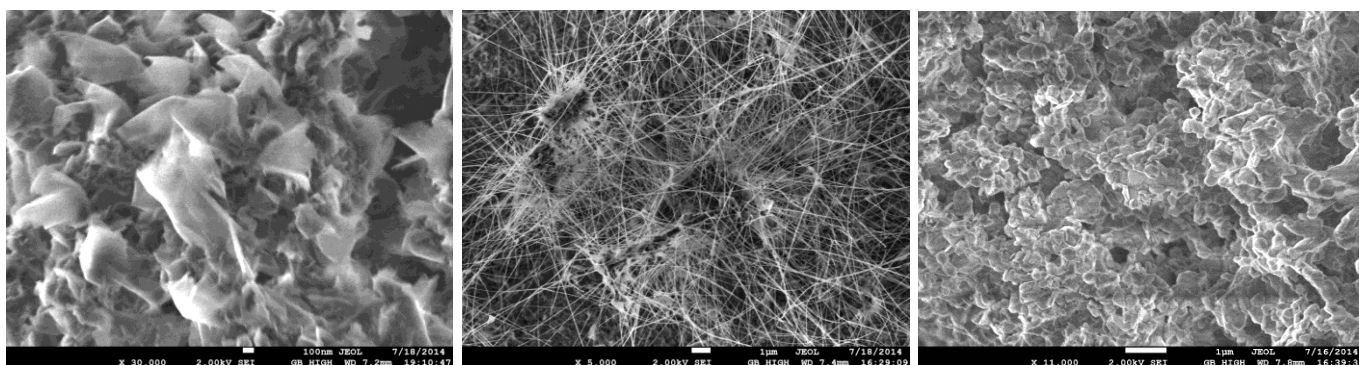


Рисунок 2 - Графеноподобные листы BN, синтезированные при температуре 1280° C (а); нанотрубки BN, синтезированные при температуре 1280° C (б); наночастицы BN, синтезированные при температуре 1360° C (в).

В главе также приведены результаты подробного исследования морфологии, кристаллической структуры, химического и фазового состава синтезированных наноструктур. Было показано, что все продукты синтеза состоят из чистого *h*-BN.

**В четвертой главе** приведены результаты исследований структуры и механических свойств композитов на основе быстрозакаленных Al лент, армированных *h*-BN (1 и 3 вес. % BNНТ и 1 вес. % BNНЧ).

Было установлено, что образцы с нанотрубками значительно жестче и прочнее, чем их аналоги, упрочненные наночастицами. Наибольший предел прочности, 150 МПа, был достигнут для образца с 3 вес. % BNНТ, что в 3 раза выше, чем у чистого Al полученного аналогичным методом спиннингования из расплава (рисунок 3).

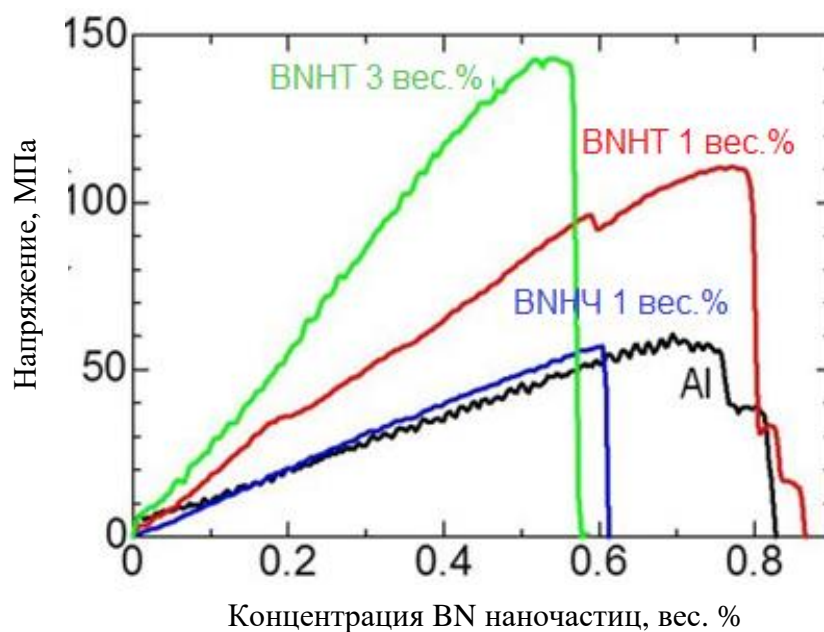


Рисунок 3 - Сравнительные кривые напряжения-деформации для быстрозакаленной Al ленты (черная кривая) и Al лент с добавками 1 вес. % BNHT (красная кривая), 3 вес. % BNHT (зеленая кривая) и 1 вес. % BNHC (синяя кривая).

При введении н-BN наблюдалось уменьшение размера зерен Al с 10 до 1-2 мкм. Результаты структурных исследований также показали, что наноструктуры относительно равномерно распределяются по объему композиционных лент. Для BNHT наблюдалась тенденция к преимущественной ориентировке вдоль продольной оси лент (рисунок 4).

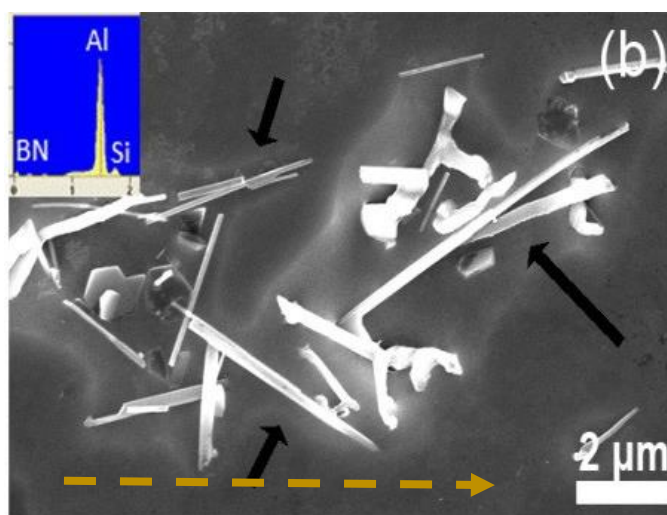


Рисунок 4 - Характерная СЭМ микрофотография BNHT, распределенных в Al матрице (направление вращения барабана и формирования ленты отмечено штриховой стрелкой).

Исследование композиционных лент методом ПЭМ-ВР после проведения механических испытаний на растяжение позволило продемонстрировать армирующую роль BNHT. Так, на рисунке 5а показаны две части нанотрубки, расположенные в алюминиевой матрице вблизи поверхности излома. Внутренняя часть трубки (отмеченная как 1) была телескопически вытянута из внешней оболочки (отмечена как 2) во время растяжения. Другим примером выполнения BNHT армирующих функций при проведении испытаний на разрыв является изображение, представленное на рисунке 5б. На микрофотографии видна разломленная на две части вдоль своей оси нанотрубка, что свидетельствует о существенных нагрузках во время испытания на растяжение. Таким образом, во время деформации происходит передача части нагрузки с алюминиевой матрицы на высокопрочные нанотрубки BN. Это объясняет наблюдаемый упрочняющий эффект от введения относительно длинных BNHT (вплоть до 10-20 мкм), по сравнению с BNНЧ (с диаметром 100 нм).

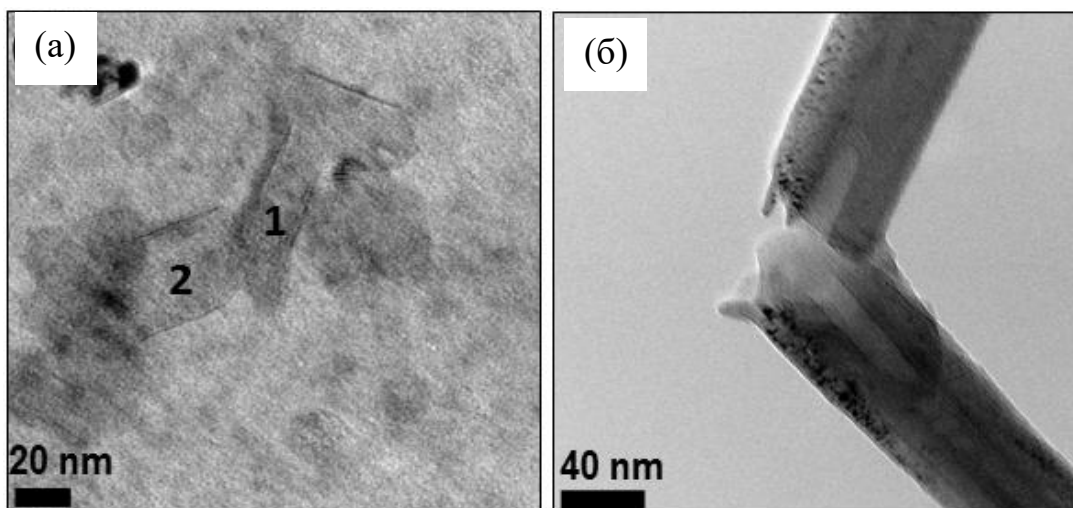


Рисунок 5 - ПЭМ-ВР изображения структуры быстрозакаленных образцов алюминия с 3 вес. % нанотрубок BN после тестов на растяжение при комнатной температуре. (а) Телескопически вытянутый сегмент нанотрубки BN (внутренняя и внешняя части нанотрубки отмечены соответственно цифрами 1 и 2); (б) излом одиночной нанотрубки.

Таким образом, проведенное исследование композиционных лент на основе Al, полученных методом спиннингования из расплава, позволило установить эффект упрочнения Al матрицы за счет введения BNHT. В случае лент, упрочненных BNНЧ, упрочняющий эффект был гораздо менее выражен. Однако, получение методом спиннингования из расплава материалов с высокими абсолютными значениями прочности связано с определенными трудностями вследствие образования большого количества дефектов и микротрещин в образцах.

**В пятой главе** приведены результаты исследования композитов на основе Al, синтезированных методом ИПС. Данный метод позволяет получать композиционные материалы с низкой пористостью и высокими механическими характеристиками. Метод ИПС не позволяет получать композиционные материалы с преимущественной ориентировкой упрочняющих добавок, поэтому в качестве армирующей добавки были использованы BNНЧ. Порошковые смеси готовились двумя методами: ультразвукового смешивания и механической активации порошков в высокоэнергетической шаровой мельнице.

Ультразвуковое смешивание состояло из двух стадий. Сначала наночастицы BN диспергировались в среде изопропилового спирта. На этой стадии разбивались агломераты и получалась однородная суспензия наночастиц. На второй стадии в суспензию добавляли порошок Al и проводили дополнительную ультразвуковую обработку, в результате чего была получена однородная смесь Al°BNНЧ. Были проведены предварительные эксперименты по определению оптимальных технологических параметров ультразвукового смешивания для получения однородных смесей. Наиболее однородную смесь порошков удалось получить, в случае, когда время первой и второй стадии ультразвуковой обработки составило соответственно 10 и 20 минут. Методом ультразвукового смешивания были подготовлены порошковые смеси Al с содержанием 0,5; 1,5; 3,0; 4,5; 6,0; 7,5 вес. % BNНЧ, а также Al с 0,5; 1,5; 3,0 вес. % BNНТ.

Были проведены механические испытания композиционных материалов, полученных с применением методики ультразвукового смешивания.

В результате испытаний композитов с добавлением нанотрубок, было установлено отрицательное влияние BNНТ на прочность спеченных композитов. Такой эффект может быть связан с агломерацией BNНТ по границам Al и невозможностью получить однородное распределение нанотрубок в Al матрице при получении образцов методом ИПС. Данное предположение было подтверждено в результате исследования микроструктуры полученных материалов.

Для композитов с добавлением BNНЧ, наоборот, было замечено существенное увеличение прочности по сравнению с чистым Al. На рисунке 6 приведены полученные зависимости предела прочности и предела текучести  $\sigma_{0,2}$  при комнатной температуре от концентрации BNНЧ. Максимальный предел прочности при растяжении составил 150 МПа для композита с содержанием BNНЧ 4,5 вес. %. Таким образом, добавление наночастиц может приводить к 50% увеличению прочности Al. Дальнейшее увеличение содержания наночастиц привело к снижению прочности на разрыв до 110 МПа. Полученные результаты свидетельствуют о том, что при увеличении содержания BNНЧ происходит их агломерация, что приводит к снижению механических свойств композитов.

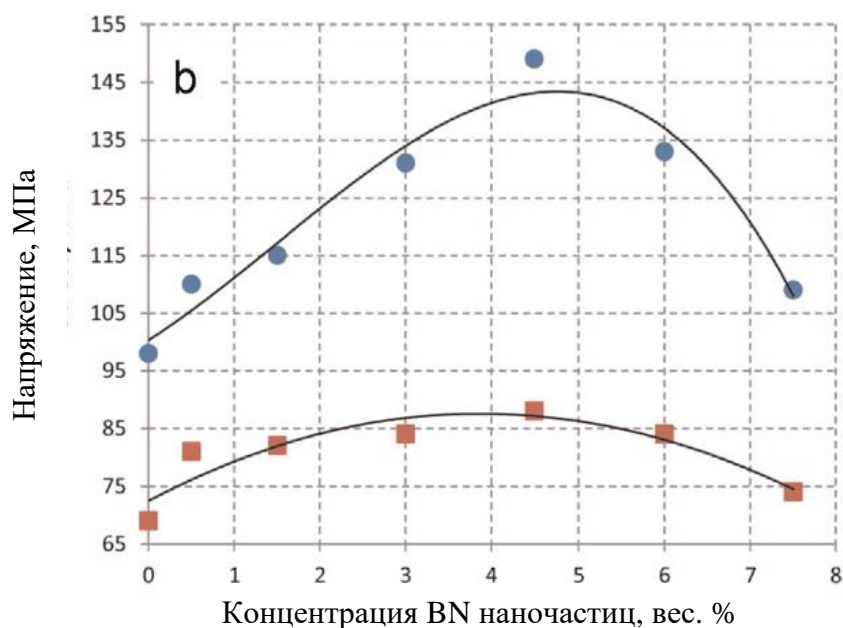


Рисунок 6 - Зависимости предела прочности (●) и предела текучести  $\sigma_{0,2}$  (■) при комнатной температуре от концентрации BNНЧ.

Образцы с оптимальным содержанием наночастиц, 4,5 вес. %, были синтезированы методом ИПС с временем выдержки при максимальной температуре ( $600^{\circ}\text{C}$ ) 5, 60 и 300 минут. В результате механических испытаний данных образцов было показано, что механические свойства ДКМ Al-BNНЧ в значительной степени зависят от продолжительности изотермической выдержки. При выдержке в процессе спекания при температуре  $600^{\circ}\text{C}$  в течение 5 мин, предел прочности на разрыв для ДКМ с 4,5 вес.% BNНЧ был даже ниже, чем прочность чистого Al, спеченного при тех же условиях. Когда длительность изотермической выдержки при  $600^{\circ}\text{C}$  была увеличена до 60 мин, предел прочности на разрыв для ДКМ стал на 50% выше, чем у чистого металла. Дальнейшее увеличение времени изотермической выдержки до 300 мин привело лишь к незначительному увеличению прочности до 160 МПа.

Также была исследована прочность композитов при температуре  $300^{\circ}\text{C}$ . Прочность материала с содержанием наночастиц 4,5 вес. % составила 119 МПа, что на 20% ниже, чем предел прочности при комнатной температуре, однако на 75% выше по сравнению с пределом прочности чистого Al при  $300^{\circ}\text{C}$ .

В данной главе также приведены результаты исследования структуры и химического состава полученных композиционных материалов. Методом ПЭМ было установлено, что относительно крупные частицы алюминия размером 2-3 мкм были окружены двухфазными областями, в котором BNНЧ равномерно распределены в Al матрице (рисунок 7а). ВР-ПЭМ исследования межфазной границы Al/BN показало, что на границе раздела отсутствуют отслоения и микротрещины, что



свидетельствует о том, что частицы BN хорошо смачиваются расплавленным Al. Также можно отметить отсутствие промежуточных фаз на границе раздела Al/BN (рисунок 7б).

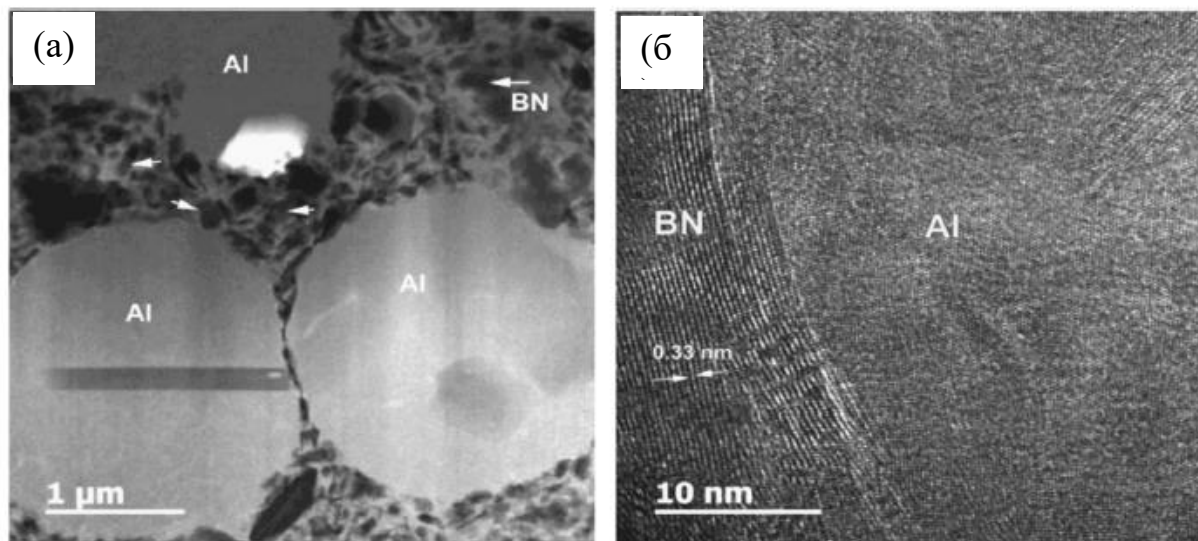


Рисунок 7 - ПЭМ изображения композита BN/Al, полученного методом ИПС при температуре 600 °С в течении 60 минут. Общий план (а); граница раздела BN/Al (б).

На основании результатов механических испытаний и структурных исследований был сделан вывод о том, что повышение прочности полученных композиционных материалов определяется образованием двухфазной структурной составляющей, в которой BNНЧ равномерно распределены в Al матрице. На основании полученных данных был сделан вывод о том, что для дальнейшего повышения прочности необходимо получить материал с более однородной структурой, где BNНЧ будут равномерно распределены по всему объему образца. Для этого на этапе смешивания шихты был использован метод механической активации исходных порошков в высокоэнергетической шаровой мельнице. Данный метод может обеспечить более эффективное разрушение агломератов наночастиц BN и повысить однородность распределения наночастиц BN в Al. С применением данного метода были получены образцы со следующим содержанием BNНЧ: 0,5, 1,5, 3, 4,5, 7 и 10 вес. %.

После механической активации, порошковые смеси спекались методом ИПС. Результаты механических испытаний образцов показали, что для ДКМ, полученных с применением механической активации, значительно увеличивается прочность. Максимальную прочность на разрыв при комнатной температуре показал образец с содержанием наночастиц BNНЧ – 4,5 вес. %. Прочность для данного образца составила 386 МПа, что на 320% больше чем у чистого Al. Кроме того, образцы были испытаны на одноосное растяжение при температуре 500° С. Максимальную

прочность продемонстрировал образец с содержанием 7 вес. % BNHЧ. Его прочность составила 170 МПа, что на 415% выше чем прочность чистого Al, испытанного при тех же условиях (рисунок 8).

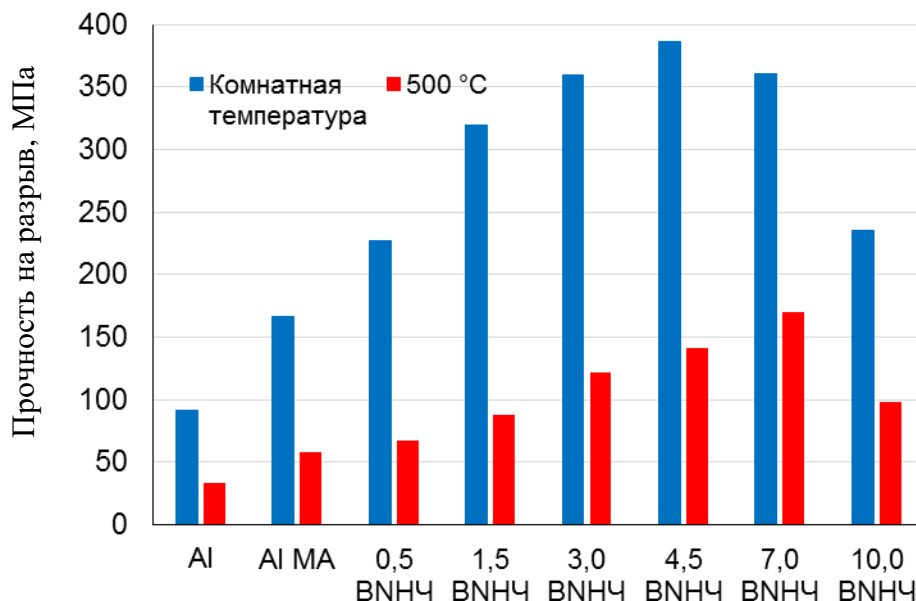
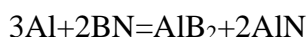


Рисунок 8 - Результаты испытаний на одноосное растяжение для ДКМ Al-BNHЧ полученных с применением метода механической активации.

Столь значительное увеличение прочности можно связать с тем, что в результате механической активации исходной смеси в шаровой мельнице было достигнуто однородное распределение упрочняющих частиц в Al матрице. Также механическая активация может способствовать протеканию реакции между Al и BN с образованием борида и нитрида Al:



Для проверки этой гипотезы и с целью прояснения механизма упрочнения полученных композитов были проведены исследования морфологии, кристаллической структуры и элементного состава как порошковых смесей после механической активации, так и спеченных композитов.

Проведенные исследования позволили установить, что после механической активации и спекания в образце присутствуют следующие структурные составляющие: зерна Al со средним размером 500 нм (точка 1 на рисунке 9б), включения  $\text{AlB}_2$  размером 200-500 нм (точка 2 на рисунке 9б), а так же включения BN и AlN размером < 100 нм (точка 3 на рисунке 9б). ВР-ПЭМ микрофотография участка, содержащего BN и AlN, представлена на рисунке 9г. Видно, что BN имеет характерную турбостратную структуру, на границе которой находятся частицы AlN размером ~10-20 нм. ВР-ПЭМ изображение AlN включения представлено на рисунке 9д. Межплоскостное расстояние для данной частицы соответствует 0,264, что соответствует плоскостям (100) для AlN.

Равномерное распределение в Al матрице керамических частиц с разными размерами и структурой приводит к существенному росту механических свойств.

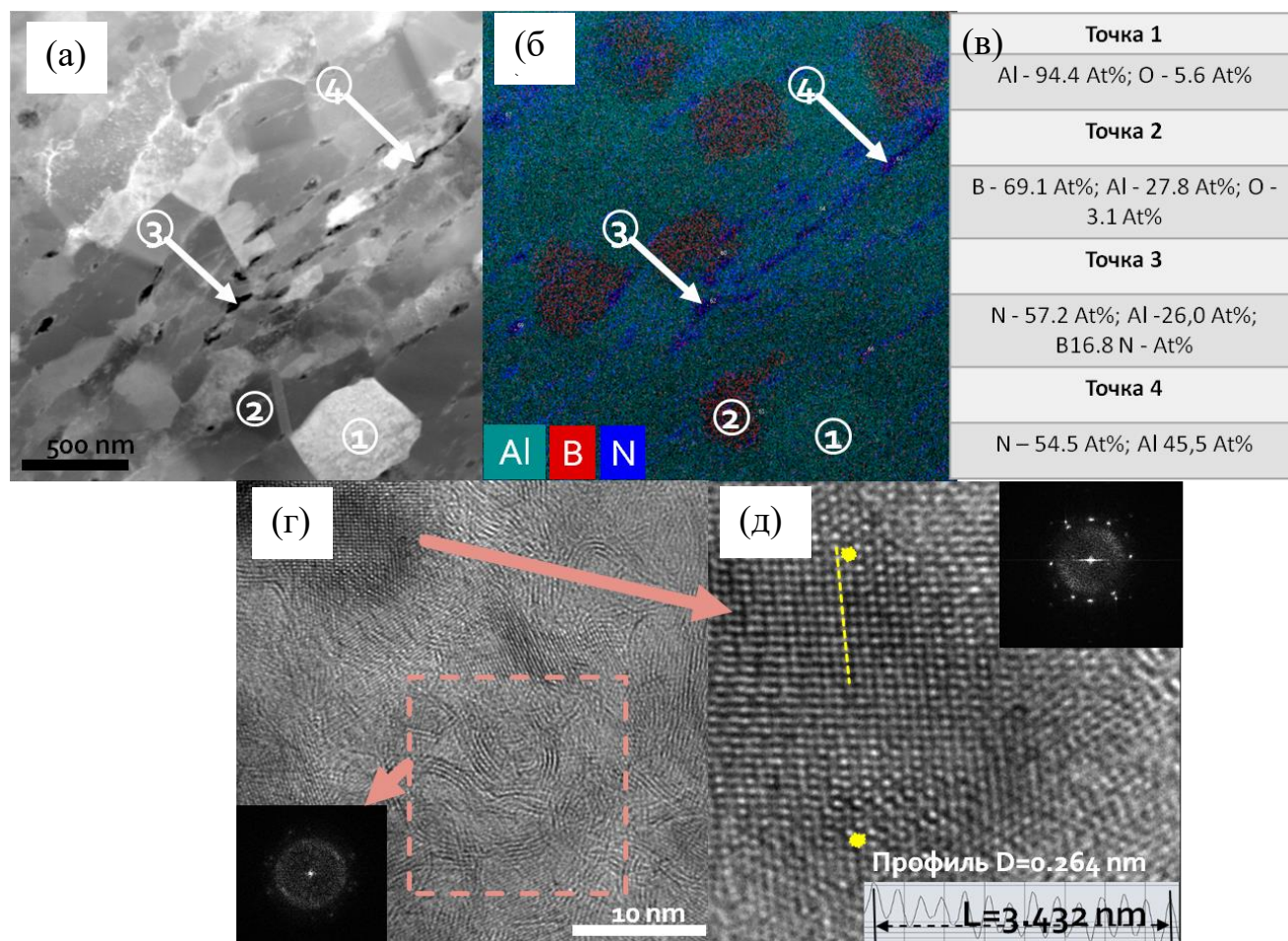


Рисунок 9 - Микрофотография композита Al-4,5% BNHC, полученная в режиме темнопольного сканирующего ПЭМ (а). ЭДС карта распределения элементов (б). Результаты точечного ЭДС анализа (в). ВР-ПЭМ микрофотография BN включения (г). ВР-ПЭМ микрофотография AlN включения.

В пятой главе были также исследованы механические свойства композиционного материала на основе сплава Д18 (Al + 0,5% Mg + 2,5% Cu) армированного BNHC с содержанием 4,5 вес. %. Порошковая смесь для данного ДКМ была получена методом механической активации. Далее материал спекался методом ИПС по описанной ранее методике. Прочность полученного композита достигла 417 МПа. Прочность сплава без добавления наночастиц BN составляет 340 МПа. Прочность композита на основе сплава Д18 оказалась выше прочности композита на основе чистого Al на 20%. Было проведено сравнение механических свойств композитов на основе чистого Al и сплава Д18 с содержанием наночастиц BNHC 4,5 вес. % при температуре 500° С. Прочность композита на основе Al при температуре 500° С составляет 187 МПа, а прочность ДКМ Д18-

4,5BNHЧ оказалась существенно меньше и составила 45 МПа. Столь низкая прочность может быть объяснена снижением температуры плавления для этого типа сплава в сравнении с чистым Al, так как испытания на растяжение проходили при температуре близкой к температуре плавления сплава (рисунок 10).

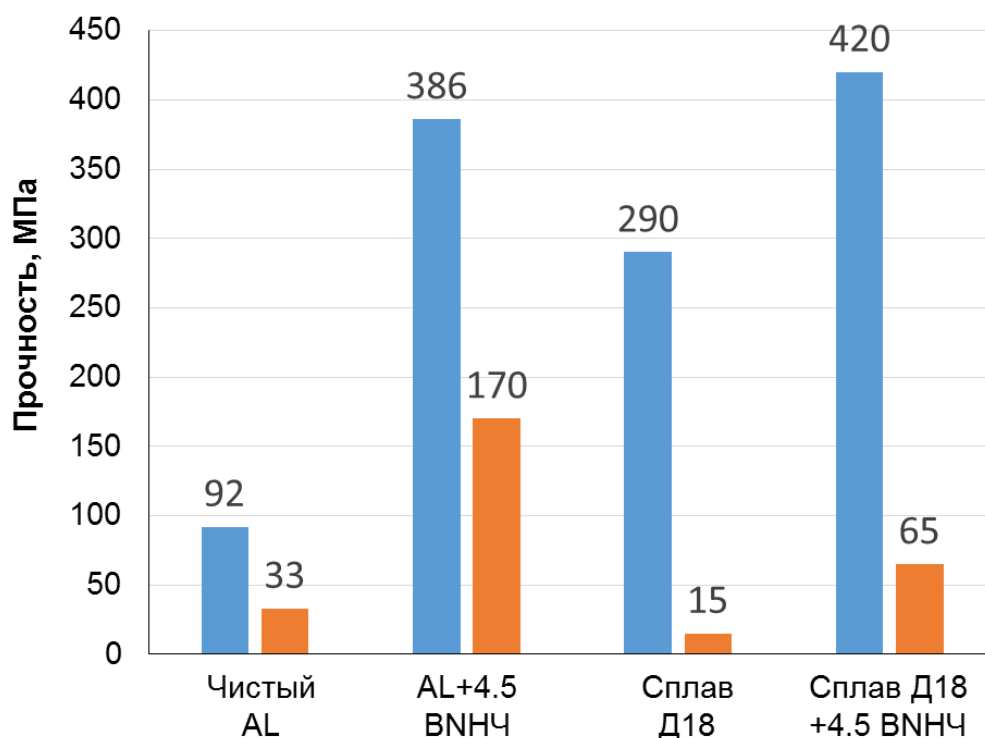


Рисунок 10 - Гистограмма пределов прочности на растяжение при комнатной температуре (■) и при 500° С (■) для чистого Al, ДКМ Al-4,5BNHЧ, сплава Д18 и ДКМ Д18-4,5BNHЧ.

На основании полученных в пятой главе результатов можно заключить, что полученные композиционные материалы обладают высокими механическими свойствами при температурах до 500° С и могут рассматриваться как перспективные конструкционные материалы в качестве альтернативы известным на данный момент ДКМ на основе Al.

## ОБЩИЕ ВЫВОДЫ ПО РАБОТЕ

1. Установлено, что оксиды Li, Na, K, Ca, Sr, Ba являются катализаторами для роста BN наноструктур в процессе их химического синтеза из газовой фазы. Показано, что при использовании оксидов Ca, Sr и Ba, продукты реакции содержали бораты соответствующих металлов, а в случае использования оксидов Li, Na и K продукты реакции содержали чистый BN.

2. Установлено, что рост нанотрубок BN в процессе химического синтеза из газовой фазы, при использовании Li-содержащих соединений в качестве катализаторов, происходит в узком интервале температур 1280-1320° С.

3. Предложена эмпирическая модель зарождения и роста нанотрубок BN, согласно которой рост нанофазы происходит из расплава бората Li, образованного *in situ* на стадии нагрева.

4. Предложена эмпирическая модель роста наноструктур BN, в основе которой лежит прямая реакция бората Li с аммиаком. Установлены температурные интервалы синтеза наноструктур различной морфологии: 1100-1200° С (графеноподобные листы), 1250-1300° С (нанотрубки), 1300-1350° С (наночастицы).

5. Методом спиннингования из расплава были получены композиционные ленты на основе Al, упрочненные нанотрубками BN, с прочностью при комнатной температуре на 300% выше, чем у чистого Al. Исследование структуры полученных композиционных лент методом просвечивающей электронной микроскопии показало, что нанотрубки выполняют роль армирующего каркаса, принимающего на себя часть нагрузки при деформации.

7. Методом искрового плазменного спекания были получены массивные образцы композиционных материалов на основе алюминия, упрочненного наночастицами BN. Показано, что максимальное упрочнение достигается при концентрации наночастиц 4.5 вес. %, при котором увеличение прочности по сравнению с чистым Al составило 150 % при комнатной и 190% при температуре 300° С. Методами сканирующей и просвечивающей микроскопии показано, что увеличение прочностных характеристик композита связано с образованием по границам Al зерен двухфазной наноструктуры Al/BN, выполняющей роль упрочняющего каркаса.

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

#### **Основные результаты диссертационной работы представлены в публикациях:**

1. Yamaguchi M., Pakdel A., Zhi C., Bando Y., Tang D.M., Faerstein K., Shtansky D., Golberg D. Utilization of multiwalled boron nitride nanotubes for the reinforcement of lightweight aluminum ribbons // *Nanoscale Research Letters*.- 2013.- V. 8.- Issue 1.- PP. 1-6.

2. Yamaguchi M., Bernhardt J., Faerstein K., Shtansky D., Bando Y., Golovin I.S., Sinning H.R., Golberg, D. Fabrication and characteristics of melt-spun Al ribbons reinforced with nano/micro-BN phases // *Acta Materialia*.- 2013.- V. 61.- Issue 20.- PP. 7604-7615.
3. Yamaguchi M., Meng F., Firestein K., Tsuchiya K., Golberg D. Powder metallurgy routes toward aluminum boron nitride nanotube composites, their morphologies, structures and mechanical properties // *Materials Science and Engineering A*.- 2014.- V. 604.- PP. 9-17.
4. Matveev A.T., Firestein K.L., Steinman A.E., Kovalskii A.M., Lebedev O.I., Shtansky D.V., Golberg, D. Boron nitride nanotube growth via boron oxide assisted chemical vapor transport-deposition process using  $\text{LiNO}_3$  as a promoter // *Nano Research*.- 2015.- V. 8.- Issue 6.- PP. 2063-2072.
5. Firestein K.L., Steinman A.E., Golovin I.S., Cifre J., Obratsova E.A., Matveev A.T., Kovalskii A.M., Lebedev O.I., Shtansky D.V., Golberg D., Fabrication, characterization, and mechanical properties of spark plasma sintered Al–BN nanoparticle composites // *Materials Science and Engineering A*.- 2015.- V. 642.- PP. 104-112.
6. Matveev A. T., Firestein K. L., Steinman A. E., Kovalskii A. M., Sukhorukova I. V., Lebedev O. I., Shtansky D. V., Golberg D. Synthesis of boron nitride nanostructures from borates of alkali and alkaline earth metals // *Journal of Materials Chemistry A*.- 2015.- V. 3.- Issue 41.- PP. 20749-20757.
7. Kovalskii A.M., Matveev A.T., Lebedev O.I., Sukhorukova I.V., Firestein K.L., Steinman A.E., Shtansky D.V., Golberg D. Growth of spherical boron oxynitride nanoparticles with smooth and petalled surfaces during a chemical vapour deposition process // *CrystEngComm*.- 2016.- V. 18.- Issue 35.- PP. 6689-6699.
8. Firestein K.L., Corthay S., Steinman A.E., Matveev A.T., Kovalskii A.M., Sukhorukova I.V., Golberg D., Shtansky D.V. High-strength aluminum-based composites reinforced with BN,  $\text{AlB}_2$  and  $\text{AlN}$  particles fabricated via reactive spark plasma sintering of Al-BN powder mixtures // *Materials Science and Engineering A*.- 2017.- V. 681.- PP.1-9.
9. Firestein K.L., Kvashnin D.G., Sheveyko A.N., Sukhorukova I.V., Kovalskii A.M., Matveev A.T., Lebedev O.I., Sorokin P.B., Golberg D., Shtansky D.V. Structural analysis and atomic simulation of Ag/BN nanoparticle hybrids obtained by Ag ion implantation // *Materials & Design*.- 2016.- V. 98.- PP.- 167-173.
10. Цветкова Е.М., Фаерштейн К. Л., Аникин Ю.А. Образование геометрических дефектов на контактной поверхности быстрозакаленных аморфных и нанокристаллических лент, полученных закалкой из расплава на вращающемся барабане – холодильнике // *Современные техника и технологии: сборник трудов XVIII Международной научно-практической конференции студентов, аспирантов и молодых ученых. В 3 т. Т. 2 / Томский политехнический университет.* – Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2012. с. 241- 242.

11. Фаерштейн К.Л., Цветкова Е.М., Аникин Ю.А. Экспериментальное изучение геометрических дефектов на контактной поверхности быстрозакаленных аморфных и нанокристаллических лент, полученных закалкой из расплава на вращающемся барабане – холодильнике. Современная техника и технологии: сборник трудов XVIII Международной научно-практической конференции студентов, аспирантов и молодых ученых. В 3 т. Т. 2 / Томский политехнический университет. – Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2012. с. 233 – 234.
12. Tsvetkova E., Filonov M., Firestein K. L., Anikin Yu. Influence of inter-phase interaction at the melt – cooling drum border on the quality of fast-quenched amorphous and nanocrystalline ribbons // Book of abstracts International Symposium on Metastable, Amorphous and Nanostructured Materials (ISMANAM) 18-22 June 2012, Moscow, P. 16.
13. Yamaguchi M., Pakdel A., Zhi C., Bando Y., Tang D.M., Faerstein K. L., Shtansky D.V., Golberg D. Aluminum/boron nitride nanotube composites // 14<sup>th</sup> Int. Conf. on the Science and Applications of Nanotubes, 26-28 June 2013, Espoo, Finland.
14. Yamaguchi M., Pakdel A., Zhi C., Bando Y., Tang D. M., Faerstein K., Shtansky D.V., Golberg D. Utilization of multiwalled boron nitride nanotubes for the reinforcement of lightweight aluminum and aluminum alloy ribbons // MANA International Symposium, 27 February - 1 March, 2013, Tsukuba, Japan.
15. Yamaguchi M., Pakdel A., Zhi C.Y, Bando Y., Tang D.M., Faerstein K., Shtansky D.V., Golberg D. Synthesis, structural analysis and mechanical properties of aluminum matrix/boron nitride nanotube hybrids // Osaka-University-NIMS International Workshop, 17-18 March, 2013, Tsukuba, Japan.
16. Штейнман А. Э., Фаерштейн К. Л., Матвеев А. Т., Образцова Е. А., Штанский Д. В., Гольберг Д. В. Формирование и характеристика тонких слоев гексагонального нитрида бора // XXV Российская конференция по электронной микроскопии, 2-7 июнь 2014, Черноголовка, Россия, Сборник тезисов.
17. Firestein K. L., Matveev A. T., Shtansky D. V., Golberg D. Nanostructured boron nitride coatings: synthesis, structure and properties // 3<sup>rd</sup> European Conference on NanoFilms&Al-NanoFunc Final Conference: Microstructural and chemical characterization in the nano-scale, 7-11 July 2014, Seville, Spain
18. Firestein K. L., Matveev A. T., Shtansky D. V., Golberg D. Effect of alkali and alkali earth element borates on BN nanostructures growth // XII International Conference on Nanostructured Materials (NANO 2014), 13-18 July 2014, Moscow, Russia.
19. Steinman A.E., Faerstein K.L., Matveev A.T., Obratsova E.A., Shtansky D.V., Golberg D. Exfoliation of the hexagonal boron nitride particles // XII International Conference on Nanostructured Materials (NANO 2014). 13-18 July 2014, Moscow, Russia.

20. Shtansky D.V., Matveev A.T., Kovalskii A. M., Sukhorukova I.V., Faerstein K.L., Steinman A.E., Golberg D. BN nanotubes and nanosheets and their utilization for structural and medical applications // ICMCTF 2014, April 28-May 02, 2014, San Diego, USA.
21. Firestein K. L., Matveev A. T., Shtansky D. V., Golberg D. Effect of lithium and silicon oxides on formation of boron nitride nanostructures // 14<sup>th</sup> International Conference on Plasma Surface Engineering, 15-19 September 2014, Garmisch-Partenkirchen, Germany.
22. Kovalskii A.M., Matveev A.T., Lebedev O. I., Sukhorukova I. V., Firestein K. L., Steinman A. E., Shtansky D. V., Golberg D. Hollow boron nitride spherical nanoparticles: synthesis, structure and applications // Trends in Nanotechnology International Conference (TNT2015), 7-11 September 2015, Toulouse, France.
23. Steinman A.E., Matveev A.T., Faerstein K.L., Kovalskii A.M., Sukhorukova I.V., Shtansky D.V., Golberg D. The synthesis of BN-nanostructures from borates of alkali and alkaline-earth metals // Trends in Nanotechnology International Conference (TNT2015) 7-11 September 2015, Toulouse, France.
24. Фаерштейн К. Л., Штейнман А. Э., Матвеев А. Т., Ковальский А. М., Штанский Д. В., Гольберг Д. В. Разработка композиционного материала на основе алюминия, упрочненного наночастицами гексагонального BN // 6<sup>ая</sup> Международная конференция «Кристаллофизика и деформационное поведение перспективных материалов» 26-28 мая 2015, Москва, Россия. Сборник тезисов.
25. Steinman A.E., Matveev A.T., Faerstein K.L., Kovalskii A.M., Sukhorukova I.V., Shtansky D.V., Golberg D. A new borate approach for the synthesis of BN-nanotubes with a high yield // The Sixteenth International Conference on the Science and Application of Nanotubes NT15, June 29 – July 3 2015, Nagoya, Japan.
26. Firestein K.L., Steinman A. E., Kvashnin D.G., Sheveyko A.N., Sukhorukova I.V., Kovalskii A.M, Matveev A.T., Lebedev O.I., Sorokin P.B., Golberg D., Shtansky D.V. Ag/BN nanoparticle hybrids obtained by Ag ion implantation // XV International Conference on Intergranular and Interphase Boundaries in Materials IIB2016, 23-27 May 2016, Moscow, Russia.
27. Faerstein K.L., Steinman A.E., Sukhorukova I.V., Kovalskii A.M., Matveev A.T., Golberg, D., Shtansky D. V. In situ TEM measurements of mechanical properties of individual spherical BN nanoparticles of different morphologies // The 16<sup>th</sup> European Microscopy Congress 2016 August 28 – September 2 2016, Lyon, France.
28. Faerstein K.L., Steinman A.E., Kovalskii A.M., Matveev A.T., Golberg D., Shtansky D. V. High strength Al matrix composites produced by combination of reactive ball milling and spark plasma sintering techniques // Materials Science and Engineering Congress (MSE), 27-29 September 2016, Darmstadt, Germany.



29. Faerstein K.L., Steinman A.E., Sukhorukova I.V, Kovalskii A.M., Matveev A.T., Golberg D., Shtansky D.V. Micro-mechanical tests of individual spherical BN nanoparticles in situ in TEM column // Materials Science and Engineering Congress (MSE), 27-29 September 2016, Darmstadt, Germany.

30. Steinman A.E., Matveev A.T., Faerstein K.L., Kovalskii A.M., Sukhorukova I.V., Golberg D., Shtansky D.V. Investigation of Li and Mg borates interaction with ammonia toward BN nanostructures synthesis // Materials Science and Engineering Congress (MSE), 27-29 September 2016, Darmstadt, Germany.

31. Штанский Д.В., Ковальский А.М., Матвеев А.Т., Фаерштейн К.Л. «Способ получения сферических наночастиц нитрида бора методом химического осаждения из газовой фазы», Ноу-хау № 92-164-2013 ОИС от «29» ноября 2013 г. зарегистрировано в Депозитарии ноу-хау НИТУ «МИСиС».

32. Штанский Д. В., Матвеев А. Т., Ковальский А. М., Фаерштейн К. Л., Штейнман А. Э., Сухорукова И. В. Заявка на патент - № 2016107791 «Способ получения нанопористого нитрида бора», Дата приоритета: 03.03.2016.

33. Штанский Д. В., Матвеев А. Т., Ковальский А. М., Фаерштейн К. Л., Штейнман А. Э., Сухорукова И. В. Заявка на патент - № 2016107792 «Способ получения покрытий из нанолистов нитрида бора», Дата приоритета: 03.03.2016.

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