

К. т. н. **А. П. Чижилов** (✉), **А. С. Константинов**

*ФГБУН «Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения имени А. Г. Мерджанова РАН (ИСМАН)»,
г. Черноголовка Московской обл., Россия*

УДК 544.45,53.091,53.092

ПОЛУЧЕНИЕ КЕРАМИЧЕСКИХ ПЛАСТИН НА ОСНОВЕ $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--TiB}_2$ МЕТОДОМ СВОБОДНОГО СВС-СЖАТИЯ

Методом свободного СВС-сжатия получены керамические пластины размерами $90 \times 40 \times 7$ мм и плотностью $3,41 \text{ г/см}^3$. Полученные пластины состоят из трех фаз: оксида алюминия, диборида титана и муллита. Пластины имеют композиционную структуру: матрицу на основе Al_2O_3 с распределенными в ней частицами диборида титана. Также в структуре полученных пластин наблюдались вискры моноборида титана толщиной около 100 нм. Представлены результаты высокотемпературных испытаний пластин в интервале $900\text{--}1200^\circ\text{C}$ в течение 10 ч, получены зависимости истинной скорости привеса массы и удельного привеса массы образцов в ходе испытаний.

Ключевые слова: самораспространяющийся высокотемпературный синтез, свободное СВС-сжатие, композиционный материал.

ВВЕДЕНИЕ

Современная металлургическая промышленность испытывает большую потребность в разработке новых материалов, способных выдерживать не только высокие температуры, но и абразивное воздействие различных расплавов [1–3]. В качестве таких материалов могут быть использованы керамические композиции на основе оксидов, упрочненных различными твердыми частицами, например боридов и карбидов [4, 5]. Среди оксидных керамических материалов широкое распространение получила керамика на основе Al_2O_3 благодаря сочетанию полезных эксплуатационных свойств и высокой доступности [6–8]. Керамика на основе Al_2O_3 обладает высокими показателями твердости и химической инертности [9]. Однако эта керамика обладает и рядом недостатков, например, хрупкостью и низкой способностью сопротивляться термоудару [10]. Улучшить свойства керамики можно путем создания керамических композиционных материалов на основе Al_2O_3 , в котором распределены упрочняющие частицы карбидов, боридов, нитридов и т. д. [11, 12]. Так, например, добавление частиц диборида и дисилицида титана в Al_2O_3 дает возможность получить ком-

позиционный материал с высокой твердостью, вязкостью разрушения и пределом прочности при разрыве [13, 14]. Введение 10,5 об. % TiC в Al_2O_3 позволяет повысить вязкость разрушения материала по сравнению с чистым Al_2O_3 на 17 % [15]. Использование частиц кубического нитрида бора в качестве упрочняющей фазы до 20 об. % повышает вязкость разрушения композиционного материала на $1,5 \text{ МПа} \cdot \text{м}^{1/2}$ [16]. Таким образом, создание композиционных материалов на основе Al_2O_3 является перспективным способом для расширения и улучшения свойств таких материалов и применения их в новых областях металлургии.

На сегодняшний день существует большое количество методов синтеза керамических композиционных материалов и получения изделий на их основе [17]. К перспективным методам получения изделий из композитной керамики является самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС) [18, 19]. Для организации процесса прямого получения изделий в 1975 г. были начаты исследования по разработке метода, сочетающего СВС с последующим прессованием горячих продуктов горения [20, 21]. Особенно перспективен данный метод для получения крупных изделий, габариты которых превышают 100 мм [22]. Так как изготовление таких изделий традиционными методами, такими как спекание и горячее прессование, является трудоемким и энергозатратным, преимущества СВС-процессов очевидны. Процесс СВС-прессования осуществляется в условиях пристенного внешнего трения по поверхности



А. П. Чижилов
E-mail: chij@ism.ac.ru

пресс-формы, и из-за потерь на межчастичное и внешнее трение происходит резкое уменьшение усилия прессования по высоте порошковой заготовки. Чем больше внешнее трение, тем больше неоднородность распределения давления, плотности и прочности в получаемой прессовке. Из-за внешнего трения одностороннее прессование практически непригодно для получения прессовок с отношением высоты к диаметру более 2.

В дальнейшем были разработаны методы прямого получения изделий в одну технологическую стадию в результате сочетания СВС-процесса и последующего высокотемпературного сдвигового деформирования продуктов синтеза, а именно СВС-экструзии [23] и свободного СВС-сжатия [24, 25]. Применение этих методов позволяет избежать необходимости внешнего нагрева и длительной выдержки за счет использования внутренней энергии, выделяющейся в ходе химической реакции. Для СВС характерна высокая температура реакции (выше 2000 °С) [26], синтезируемые продукты находятся в пластичном состоянии. Таким образом, за счет приложения давления непосредственно после окончания химической реакции продукты синтеза могут быть скомпактированы до беспористого состояния и нужного размера. При свободном СВС-сжатии используется наиболее благоприятная схема напряженного состояния и сдвигового пластического деформирования материала, что способствует «залечиванию» макротрещин и пор в деформированном материале, дает возможность получать прессовки с отношением высоты к диаметру более 2 и использовать гидравлические прессы с малым усилием.

Цель настоящей работы — получение керамических пластин на основе $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--TiB}_2$ методом свободного СВС-сжатия, а также изучение их фазового состава, микроструктуры и свойств.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДИКИ

Объектом исследования является исходная порошковая система $3\text{TiO}_2 + 4\text{Al} + 2\text{SiO}_2 + 6\text{B} + x(\text{Ti} + 2\text{B})$, где x — содержание от 0 до 30 мас. % (табл. 1). Синтез керамических композиционных материалов в указанной системе осуществляли в режиме СВС. Оксид титана восстанавливается алюминием с образованием оксида алюминия и свободного титана, который, взаи-

модействуя со свободным бором, образует диборид титана. Образовавшийся оксид алюминия взаимодействует с оксидом кремния с образованием муллита.

Керамические пластины получали методом свободного СВС-сжатия, масса исходных образцов составляла 100 г, давление прессования 60 МПа. В результате были получены керамические пластины размерами 90×40×7 мм.

Плотность полученных пластин измерялась гидростатическим методом. Испытания на жаростойкость проводили в высокотемпературной печи в воздушной среде в течение 10 ч при 900–1200 °С. Фазовый состав и микроструктуру изучали с помощью рентгенофазового анализа (РФА) и сканирующей электронной микроскопии (СЭМ).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Исходная многокомпонентная система выбрана таким образом, чтобы в результате СВС получить керамический композиционный материал. В данном материале матрицей является Al_2O_3 , упрочненный частицами TiB_2 . Также в систему был введен SiO_2 в качестве огнеупорной составляющей, который с Al_2O_3 способен образовывать муллит.

При изменении соотношения исходных компонентов фазовый состав продуктов синтеза качественно не меняется, в результате СВС образовывались три фазы: Al_2O_3 , TiB_2 и муллит (рис. 1, табл. 2).

Из состава 1 (с наибольшим содержанием муллита), методом свободного СВС-сжатия получены керамические пластины (рис. 2). Фазовый состав полученных пластин совпадал с составом материала, синтезированного без приложения давления (см. рис. 1, состав 1).

Полученные пластины имеют композиционную структуру (рис. 3) — оксидную матрицу (спектры S_6 , S_6) с распределенными в ней частицами TiB_2 (спектры S_1 , S_2). В структуре материала также присутствуют пластинчатые частицы, соответствующие TiB , толщиной около 100 нм (рис. 4). Из-за их малого количества они не отображаются на РФА. Плотность полученных пластин составила 3,41 г/см³.

Высокотемпературные испытания полученных пластин показали, что в первый час термообработки наблюдается максимальная скорость прироста массы образцов при всех температурах (рис. 5, а). Далее, за счет образования плен-

Таблица 1. Соотношение исходных компонентов, мас. %

Состав	TiO ₂	Al	SiO ₂	B	Ti
1	45,0	20,3	22,5	12,2	—
2	40,5	18,3	20,2	14,1	6,9
3	36,0	16,2	18,0	16,0	13,8
4	31,5	14,2	15,8	17,8	20,7

Таблица 2. Соотношение фаз в синтезированных материалах, мас. %

Состав	Al ₂ O ₃	TiB ₂	Муллит
1	37,2	52,5	10,3
2	45,1	47,3	7,6
3	35,9	59,3	4,8
4	31,9	62,4	5,7

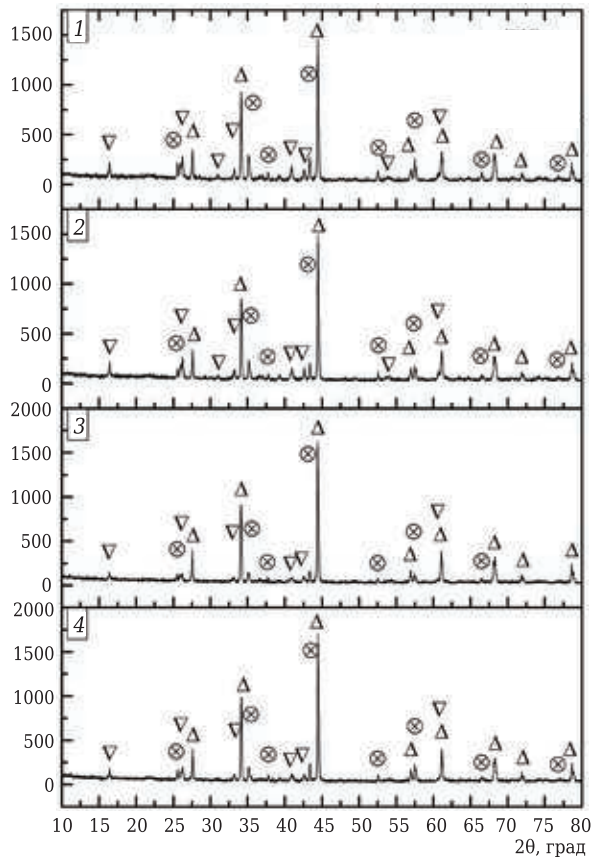
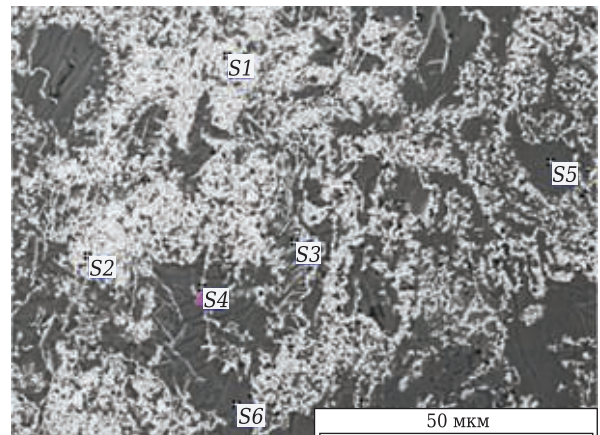
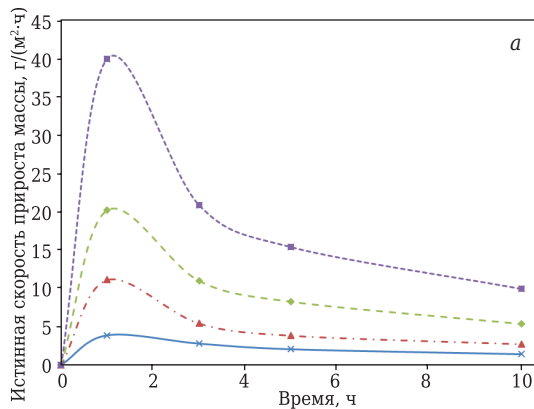


Рис. 1. Фазовый состав синтезированных материалов: 1 — без добавки (Ti + 2B); 2 — с добавкой 10 мас. % (Ti + 2B); 3 — с добавкой 20 мас. % (Ti + 2B); 4 — с добавкой 30 мас. % (Ti + 2B); Δ — TiB₂; ⊕ — Al₂O₃; ∇ — мультит



Рис. 2. Полученная пластина



Спектр	B	O	Al	Si	Ti	Fe
S1	10,90	—	—	6,88	78,78	3,43
S2	6,86	—	—	10,94	78,70	3,49
S3	10,01	31,25	14,69	15,97	28,08	—
S4	14,97	33,76	6,06	9,25	35,95	—
S5	—	54,70	35,83	9,47	—	—
S6	—	54,16	24,33	20,08	1,43	—

Рис. 3. Микроструктура полученных пластин

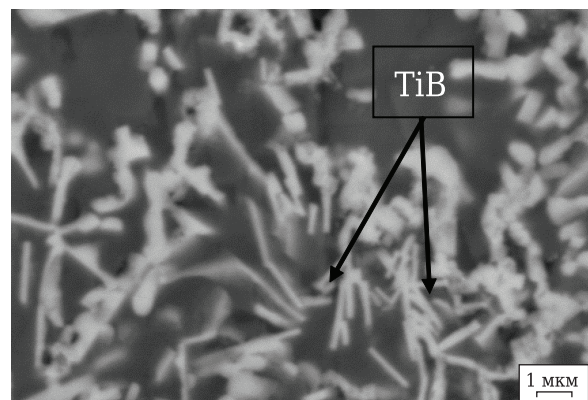


Рис. 4. Частицы TiB в структуре полученных пластин

ки на поверхности, скорость привеса снижается и постепенно выходит на плато. При температуре отжига 900 °C скорость прироста массы слабо меняется в ходе испытаний, в первый час ее величина составляет 3,9 г/(м²·ч), через 10 ч — 1,42 г/(м²·ч). При температуре отжига 1200 °C

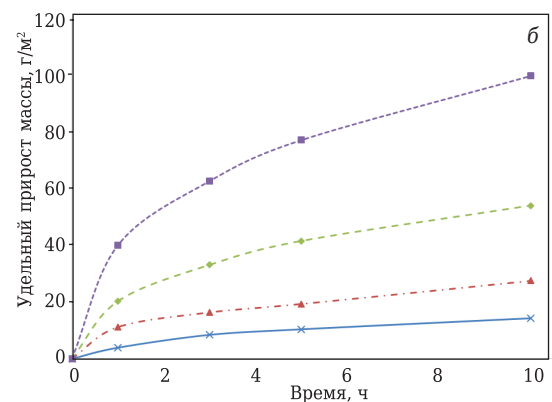


Рис. 5. Зависимости истинной скорости прироста массы (а) и удельного прироста массы (б) образцов от времени. Температура термообработки: × — 900 °C; ▲ — 1000 °C; ◆ — 1100 °C; ■ — 1200 °C

скорость прироста массы в первый час максимальная и достигает величины 40 г/(м²·ч), затем резко падает, и через 10 ч испытаний ее величина становится 10 г/(м²·ч). При 900 °С за 10 ч величина удельного прироста массы составила 14 г/м² (рис. 5, б). При дальнейшем повышении температуры отжига величина прироста массы плавно возрастает, а при достижении 1200 °С резко возрастает до 100 г/м². В работе [27] показано, что керамический композиционный материал состава Al₂O₃-TiB₂, полученный в результате сочетания СВС-процессов и динамического компактирования, в ходе отжига при 900 °С в течение 5 ч имел прирост массы около 8 %. Образцы, полученные в настоящей работе при той же температуре отжига в течение 10 ч, имели значительно меньший прирост (0,35 %), что указывает на их преимущества по сравнению с материалами, полученными СВС-компактированием.

Библиографический список

1. **Poirier, J.** New advances in the laboratory characterization of refractories: testing and modelling / J. Poirier, E. Blond, E. de Bilbao [et al.] // Metallurgical Research & Technology. — 2017. — Vol. 114, № 6. — P. 1–16.
2. **Poirier, J.** A review: influence of refractories on steel quality / J. Poirier // Metallurgical Research & Technology. — 2015. — Vol. 112, № 4. — Article № 410.
3. **Ерохин, В. В.** Изготовление режущих пластин из минералокерамики на основе нанодисперсных порошков / В. В. Ерохин // Научно-технический вестник Брянского государственного университета. — 2016. — № 4. — С. 27–32.
4. **Torosyan, K. S.** Reactive, nonreactive, and flash spark plasma sintering of Al₂O₃/SiC composites — A comparative study / K. S. Torosyan, A. S. Sedegov, K. V. Kuskov [et al.] // J. Am. Ceram. Soc. — 2020. — Vol. 103, № 1. — P. 520–530.
5. **Yang, P.** Mechanism of self-propagating high-temperature synthesis of AlB₂-Al₂O₃ composite powders / P. Yang, G. Q. Xiao, D. H. Ding [et al.] // Refract. Ind. Ceram. — 2019. — Vol. 60, № 1. — P. 46–54.
6. **Ян, П.** Механизм самораспространяющегося высокотемпературного синтеза композитных AlB₂-Al₂O₃ порошков / П. Ян, Г. Сяо, Д. Дин [и др.] // Новые огнеупоры. — 2019. — № 1. — С. 27–36.
7. **Abyzov, A. M.** Aluminum oxide and alumina ceramics (review). Part 1. Properties of Al₂O₃ and commercial production of dispersed Al₂O₃ / A. M. Abyzov // Refract. Ind. Ceram. — 2019. — Vol. 60, № 1. — P. 24–32.
8. **Абызов, А. М.** Оксид алюминия и алюмооксидная керамика (обзор). Часть 1. Свойства Al₂O₃ и промышленное производство дисперсного Al₂O₃ / А. М. Абызов // Новые огнеупоры. — 2019. — № 1. — С. 16–23.
9. **Panasjuk, G. P.** A new method for synthesis of fine crystalline magnesium aluminate spinel / G. P. Panasyuk, I. V. Kozerozhets, M. N. Danchevskaya [et al.] // Doklady Chemistry. — 2019. — Vol. 487. — P. 218–220.
10. **Panasjuk, G. P.** Preparation of fine-grained corundum powders with given properties: crystal size and habit control / G. P. Panasyuk, L. A. Azarova, V. N. Belan [et al.]

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Впервые методом свободного СВС-сжатия в условиях горения и высокотемпературного сдвигового деформирования получены керамические пластины на основе Al₂O₃-TiB₂ размерами 90×40×7 мм и плотностью 3,41 г/см³, которые имеют композиционную структуру в виде матрицы на основе Al₂O₃ с распределенными в ней частицами TiB₂. В структуре полученных пластин также наблюдали висеры TiB толщиной около 100 нм;

В результате высокотемпературных испытаний полученных пластин показано, что в первые часы термообработки наблюдается максимальная скорость прироста массы образцов, которая после первого часа снижается и постепенно выходит на плато. Полученные образцы имеют прирост массы 0,35 %, что свидетельствует о перспективности их применения при высоких температурах.

11. **Theoretical Foundations of Chemical Engineering.** — 2018. — Vol. 52, № 5. — P. 879–886.
12. **Abyzov, A. M.** Research on the development of high-quality aluminum oxide ceramic (review). Part 1. Sintering with additives, reactive sintering, production of reinforced composites / A. M. Abyzov // Glass and Ceramics. — 2018. — Vol. 75, № 7/8. — P. 293–302.
13. **Shen, Z. J.** Spark plasma sintering of alumina / Z. J. Shen, M. Johnsson, Z. Zhao [et al.] // J. Am. Ceram. Soc. — 2002. — Vol. 85, № 8. — P. 1921–1927.
14. **Tai, Q.** Review: High temperature deformation of Al₂O₃-based ceramic particle or whisker composites / Q. Tai, A. Mocellin // Ceram. Int. — 1999. — Vol. 25, № 5. — P. 395–408.
15. **Galusek, D.** Alumina matrix composites with non-oxide nanoparticle addition and enhanced functionalities / D. Galusek, D. Galuskova // Nanomaterials. — 2015. — Vol. 5, № 1. — P. 115–143.
16. **Li, M. S.** Crack-healing behavior of Al₂O₃-TiB₂-TiSi₂ ceramic material / M. S. Li, C. Z. Huang, B. Zhao [et al.] // Ceram. Int. — 2018. — Vol. 44, № 2. — P. 2132–2137.
17. **Li, M. S.** Mechanical properties and microstructure of Al₂O₃-TiB₂-TiSi₂ ceramic tool material / M. S. Li, C. Z. Huang, B. Zhao [et al.] // Ceram. Int. — 2017. — Vol. 43, № 16. — P. 14192–14199.
18. **Shi, S. F.** Ti and TiC co-toughened Al₂O₃ composites by in-situ synthesis from reaction of Ti and MWCNT / S. F. Shi, T. Sekino, S. H. Cho [et al.] // Materials Science and Engineering a-Structural Materials Properties Microstructure and Processing. — 2020. — Vol. 777. — Article № 139066.
19. **Klimczyk, P.** Phase stability and mechanical properties of Al₂O₃-c-BN composites prepared via spark plasma sintering / P. Klimczyk, P. Wyzga, J. Cyboron [et al.] // Diamond and Related Materials. — 2020. — Vol. 104. — Article № 107762.
20. **Schneider, H.** Structure and properties of mullite — A review / H. Schneider, J. Schreuer, B. Hildmann // J. Eur. Ceram. Soc. — 2008. — Vol. 28, № 2. — P. 329–344.
21. **Shaikh, N.** Self-propagating high-temperature synthesized ceramic materials for oil and gas wells:

application and the challenges / N. Shaikh, K. Patel, S. Pandian [et al.] // Arabian Journal of Geosciences. — 2019. — Vol. 12, № 17. — Article № 538.

19. **Гао, Н. Д.** Manufacture and characteristics of Al_2O_3 composite coating on steel substrate by SHS process / H. D. Gao, Z. H. Wang, J. Shao // Rare Metals. — 2019. — Vol. 38, № 7. — P. 704–712.

20. **Рогачев, А. С.** Горение для синтеза материалов: введение в структурную макрокинетику / А. С. Рогачев, А. С. Мукасян. — М. : Физматлит, 2012. — 400 с.

21. **Кванин, В. Л.** Получение крупногабаритных твердосплавных изделий — одно из технологических направлений, использующих процесс СВС / В. Л. Кванин, Н. Т. Балихина // Известия вузов. Цветная металлургия. — 2006. — № 5. — С. 50–61.

22. **Амосов, А. П.** Порошковая технология самораспространяющегося высокотемпературного синтеза материалов / А. П. Амосов, И. П. Боровинская, А. Г. Мержанов. — М. : Машиностроение, 2007. — 567 с.

23. **Pazniak, A.** Dense Ti_3AlC_2 based materials obtained by SHS-extrusion and compression methods / A. Pazniak, P. Bazhin, I. Shchetinin [et al.] // Ceram. Int. — 2019. — Vol. 45, № 2. — P. 2020–2027.

24. **Stolin, A. M.** Free SHS-compression method for producing large-sized plates from ceramic materials

/ A. M. Stolin, P. M. Bazhin, A. S. Konstantinov [et al.] // Refract. Ind. Ceram. — 2019. — Vol. 60, № 3. — P. 261–263.

Столин, А. М. Метод свободного СВС-сжатия для получения крупногабаритных плит из керамических материалов / А. М. Столин, П. М. Бажин, А. С. Константинов [и др.] // Новые огнеупоры. — 2019. — № 5. — С. 100–103.

25. **Stolin, A. M.** Production of large compact plates from ceramic powder materials by free SHS compaction / A. M. Stolin, P. M. Bazhin, A. S. Konstantinov [et al.] // Doklady Chemistry. — Vol. 480. — P. 136–138.

26. **Aulchenko, V. M.** Investigations of fast processes by X-ray diffraction methods at the Siberian Synchrotron and Terahertz Radiation Center / V. M. Aulchenko, V. V. Zhulanov, G. N. Kulipanov [et al.] // Physics-Uspekhi. — 2018. — Vol. 61, № 6. — P. 515–530.

27. **Mishra, S. K.** Alumina-titanium diboride in situ composite by self-propagating high-temperature synthesis (SHS) dynamic compaction: effect of compaction pressure during synthesis / S. K. Mishra, V. Gokul, S. Paswan // Int. J. Refract. Met. Hard Mater. — 2014. — Vol. 43. — P. 19–24. ■

Получено 22.01.21

© А. П. Чижиков,

А. С. Константинов, 2021 г.

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ

35th Assembly
AMC
Advanced Materials Congress

European Advanced Materials Congress
22 - 24 March 2021 | Stockholm, Sweden

JOIN US IN THE
CITY OF NOBEL
STOCKHOLM, SWEDEN

<https://www.advancedmaterialscongress.org/oct20/>