

А. В. Болоцкая (✉), к. т. н. М. В. Михеев

ФГБУН «Институт структурной макрокинетики и проблем  
материаловедения им. академика А. Г. Мерджанова РАН»,  
г. Черноголовка Московской обл., Россия

УДК 544-971.2,66.017

## ПОЛУЧЕНИЕ МЕТОДОМ СВС-ЭКСТРУЗИИ КОМПАКТНЫХ КЕРАМИЧЕСКИХ ЭЛЕКТРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ СИСТЕМЫ Ti–B–Fe, МОДИФИЦИРОВАННЫХ НАНОРАЗМЕРНЫМИ ЧАСТИЦАМИ AlN

Методом СВС-экструзии были получены компактные керамические электродные материалы на основе системы Ti–B–Fe, модифицированные наноразмерными частицами нитрида алюминия (до 15 мас. %). Изучено влияние добавок на характеристики горения изучаемой системы, а также на структуру и фазовый состав полученных материалов. Добавление нитрида алюминия повышает содержание боридной и нитридной фаз в конечном продукте. Установлено, что введение модифицирующих наноразмерных частиц нитрида алюминия в исходную шихту приводит к измельчению зерен боридной и нитридной фаз, что в совокупности повышает микротвердость на 10 % в сравнении с немодифицированными образцами.

**Ключевые слова:** компактные керамические электродные материалы, наноразмерные частицы, СВС-экструзия, СВС-Аз, модифицирование.

### ВВЕДЕНИЕ

На сегодняшний день получение износостойких материалов и защитных покрытий, отвечающих высоким требованиям современной промышленности, является актуальной задачей материаловедения. Компактные керамические материалы на основе боридов титана, обладающие высокой износостойкостью, твердостью и способностью работать в агрессивных средах, являются перспективными для решения этой задачи [1–3]. Для повышения эксплуатационных характеристик деталей, подверженных интенсивному износу, используют различные методы упрочнения, в частности нанесение защитных покрытий [4–6]. Одним из действенных и энергоэффективных методов является метод электроискрового легирования (ЭИЛ) [7–9].

Бориды титана являются сверхтвердыми, жаропрочными и тугоплавкими материалами с низким коэффициентом термического расширения. Сочетание таких свойств делает их перспективной составляющей электродного ке-

рамического материала. Однако из-за высокой эрозионной стойкости применение боридов титана в чистом виде ограничено. Для снижения хрупкости соединения в состав электродного материала дополнительно вводят металлическую связку. Металлическая связка должна обладать химической стойкостью и близким коэффициентом термического расширения с износостойкой составляющей материала. Железная металлическая связка удовлетворяет перечисленным требованиям, что делает материалы на основе системы Ti–B–Fe перспективными для их дальнейшего применения в качестве электродов при нанесении защитных покрытий методом ЭИЛ [10–12].

Получение электродных керамических материалов на основе боридов титана с минимальной пористостью осуществляется методом СВС-экструзии. Благодаря сочетанию процессов горения и высокотемпературного сдвигового деформирования материал претерпевает сильные структурные изменения [13]. Ранее был проведен ряд исследований [14, 15] по получению компактных керамических электродных материалов на основе системы Ti–B–Fe и модифицированию состава небольшим количеством (до 5 мас. %) наноразмерных частиц нитрида алюминия. Было установлено, что модифицирование составов оказывает сильное влияние на



А. В. Болоцкая  
E-mail: abolotskaia@mail.ru

размер и морфологию зерен диборида титана. Полученные компактные керамические электродные материалы обладали более высокими показателями микротвердости в сравнении с немодифицированным составом. Установлено, что данное повышение микротвердости связано с образованием новых фаз и уменьшением среднего размера зерна диборида титана.

Цель настоящей работы — получение методом СВС-экструзии компактных керамических электродных материалов на основе системы Ti–B–Fe с увеличенным содержанием наноразмерных частиц нитрида алюминия в исходной шихте (до 15 мас. %), а также изучение структуры и свойств полученных материалов и сопоставление полученных результатов с результатами прошлых работ.

**ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ**

Объектами исследования являлись стехиометрические порошковые смеси, составы которых приведены в табл. 1.

Наноразмерные частицы AlN, являющиеся модифицирующей добавкой, были получены в Самарском государственном техническом университете (СамГТУ) по азидной технологии самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС–Аз) [16–18].

Для приготовления шихтовых смесей выбранных составов порошковые компоненты, предварительно просушенные в сушильном шкафу при 80 °С, дозировали на электронных весах CAS MWP-300 с точностью измерения 0,1 %. Взвешенные порошковые компоненты помещали в барабан шаровой мельницы при соотношении массы шихты и массы размольных шаров 1:3,5. Смешение с частотой вращения барабана 0,56 об/с производили в течении 4 ч при атмосферном давлении и комнатной температуре. После завершения процесса смешения шихту просеивали через сито и снова помещали в сушильный шкаф на 12 ч для удаления остаточной влажности.

Из подготовленной шихты для дальнейших экспериментов прессовали цилиндрические шихтовые заготовки. Прессование шихтовых заготовок проводили в металлической пресс-форме, на гидравлическом прессе с регулируемым уровнем нагрузки. Диаметр заготовок составлял 25 мм, а относительная плотность 0,6. Полученные шихтовые заготовки оборачивали

теплоизоляционным слоем асбестовой ткани толщиной 2 мм, после чего их помещали в сушильный шкаф до проведения экспериментов.

Для прогнозирования поведения материала при проведении СВС-экструзии проводили эксперименты по измерению характеристик горения (температура и скорость) исследуемых составов. Эксперименты проводили на установке, моделирующей условия протекания синтеза в пресс-форме в ходе процесса СВС-экструзии. Вольфрамовой спиралью инициируется горение с неизолированного верхнего торца шихтовой заготовки, возникает фронт горения, который движется к противоположному торцу заготовки и проходит через вольфрам-рениевые термопары (BP5–BP20,  $d = 200$  мкм), предварительно погруженные на глубину радиуса заготовки и располагающиеся на фиксированном расстоянии (12 мм) друг от друга. Термопары подключали к 16-канальному АЦП LTR-U1, сигнал с которого обрабатывали на компьютере в режиме реального времени. В момент прохождения фронта горения через термопары сигнал возрастал, а на обработанных температурных профилях появлялись максимумы, по которым и производили оценку температуры и скорости горения.

Получение компактных композиционных электродных материалов проводили методом СВС-экструзии. Суть метода заключается в синтезе материала в режиме горения в металлической пресс-форме с последующим высокотемпературным сдвиговым деформированием и продавливанием еще не остывших, частично пластичных продуктов синтеза через фильеру формообразующей матрицы. После выхода из матрицы с углом конусной части 120° и диаметром выходного отверстия 4 мм материал попадал в кварцевый калибр с внутренним диаметром 4 мм для лучшего обжатия и улучшения качества поверхности.

РФА проводили на дифрактометре ДРОН-ЗМ. Оценку количественного фазового состава проводили методом корундовых чисел. На сканирующем электронном микроскопе LEO 1450 VP Carl Zeiss анализировали микроструктуру поперечных шлифов. Измерение микротвердости проводили на приборе ПМТ-3 согласно ГОСТ 9450–76 при нагрузке 100 г. Измерение пористости проводили методом гидростатического взвешивания.

**Таблица 1. Характеристики исходных порошковых компонентов**

Компонент	Содержание компонента, мас. %	Марка порошка	Содержание основного вещества, мас. %, не менее	Размер частиц основной фракции, мкм
Ti	44–57	ПТОМ-1	98,8	45
B	10–13	Б-99А	99,5	20
Fe	23–30	Р-10	97,0	25
AlN	<23	СВС-Аз	97,0	0,08–0,10

**РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ**

Результаты термопарных измерений характеристик горения изучаемых составов представлены в табл. 2.

В работе [14] проводили сравнение скорости и температуры горения составов без добавления модификатора и с содержанием 3 (5) мас. % AlN. Было установлено, что добавление 3 мас. % наноразмерных частиц нитрида алюминия снижает скорость горения от 16 до 13 мм/с, при этом температура горения снижается от 1830–1900 до 1760–1840 °С. При добавлении в исходную шихту 5 мас. % наноразмерных частиц AlN скорость горения снижается до 9 мм/с, а температура горения понижается до 1730–1780 °С. В настоящей работе было показано, что при добавлении наноразмерных частиц AlN в количестве 10 мас. % скорость горения снижается в 2 раза от 16 до 8 мм/с, при этом температура горения снижается от 1830–1900 до 1625–1720 °С. При добавлении в исходную шихту 15 мас. % AlN скорость горения снижается до 2,5 мм/с, а температура горения снижается до 1475–1520 °С. Снижение температуры и скорости горения составов при добавлении наноразмерных частиц AlN связано с тем, что теплота, выделяемая в ходе химического взаимодействия титана с бором, расходуется на разложение AlN и дальнейшее низкоэкзотермическое или эндотермическое взаимодействие с исходными компонентами и продуктами синтеза. Добавление 23 мас. % AlN является предельно допустимым количеством для протекания процесса СВС изучаемых составов, так как система становится низкоэкзотермичной, а фронт горения становится нестабильным, затухающим. Скорость горения снижается до 1,35 мм/с, при этом температура горения падает до 1390–1450 °С. В связи с низкими характеристиками горения состава, содержащего 23 мас. % AlN, СВС-экструзия не проводилась.

В ходе проведения экспериментов по СВС-экструзии выбранных составов с добавлением 10 и 15 мас. % наноразмерных частиц AlN и по-

Таблица 2. Характеристики горения исследуемых составов\*

Состав	Температура, °С	Скорость горения, мм/с
Ti–B–Fe	1830–1900	16,00
(Ti–B–Fe) + 10 мас. % AlN	1625–1720	8,00
(Ti–B–Fe) + 15 мас. % AlN	1475–1520	2,50
(Ti–B–Fe) + 23 мас. % AlN	1390–1450	1,35

\* Относительная плотность заготовки 0,6.

сле оптимизации параметров процесса были получены компактные керамические электродные материалы диаметром 4 мм. Максимальная длина полученных образцов для составов, содержащих 10 мас. % наноразмерных частиц AlN, составила 180 мм, содержащих 15 мас. % наноразмерных частиц AlN — 200 мм. Благодаря выдавливанию в кварцевый калибр, полученные образцы имели ровную цилиндрическую форму с отсутствием видимых макротрещин и других поверхностных дефектов.

На рис. 1 показана фотография характерной микроструктуры поперечного сечения и дифрактограмма образца с 10 мас. % AlN. Установлено, что материал состоит из пяти фаз: зерен TiB<sub>2</sub> (темно-серые области) в количестве 37 мас. %, округлых зерен TiN (серые области) содержанием 20 мас. %, а также включений AlFe<sub>3</sub> (черные области) в количестве 6 мас. %; доля связки Fe и интерметаллида Fe<sub>2</sub>Ti (белые области) составила 37 мас. %.

На рис. 2 показана фотография характерной микроструктуры поперечного сечения и дифрактограмма образца с 15 мас. % AlN. Установлено, что материал состоит из шести фаз. При повышении содержания AlN до 15 мас. % увеличивается содержание основных фаз, мас. %: TiB<sub>2</sub> до 42, TiN до 27, AlFe<sub>3</sub> до 12. На долю металлической связки Fe, интерметаллида Fe<sub>2</sub>Ti и FeN приходится 19 мас. % фазового состава.

В работе [14] были проведены измерение микротвердости и расчет среднего размера зерна основной фазы TiB<sub>2</sub> без модифицирующих добавок и с 3 (5) мас. % AlN. Полученные интервалы

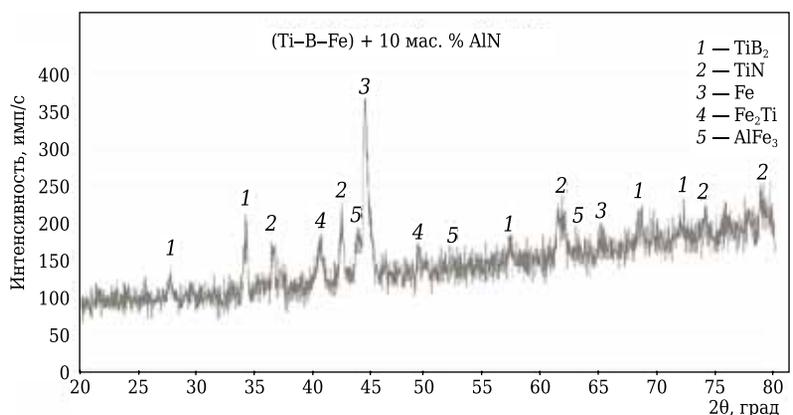
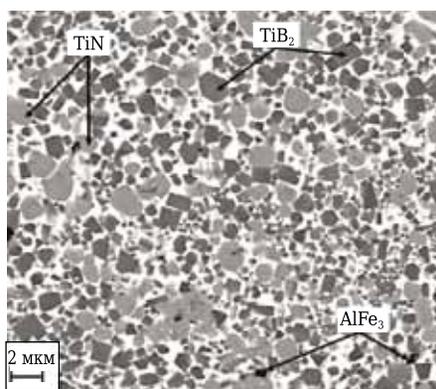


Рис. 1. Микроструктура (а) и дифрактограмма (б) образца, содержащего 10 мас. % AlN

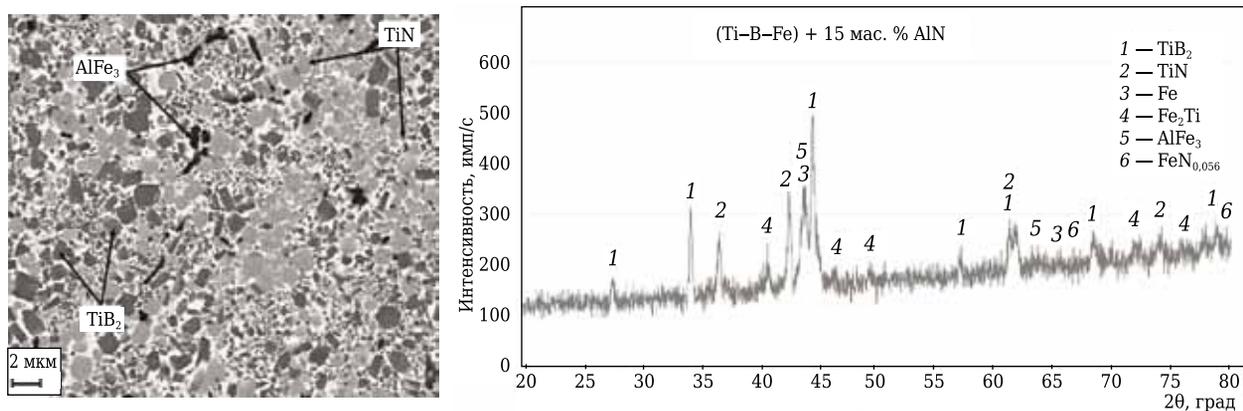


Рис. 2. Микроструктура (а) и дифрактограмма (б) образца, содержащего 15 мас. % AlN

Таблица 3. Микротвердость и средний размер зерен полученных образцов

Состав	Пористость, %	Микротвердость, кг/мм <sup>2</sup>	Интервал размера зерна, мкм	
			TiB <sub>2</sub>	TiN
Ti-B-Fe	2,5–2,8	974–1288	0,50–2,50	0,5–2,0
(Ti-B-Fe) + 10 мас. % AlN	6,8–7,1	1064–1426	0,36–1,60	0,7–2,0
(Ti-B-Fe) + 15 мас. % AlN	7,0–7,2	1018–1426	0,18–1,80	0,36–1,16

значений микротвердости для образцов без добавки AlN составляли 974–1288 кг/мм<sup>2</sup> при пористости материала 2,5–2,8 %. Средней размер зерна боридной фазы 0,5–2,5 мкм, нитридной фазы 0,5–2 мкм. Для составов с 3 (5) мас. % AlN микротвердость образцов составляла 1114–1426 кг/мм<sup>2</sup> при пористости материалов 3,5–5 %. Средний размер зерна боридной фазы составлял 0,1–2 мкм, нитридной фазы 1,5–3 мкм.

В настоящей работе установлено, что добавление 10 (15) мас. % AlN не оказывает существенного влияния на показатели микротвердости по сравнению с образцами, модифицированными небольшими добавками наноразмерных частиц AlN. Это можно объяснить тем, что не происходит образования новых фаз, а увеличивается содержание основных фаз без значительного измельчения зеренной структуры. В табл. 3 представлены результаты измерения среднего размера зерен основных фаз и микротвердости полученных образцов. Микротвердость материалов, содержащих 10 (15) мас. % AlN, лежит в интервале 1064–1426 кг/мм<sup>2</sup>. Средний размер зерен боридной фазы составляет 0,36–1,6 мкм, нитридной фазы 0,7–2,0 мкм для состава с 10 мас. % AlN. Для состава с 15 мас. % AlN средний размер зерен боридной фазы составляет 0,18–1,8 мкм, нитридной фазы 0,36–1,16 мкм. Полученные образцы по сравнению с образцами, модифицированными небольшими добавками AlN, обладали повышенной пористостью, составляющей 6,8–7,1 и 7,0–7,2 % для образцов, содержащих 10 и 15 мас. % AlN соответственно.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Измерены характеристики горения составов с добавлением (до 23 мас. %) наноразмерных частиц нитрида алюминия. Установлено, что при добавлении 10 мас. % AlN скорость горения снижается в 2 раза от 16 до 8 мм/с, при этом температура горения снижается от 1830–1900 до 1625–1720 °С. При добавлении 15 мас. % AlN скорость горения снижается до 2,5 мм/с, а температура горения снижается до 1475–1520 °С. Добавление 23 мас. % AlN является предельно допустимым для поддержания процесса СВС из-за низкой экзотермичности реакции. Скорость горения — до 1,35 мм/с, при этом температура горения падает до 1390–1450 °С.

Методом СВС-экструзии были получены компактные керамические электродные материалы на основе системы (Ti-B-Fe) + 10 (15) мас. % AlN. Установлено, что модифицирование наноразмерными частицами AlN системы Ti-B-Fe приводит к измельчению зеренной структуры материала и повышает микротвердость материалов на 10 %, по сравнению с материалами без добавок AlN.

Добавление наноразмерных частиц AlN повышает содержание боридной и нитридной фаз в конечном продукте. При добавлении 10 мас. % AlN количество TiB<sub>2</sub> составляет 37 мас. %, а TiN 20 мас. % от общего фазового состава. При увеличении добавки до 15 мас. % содержание TiB<sub>2</sub> увеличивается до 42 мас. %, а TiN до 27 мас. % от общего фазового состава.

## Библиографический список

1. *Namini, A. S.* Microstructure-mechanical properties correlation in spark plasma sintered Ti-4,8 wt. % TiB<sub>2</sub> composites / *A. S. Namini, A. Motallebzadeh, B. Nayebi*

- [et al.] // Mater. Chem. Phys. — 2019. — Vol. 223. — P. 789–796.
2. **Нагибин, Г. Е.** Разработка и промышленные испытания композиционного материала на основе TiB<sub>2</sub> для ремонта локальных разрушений подовых блоков электролизера / Г. Е. Нагибин, А. В. Завадяк, И. И. Пузанов [и др.] // Известия вузов. Цветная металлургия. — 2019. — № 3. — С. 12–19.
  3. **Liu, Y.** The influence of TiB<sub>2</sub> content on high temperature flexural strength and reliability of the developed titanium carbonitride based ceramic tool material / Y. Liu, C. Huang, B. Zou [et al.] // Ceram. Int. — 2020. — Vol. 46, № 9. — P. 10356–10361.
  4. **Насакина, Е. О.** Исследование формирования защитного титанового поверхностного слоя при магнетронном распылении в зависимости от геометрии потока / Е. О. Насакина, М. А. Сударчикова, Г. С. Спрыгин [и др.] // Актуальные вопросы машиноведения. — 2018. — № 7. — С. 294–296.
  5. **Коломейченко, А. В.** Повышение износостойкости металлокерамических покрытий, нанесенных методом карбовибродугового упрочнения / А. В. Коломейченко, И. Н. Кравченко, М. Н. Ерофеев [и др.] // Проблемы машиностроения и автоматизации. — 2019. — № 4. — С. 69–74.
  6. **Агзатов, Р. Д.** Influence of ion nitriding regimes on diffusion processes in titanium alloy Ti–6Al–4V / R. D. Agzатов, A. F. Tagirov, K. N. Ramazanov // Defect and Diffusion Forum. — Trans. Tech. Publications. — 2018. — Vol. 383. — P. 161–166.
  7. **Хорьякова, Н. М.** Перспективы технологии электроискрового легирования деталей автомобилей электроэрозийным медным электродом / Н. М. Хорьякова, Е. В. Агеева, К. В. Садова // Современные автомобильные материалы и технологии (САМИТ-2019). — 2019. — С. 370–374.
  8. **Иванов, В. И.** Использование современных ресурсосберегающих методов при изготовлении и ремонте деталей на примере электроискрового легирования (ЭИЛ) / В. И. Иванов, В. А. Денисов, Д. А. Игнатков // Известия Юго-Западного государственного университета. — 2020. — Т. 23, № 6. — С. 8–20.
  9. **Кудряшов, А. Е.** Перспективы применения технологии электроискрового легирования и СВС-электродных материалов для повышения стойкости прокатных валков / А. Е. Кудряшов, Е. А. Левашов, Е. А. Репников [и др.] // Нанотехнологии: наука и производство. — 2018. — № 2. — С. 63–66.
  10. **Abbas, S. Z.** Fe–TiB<sub>2</sub> composites produced through casting technique / S. Z. Abbas // Mater. Sci. Technol. — 2020. — Vol. 36, № 3. — P. 299–306.
  11. **Колесникова, К. А.** Композиционные износостойкие покрытия системы Ti–B–Fe, полученные методом электронно-лучевой наплавки в вакууме : автореф. ... дис. канд. наук. — Томск : 2008. — 18 с.
  12. **Бажин, П. М.** Электроискровые покрытия, полученные керамическими СВС-электродными материалами с наноразмерной структурой / П. М. Бажин, А. М. Столин, Н. Г. Зарипов [и др.] // Электронная обработка материалов. — 2016. — Т. 52, № 3. — С. 1–8.
  13. **Бажин, П. М.** Самораспространяющийся высокотемпературный синтез в условиях совместного действия давления со сдвигом / П. М. Бажин, А. М. Столин, М. В. Михеев [и др.] // ДАН. — 2017. — Т. 473, № 5. — С. 568–571.
  14. **Bolotskaia, A. V.** The effect of aluminum nitride nanoparticles on the structure, phase composition and properties of materials of the Ti–B–Fe system obtained by SHS-extrusion / A. V. Bolotskaia, M. V. Mikheev, P. M. Bazhin [et al.] // Lett. Mater. — 2020. — Vol. 10, № 1. — P. 43–47.
  15. **Bolotskaia, A. V.** The influence of aluminum nitride nanoparticles on the structure, phase composition, and properties of TiB/Ti-based materials obtained by SHS extrusion / A. V. Bolotskaia, M. V. Mikheev, P. M. Bazhin [et al.] // Inorg. Mater. Appl. Res. — 2019. — Vol. 10, № 5. — P. 1191–1195.
  16. **Shiganova, L. A.** The self-propagating high-temperature synthesis of a nanostructured titanium nitride powder with the use of sodium azide and haloid titanium-containing salt / L. A. Shiganova, G. V. Bichurov, A. P. Amosov [et al.] // Russ. J. Non-Ferr. Met. — 2011. — Vol. 52, № 1. — P. 91–95.
  17. **Amosov, A. P.** Self-propagating high-temperature synthesis of an aluminum nitride nanopowder from a Na<sub>3</sub>AlF<sub>6</sub> + 3NaN<sub>3</sub> + nAl powder mixture / A. P. Amosov, Yu. V. Titova, D. A. Maidan [et al.] // Russ. J. Inorg. Chem. — 2016. — Vol. 61, № 10. — P. 1225–1234.
  18. **Amosov, A. P.** Azide-based technologies / A. P. Amosov, G. V. Bichurov // Concise Encyclopedia of SHS. — Elsevier. — 2017. — P. 24–26. ■

Получено 24.04.20  
© А. В. Болоцкая,  
М. В. Михеев, 2020 г.

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ

	<p><b>ICSoba 2020 — 38-я Международная конференция и выставка Международного комитета по изучению бокситов, глинозема и алюминия</b></p>
	<p>12–16 октября 2020 г. <span style="float: right;">г. Цзинань, Китай</span></p>
	<p><a href="https://icsoba.org/">https://icsoba.org/</a></p>