

К. т. н. А. П. Чижиков, А. С. Константинов, М. С. Антипов,
д. т. н. П. М. Бажин (✉), д. ф.-м. н. А. М. Столин

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

УДК 661.862.22[539.383

КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--SiC--TiB}_2$, ПОЛУЧЕННЫЕ МЕТОДОМ СВС-ЭКСТРУЗИИ, И ИХ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫЙ ОТЖИГ

В результате сочетания процессов самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) и сдвигового высокотемпературного деформирования, реализованного в методе СВС-экструзии, были получены керамические стержни на основе $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--SiC--TiB}_2$. Изучено влияние технологических параметров процесса (время задержки, давление прессования) на длину полученных стержней. Проведен отжиг полученных материалов в интервале 1000–1300 °С, изучена микроструктура и фазовый состав материалов до и после термообработки.

Ключевые слова: самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС), оксид алюминия, диборид титана, карбид кремния, СВС-экструзия, композиционный материал, термообработка.

ВВЕДЕНИЕ

В современной промышленности существует большая потребность во внедрении новых материалов с повышенными эксплуатационными свойствами: высокой твердостью, износостойкостью, коррозионной стойкостью, химической инертностью, жаростойкостью, способностью сопротивляться термическому удару и т. д. Приведенными свойствами обладают керамические композиционные материалы [1, 2]. Одним из перспективных видов керамических композитов являются материалы с матрицей на основе Al_2O_3 [3–5]. Оксид алюминия получил большое распространение благодаря сочетанию высокой твердости, химической стойкости и доступности [6, 7]. Композиционные материалы на его основе применяют в разных областях промышленности для изготовления режущей керамики [8, 9], огнеупорных материалов [10], высокотемпературных тиглей [11], чехлов для термодар [12] и других изделий. В качестве упрочняющих компонентов, которые вводят в оксидную матрицу, используют разные высокотвердые фазы боридов, карбидов, нитридов и др. [13–15].

На сегодняшний день существуют различные технологии получения компактных заготовок из

керамических композиционных материалов. К ним можно отнести различные виды горячего прессования [16], спекание [17], искровое плазменное спекание [18], формование литьем [19], высокоэнергетические и импульсные методы консолидации [20] и т. д. Общей чертой перечисленных методов является необходимость в большом количестве технологических операций и использовании внешних источников энергии. В связи с этим перспективными являются методы получения компактных керамических изделий в одну технологическую стадию. К таким методам относятся СВС-экструзия [21] и СВС-сжатие [22]. Ключевой особенностью данных методов является сочетание процессов самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) и сдвигового пластического деформирования. Эти новые технологические процессы объединяет использование реологического эффекта тиксотропии — уменьшения вязкости структурированных твердых или твердожидких продуктов синтеза со временем [23, 24]. Благодаря тому, что СВС протекает при высоких температурах (выше 2000 °С) и за короткое время (несколько секунд), продукты синтеза находятся в разогретом состоянии и обладают повышенной способностью к пластическому деформированию. Таким образом, благодаря эффекту тиксотропии при приложении давления к горячим продуктам синтеза возможно формование материала и получение готового изделия в одну технологическую стадию в определенном температурно-временном интервале.



П. М. Бажин

E-mail: bazhin@ism.ac.ru

Цель настоящей работы — получение керамических стержней на основе композиционного материала $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--SiC--TiB}_2$ методом СВС-экструзии, а также изучение влияния высоких температур и технологических параметров процесса на длину выдавленных стержней, их структуру и фазовый состав.

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДИКИ ИССЛЕДОВАНИЯ

В качестве объекта исследования выбран керамический композиционный материал $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--SiC--TiB}_2$. Как показано в работе [25], композиционная керамика $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--SiC}$ обладает превосходными механическими и физическими свойствами (твердость и трещиностойкость) и является перспективной для применения в качестве режущей керамики. Однако такая композиция является изолятором, что делает ее непригодной для электроискровой обработки, в частности для электроискрового легирования. Для решения этой проблемы в состав были введены проводящие частицы третьей фазы TiB_2 , который является проводником и обладает высокой твердостью.

В качестве исходных материалов для получения изделий использовали порошки оксида кремния, алюминия, углерода, титана и бора. Реакция протекала за счет алюмотермического восстановления SiO_2 и реакции образования TiB_2 .

Получение изделий осуществляли методом СВС-экструзии. Указанные выше исходные порошки предварительно просушивали, затем смешивали в шаровой мельнице в стехиометриче-

ском соотношении. Далее из полученной смеси прессовали цилиндрические заготовки массой 50 г и относительной плотностью 0,7. Для иницирования СВС-процесса исходные заготовки предварительно нагревали до 300 °С.

Изучение фазового состава полученных материалов осуществляли методом рентгенофазового анализа (РФА) на дифрактометре ДРОН-ЗМ. Микроструктуру полученных материалов изучали методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) с использованием электронного микроскопа Carl Zeiss LEO 1450 VP.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В настоящей работе методом СВС-экструзии были получены керамические стержни длиной до 465 и диаметром 5 мм на основе выбранного материала (рис. 1, в). Для оптимизации процесса получения керамических стержней необходимо было получить оптимальные значения технологических параметров процесса СВС-экструзии для выбранного объекта исследования.

Одними из наиболее важных технологических параметров СВС-экструзии являются время задержки t_3 и давление прессования P . Время задержки определяли как время от иницирования синтеза в камере пресс-формы до момента приложения давления. Определение влияния t_3 на процесс СВС-экструзии керамических материалов является важной задачей, поскольку данные объекты являются труднодеформируемыми. Изучаемые материалы имеют высокую

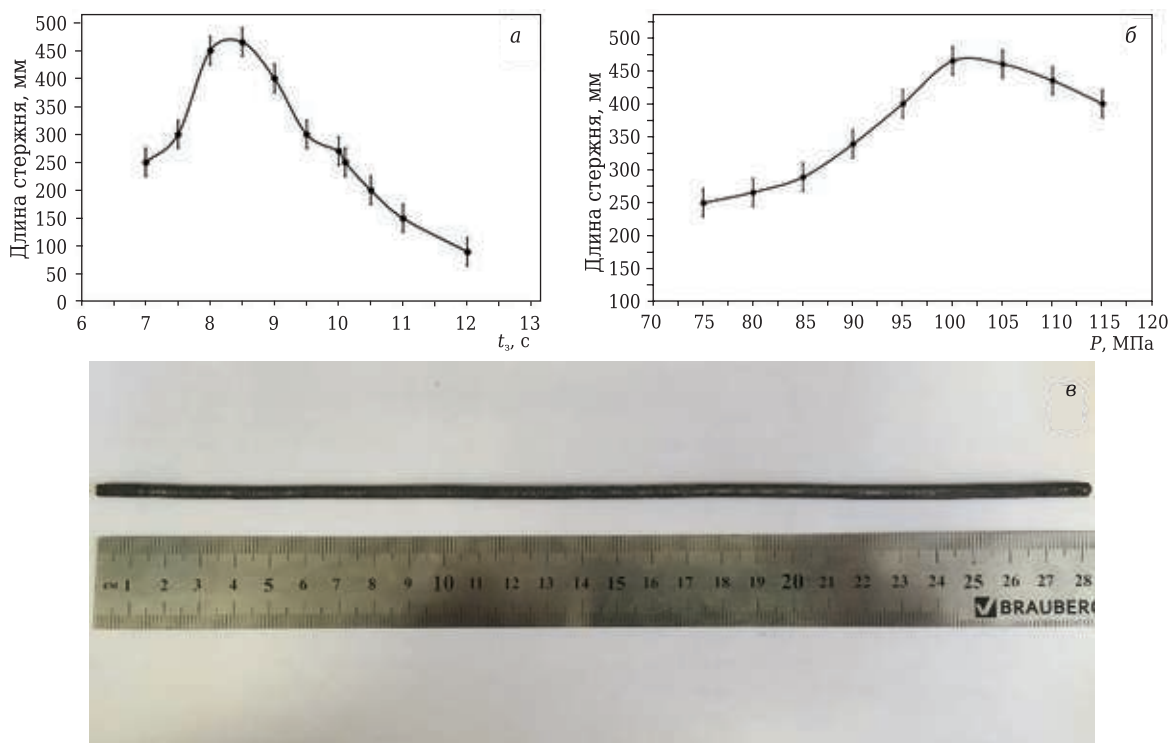


Рис. 1. Зависимость длины экструдированного стержня от t_3 (а) и P (б); полученный стержень на основе системы $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--TiB}_2\text{--SiC}$ (в)

температуру плавления, что приводит к их быстрой кристаллизации, существует узкий интервал живучести материала. Под живучестью понимается способность материала к пластическому деформированию (временной интервал, при котором материал обладает наименьшим значением вязкости). Поскольку вязкость — это величина динамическая и сильно зависит от температуры, для определения оптимального t_3 необходимо не допускать сильного охлаждения продуктов синтеза. Однако существует и другой фактор, который необходимо учитывать при определении оптимального t_3 . При СВС синтез материала осуществляется не только в волне горения, но и за фронтом горения в ходе постпроцессов. Таким образом, при малых значениях t_3 происходит прерывание процессов фазо- и структурообразования продуктов синтеза, реакция образования конечного продукта во всем объеме не завершена и материал выдавливается в виде порошка. При превышении оптимального значения t_3 происходит постепенная потеря живучести материала и снижение полноты выдавливания. Полученная в работе зависимость длины экструдированных стержней от t_3 показана на рис. 1, а. После 12 с происходили полная потеря живучести материала и закупоривание выходного сечения матрицы, выдавливание плотность прекращалось.

При полученном оптимальном значении t_3 (8,5 с) исследовали зависимость длины экструдированных стержней от P (рис. 1, б). С повышением P плотность материала перед формирующей матрицей увеличивается, а следовательно, возрастает сопротивление выдавливанию, поэтому зависимость немоноотонна. Таким образом, оптимальное значение P составляет 95–100 МПа.

Полученные керамические стержни подвергали отжигу на воздухе при 1000–1300 °С в течение 10 ч. На рис. 2 показаны результаты РФА полученных материалов после отжига. В таблице приведены процентные соотношения фаз в полученных материалах до и после испытаний, соотношения рассчитаны методом корундовых чисел. Полученные стержни состоят из трех основных фаз: Al_2O_3 , TiB_2 и SiC . Также в составе присутствуют следы непрореагировавшего Si . После отжига при 1000 °С в целом фазовый состав материала не изменяется. Однако на дифрактограмме появляются пики TiO_2 , при этом снижается количество TiB_2 . Также на дифрактограмме появляются пики оксида алюминия $\text{Al}_{21,33}\text{O}_{32}$ или $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$. Снижение количества Si связано с его переходом в аморфную модификацию SiO_2 . Увеличение температуры отжига до 1100 °С значительного влияния на фазовый состав не оказывает.

При увеличении температуры обработки до 1200 °С происходит увеличение доли TiO_2 в образцах. Также на дифрактограмме появляются

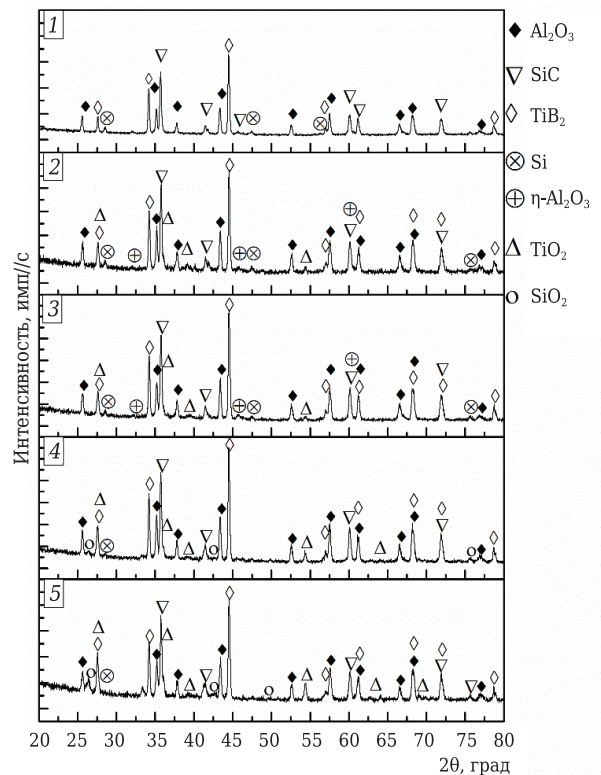


Рис. 2. РФА полученных образцов до испытаний (1) и после отжига при 1000 (2), 1100 (3), 1200 (4) и 1300 °С (5)

Процентное соотношение фаз в полученных материалах до и после испытаний, мас. %

Температура испытаний, °С	Al_2O_3	TiB_2	SiC	Si	$\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$	TiO_2	SiO_2
До испытаний	39	32	27	2	—	—	—
1000	44	26	25	<1	<1	4	—
1100	39	31	26	<1	<1	3	—
1200	42	27	23	<1	—	6	1
1300	37	26	24	—	—	9	4

пики гексагонального SiO_2 . Повышение температуры обработки до 1300 °С приводит к дальнейшему увеличению доли TiO_2 . Свободный Si в образцах больше не наблюдается, при этом повышается доля гексагонального SiO_2 . Наблюдается снижение интенсивностей пиков основных фаз с повышением температуры обработки: интенсивность пика Al_2O_3 , соответствующего углу $2\theta = 43,36^\circ$, снизилась от 425 до 261 имп/с после испытаний при 1300 °С, SiC — от 994 до 523 имп/с при $2\theta = 35,7^\circ$, TiB_2 — от 1289 до 635 имп/с при $2\theta = 44,78^\circ$. Такое падение интенсивности дифракционных пиков может быть связано с ухудшением кристалличности полученных материалов в ходе высокотемпературной обработки.

Установлено, что после термообработки на поверхностях керамических стержней образуются оксиды в виде пленок. В объеме материала проникновение кислорода и образование оксидов не обнаружено. Фазовый состав и структура в объеме образцов не изменялись при всех температу-

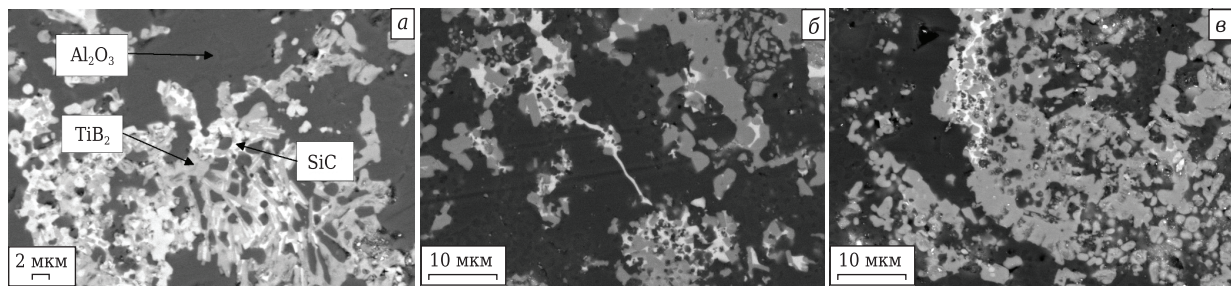


Рис. 3. Микроструктура полученных керамических стержней до испытания (а) и после испытаний при 1000 (б) и 1300 °С (в)

рах отжига, что подтверждается результатами СЭМ (рис. 3). Полученные стержни до термообработки имели композиционную микроструктуру: матрицу на основе Al_2O_3 с распределенными в ней частицами TiB_2 и SiC (см. рис. 3, а).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом СВС-экструзии получены керамические стержни на основе композиционного материала Al_2O_3 – TiB_2 – SiC . Изучено влияние технологических параметров СВС-экструзии на процесс выдавливания указанного материала. Получены оптимальные значения технологических параметров процесса СВС-экструзии материала Al_2O_3 – TiB_2 – SiC ($t_3 = 8,5$ с, $P = 95$ – 100 МПа).

Установлено, что структура материала и фазовый состав не изменяются при высокотемпера-

турном отжиге в среде воздуха при 1000–1300 °С. Показано, что высокотемпературная обработка приводит к ухудшению кристалличности изучаемых материалов, которая проявляется в снижении интенсивности дифракционных пиков.

Представленные экспериментальные результаты по применению метода СВС-экструзии подтверждают способность композиционных материалов на основе Al_2O_3 – SiC – TiB_2 к формованию и получению длинномерных компактных изделий. Эта способность проявляется в определенном температурно-временном интервале при нагрузках, когда внутренняя структура материала изменяется под действием сдвиговых деформаций. Приложение внешнего давления (необязательно сверхвысокого) позволяет придать ему необходимую форму и размеры.

Библиографический список

1. **Tontisakis, A.** Evaluation of surface finish technology in the manufacture of oxide-oxide ceramic matrix composites / A. Tontisakis, W. Simpson, J. Lincoln [et al.] // *Ceram. Int.* — 2021. — Vol. 47, № 4. — P. 5347–5363.
2. **Cui, K. K.** Toughening mechanism of mullite matrix composites : a review / K. K. Cui, Y. Y. Zhang, T. Fu [et al.] // *Coatings.* — 2020. — Vol. 10, № 7. — Article № 672.
3. **Zygmuntowicz, J.** Zirconia-alumina composites obtained by centrifugal slip casting as attractive sustainable material for application in construction / J. Zygmuntowicz, J. Tomaszewska, R. Zurowski [et al.] // *Materials.* — 2021. — Vol. 14, № 2. — Article № 250.
4. **Zhu, Y. B.** Mechanical and friction properties of Al_2O_3 – ZrO_2 – TiC composite with varying TiC contents fabricated by spark plasma sintering / Y. B. Zhu, J. L. Chai, T. L. Shen [et al.] // *Metall. Mater. Trans. A Phys. Metall. Mater. Sci.* — 2021. — Vol. 52, № 2. — P. 767–775.
5. **Panasyuk, G. P.** Effect of pre-heat treatment and cobalt doping of hydrargillite on the kinetics of the hydrargillite-corundum transformation in supercritical water fluid / G. P. Panasyuk, I. V. Luchkov, I. V. Kozerozhets [et al.] // *Inorg. Mater.* — 2013. — Vol. 49, № 9. — P. 899–903.
6. **Abyzov, A. M.** Aluminum oxide and alumina ceramics (review). Part 1. Properties of Al_2O_3 and commercial production of dispersed Al_2O_3 / A. M. Abyzov // *Refract. Ind. Ceram.* — 2019. — Vol. 60, № 1. — P. 24–32.
7. **Kozerozhets, I. V.** New approach to prepare the highly pure ceramic precursor for the sapphire synthesis / I. V. Kozerozhets, G. P. Panasyuk, E. A. Semenov [et al.] // *Ceram. Int.* — 2020. — Vol. 46, № 18. — P. 28961–28968.
8. **Rakshit, R.** A review on cutting of industrial ceramic materials / R. Rakshit, A. K. Das // *Precis. Eng.* — 2019. — Vol. 59. — P. 90–109.
9. **Maeng, S.** Dry ultra-precision machining of tungsten carbide with patterned nano PCD tool / S. Maeng, S. Min // *Procedia. Manuf.* — 2020. — Vol. 48. — P. 452–456.
10. **Liu, G.** Optimized mechanical properties and oxidation resistance of low carbon Al_2O_3 –C refractories through Ti_3AlC_2 addition / G. Liu, N. Liao, M. Nath [et al.] // *J. Eur. Ceram. Soc.* — 2021. — Vol. 41, № 4. — P. 2948–2957.
11. **Varfolomeev, M. S.** Refractory compositions designed for highly heat-resistant ceramic molds in foundry practice / M. S. Varfolomeev, G. I. Shcherbakova // *Refract. Ind. Ceram.* — 2018. — Vol. 59, № 3. — P. 290–295.
12. **Kim, Y.** Effect of varying Al_2O_3 contents of CaO – Al_2O_3 – SiO_2 slags on lumped MgO dissolution / Y. Kim, Y. Kashiwaya, Y. Chung // *Ceram. Int.* — 2020. — Vol. 46, № 5. — P. 6205–6211.
13. **Valenzuela-Gutiérrez, A.** Addition of ceramics materials to improve the corrosion resistance of alumina

- refractories / A. Valenzuela-Gutiérrez, J. López-Cuevas, A. González-Ángeles [et al.] // SN Applied Sciences. — 2019. — Vol. 1, № 7. — Article № 784.
14. **Hou, C.** TiN/Al₂O₃ binary ceramics for negative permittivity metamaterials at kHz frequencies / C. Hou, G. Fan, X. Xie [et al.] // J. Alloys Compd. — 2021. — Vol. 855. — Article № 157499.
15. **Wang, D.** Optimization of sintering parameters for fabrication of Al₂O₃/TiN/TiC micro-nano-composite ceramic tool material based on microstructure evolution simulation / D. Wang, Y. Bai, C. Xue [et al.] // Ceram. Int. — 2020. — Vol. 47, № 4. — P. 5776–5785.
16. **Zhang, Z.** Preparation and anisotropic properties of textured structural ceramics : a review / Z. Zhang, X. Duan, B. Qiu [et al.] // J. Adv. Ceram. — 2019. — Vol. 8. — P. 289–332.
17. **Wang, Y.** Aluminum titanate based composite porous ceramics with both high porosity and mechanical strength prepared by a special two-step sintering method / Y. Wang, X. Wang, C. Liu [et al.] // J. Alloys Compd. — 2021. — Vol. 853. — Article № 157193.
18. **Liu, Y.** Irradiation response of Al₂O₃-ZrO₂ ceramic composite under He ion irradiation / Y. Liu, Y. Zhu, T. Shen [et al.] // J. Eur. Ceram. Soc. — 2021. — Vol. 41, № 4. — P. 2883–2891.
19. **Arastoo, E.** A novel transparent ceramics from a slip-cast and vacuum sintered alumina/amorphous alumina nanocomposite powder / E. Arastoo, B. Movahedi, Z. Yousefian [et al.] // Mater. Chem. Phys. — 2020. — Vol. 258. — Article № 123957.
20. **Frangulyan, T. S.** Impact of pressure in static and dynamic pressing of ultrafine plasmochemical ZrO₂(Y)-Al₂O₃ powders on compact density and compaction efficiency during sintering (CA:P08) / T. S. Frangulyan, S. A. Ghyngazov // Ceram. Int. — 2019. — Vol. 45, № 7. — P. 9368–9375.
21. **Bazhin, P. M.** Nanostructured ceramic composite rods: synthesis, properties and application / P. M. Bazhin, E. V. Kostitsyna, A. M. Stolin [et al.] // Ceram. Int. — 2019. — Vol. 45, № 7. — P. 9297–9301.
22. **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.] // Dokl. Chem. — 2018. — Vol. 480. — P. 136–138.
23. **Semenov, A. B.** Thixoforming of hypereutectic AlSi₁₂Cu₂NiMg automotive pistons / A. B. Semenov, T. B. Ngo, B. I. Semenov // Solid State Phenom. — 2019. — Vol. 285. — P. 446–452.
24. **Li, D. Q.** Recent developments of rheo-diecast components for transportation markets / D. Q. Li, F. Zhang, S. P. Midson [et al.] // Solid State Phenom. — 2019. — Vol. 285. — P. 417–422.
25. **Pozhidaev, S. S.** Spark plasma sintering of electro conductive nanocomposite Al₂O₃-SiC_w-TiC / S. S. Pozhidaev, A. E. Seleznev, N. W. S. Pinargote [et al.] // Mech. Ind. — 2015. — Vol. 16, № 7. — Article № 710. ■
- Получено 03.03.21
© А. П. Чижииков, А. С. Константинов,
М. С. Антипов, П. М. Бажин,
А. М. Столин, 2021 г.

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ

