

Д. Х. А. Бесиса<sup>1</sup> (✉), З. И. Заки<sup>1,2</sup>, А. М. М. Амин<sup>1</sup>, Ю. М. З. Ахмед<sup>1</sup>,  
Е. М. М. Эвайс<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Центральный металлургический научно-исследовательский институт, кафедра огнеупорных и керамических материалов, г. Хелуан, Египет

<sup>2</sup> Таифский университет, группа по материаловедению и инжинирингу химического отделения научного факультета, г. Таиф, Саудовская Аравия

УДК 666.3:[546.822'261+546.623-31]:536.46(62)(532)

## ВЛИЯНИЕ УПРОЧНЯЮЩИХ ДОБАВОК НА ХАРАКТЕРИСТИКИ КОМПОЗИТА TiC–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ТРИБОЛОГИЧЕСКОГО НАЗНАЧЕНИЯ, ПОЛУЧЕННОГО СВС

Предпринята попытка получения с помощью самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) композита TiC–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, обладающего высокой плотностью, однородной микроструктурой и отличными механическими свойствами для его использования в агрессивных средах. Для этого были изучены вводимые в композит TiC–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> добавки разных армирующих компонентов: порошкообразный пластичный никель в количестве 5–20 мас. %, а также Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и ZrO<sub>2</sub> (1 М раствор) с добавкой и без добавки Ni и проведен СВС в сочетании с методом прямого уплотнения. Исследовано влияние содержания Ni и добавок Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и ZrO<sub>2</sub> на фазовый состав, уплотнение, микроструктуру и механические свойства синтезированного композита TiC–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Установлено, что наилучшие результаты получаются при введении в состав композита TiC–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 5 мас. % Ni. Однако при содержании Ni более 5 мас. % в присутствии добавок Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и ZrO<sub>2</sub> нарушается ход химических реакций взаимодействия между исходными реагентами и характеристики композита ухудшаются. Поэтому для получения высокоплотного композита TiC–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, обладающего гомогенизированной морфологией и не имеющего аналогов по механическим свойствам, авторы предлагают в состав композита вводить добавку 5 мас. % Ni. Можно предположить, что полученные композиты могут успешно использоваться в агрессивных средах и трибологических областях.

**Ключевые слова:** композит TiC–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, армирование, самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС), прямое уплотнение, трибологические свойства.

### ВВЕДЕНИЕ

Композиты TiC–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> привлекли внимание многих исследователей благодаря механическим и трибологическим свойствам. Эти композиты широко известны как «черная керамика», обладают химической стабильностью, высокой прочностью и твердостью, отличной износостойкостью [1–3]. Содержащийся в этих композитах TiC способен устранять распространение трещин [4], а следовательно, повышать вязкость разрушения керамики на основе Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Инструменты из композитной керамики Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–TiC широко используют для высокоско-

ростной резки твердой стали, сплавов и чугуна [5, 6]. Композиты являются перспективными конструкционными материалами для изготовления абразивного инструмента, а также износостойких покрытий для деталей нефтеперерабатывающего оборудования [7]. Кроме того, композиты широко применяются для изготовления режущих пластин благодаря их способности работать на более высоких скоростях, чем цементированные карбиды, а также более высокой твердости, вязкости и прочности, чем у оксида алюминия [8].

Несмотря на эффективность керамических композитов TiC–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> реакции между Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и TiC [9] (например, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + TiC = Al<sub>2</sub>O↓ + TiO + CO↑) происходят при высоких температурах, вызывая образование пор, что ухудшает механические свойства композитов. Таким образом, абсолютно плотные композиты Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–TiC обычным спеканием получить довольно трудно. Поэтому для

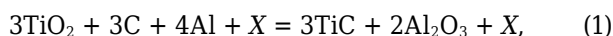


Д. Х. А. Бесиса  
E-mail: dina\_hussien2002@yahoo.com

их получения используют горячее прессование (HP) [10], горячее изостатическое прессование (HIP) [11] и спекание без давления (pressureless sintering — PS) при 1950 °С с высокой скоростью нагрева [9]. Однако эти методы сложны, дороги и потребляют значительную энергию из-за необходимости поддержания высокой температуры и давления в течение длительного времени.

С другой стороны, СВС является энергоэффективным методом изготовления керамики, интерметаллидов и металлокерамических композитов [12–16]. Кроме того, СВС в сочетании с методами прямого уплотнения (SHS/DC — direct consolidation) представляет собой потенциально привлекательный способ получения *in situ* высокоплотного композита TiC–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [17]. При СВС с динамическим уплотнением (SHS/DC — dynamic consolidation) горячие пористые керамические массы, образующиеся в процессе реакций при СВС, уплотняются до высокой степени плотности за счет приложения внешних нагрузок или под воздействием волны сжатия, возникающей при детонации взрывчатого вещества и/или удара пластины, движущейся под воздействием взрыва. Технология SHS/DC имеет преимущество, состоящее в том, что она менее зависима от дорогостоящих устройств и имеет более высокую производительность, чем другие технологии [18].

Авторы статьи [19] разработали метод ускоренного уплотнения композитов, синтезированных с помощью СВС. При этом жидкий металл, вводимый в зону реакции СВС, проникает в синтезированную пористую керамическую матрицу. Соответственно, композиты TiC–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> могут быть синтезированы с помощью СВС следующим образом:



где X — жидкий металл, добавленный в процессе горения и проникающий в пористую керамическую матрицу, что приводит к образованию композита TiC–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–X.

Различные типы относительно мягких металлических частиц Ni, Fe, Al были добавлены к композитам Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–TiC для повышения пластичности и плотности [20–22]. Авторы статьи [23] изучали влияние добавок MgO и Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> на спекание и свойства спеченных композитов TiC–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Композиты были изготовлены методом спекания без давления. Обнаружено, что добавки 0,5 % MgO и 1 % Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> обеспечивают самые высокие показатели теоретической плотности (98 %) и предела прочности при изгибе (302 МПа) [23].

Авторы статьи [24] изучали влияние добавок Ni и Nb на механические и трибологические свойства композитов Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–TiC, изготовленных методом искрового плазменного спекания. Однако влияние добавок Ni и Nb оказалось незначительным из-за их небольших количеств.

Показатели твердости и плотности спеченного композита повышаются по мере увеличения содержания Nb до 2 мас. %. При этом добавление Ni в количестве от 1 до 3 мас. % привело как к повышению твердости, так и к снижению износостойкости [24]. Сведений о влиянии добавок на стойкость и характеристики композитов TiC–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, спеченных с помощью СВС, немного. Наша группа сообщает о влиянии Fe и ZrO<sub>2</sub> на разные характеристики предлагаемого композита, изготовленного по технологии SHS/DC. Добавка 1 % ZrO<sub>2</sub> или 5 % металлического порошка Fe приводила к резкому снижению открытой пористости композита от 7 до менее 1 об. % со значительным увеличением твердости от 6,0 до 11,0 и 12,0 ГПа при добавлении 1 моля ZrO<sub>2</sub> и 5,0 мас. % Fe. Кроме того, вязкость разрушения повышалась от 3,5 до 6,0 и 7,0 МПа·м<sup>1/2</sup> при введении 1 моля ZrO<sub>2</sub> и 15 мас. % Fe [25].

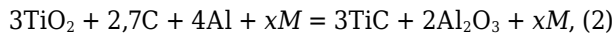
Обнаружено, что твердый и пластичный порошок Ni обладает высокой коррозионной стойкостью, а благодаря повышенной способности к упрочнению широко применяется при производстве толстых пластин [26]. Кроме того, установлено, что Ni является эффективной добавкой для спекания керамики и повышения прочности оболочки керамических частиц [27]. В некоторых работах сообщалось, что эффективность добавки Ni зависит в основном от ее количества: низкое содержание добавки Ni улучшает способность к спеканию и механические свойства, высокое — препятствует процессу спекания керамики [28].

Считается, что введение пластичного металлического порошка Ni в композиты TiC–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> способствует образованию большого количества жидкой фазы в процессе СВС и увеличивает плотность конечного продукта. Кроме того, при этом композит имеет однородную структуру и улучшенные механические свойства. Авторы настоящей статьи впервые в керамику TiC–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> вводили разное количество добавки порошка Ni (5–20 мас. %), а также добавки Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и ZrO<sub>2</sub> (1 моль) без добавки и с добавкой Ni. Насколько нам известно, ни в одной работе влияние этих добавок на свойства композитов TiC–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> не исследовали. Композиты TiC–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> получали сочетанием метода СВС и метода прямого уплотнения (SHS/DC). Исследовано влияние содержания добавки Ni и добавок Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и ZrO<sub>2</sub> на фазовый состав, характеристики уплотнения, микроструктуру и механические свойства синтезированного композита TiC–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

## ХОД ЭКСПЕРИМЕНТА

В настоящем исследовании использовали следующие исходные материалы и реагенты: TiO<sub>2</sub>, графит, металлический Al, металлический Ni, ZrO<sub>2</sub> и Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (табл. 1).

Сначала был синтезирован целевой композит 30 мас. % TiC–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> без добавок в соответствии с уравнением (1) и оказалось, что композит этого состава обладает наилучшими механическими свойствами [29]. Для синтеза композита Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–TiC и исследования влияния добавки Ni (5–20 мас. %) и добавок Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и ZrO<sub>2</sub> (1 моль) исходные порошки реагентов взвешивали в необходимом молярном соотношении согласно следующей реакции:



где M — Ni, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> или ZrO<sub>2</sub>; x — их стехиометрическое отношение.

Взвешенные порошки смешивали в сухом виде в агатовой ступке в течение 15 мин, из смеси без связующего формовали таблетки (диаметром 2 и высотой 2 см) на одноосном гидравлическом прессе KPD-50E (Mega Melchor Gabilondo, Испания) под давлением 78 МПа. Таблетку помещали в реактор собственного изготовления авторов настоящей статьи. В реакторе был создан вакуум на уровне до 10<sup>-3</sup> бар. Температуру таблетки повышали с помощью катушки сопротивления, которая располагалась вокруг таблетки до достижения температуры воспламенения. Как только реакция была начата (регистратор фиксировал внезапный скачок температуры), немедленно прикладывали необходимую нагрузку (с помощью гидравлического пресса с электроприводом). Дополнительная информация о ходе эксперимента представлена в предыдущей работе [17].

Фазовый состав полученных продуктов сгорания в образцах определяли на рентгеновском дифрактометре D8 Advanced (Bruker AXS, GmbH, Германия), пористость образцов измеряли методом Архимеда. Для детального анализа с помощью сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) с обратным рассеянием и измерений микротвердости часть образцов была установлена в фенольные крепления так, чтобы была видна наибольшая плоская поверхность каждого образца. Образцы были отшлифованы алмазной подушкой и отполированы до 1 мкм с помощью алмазной суспензии.

Микротвердость образцов по Виккерсу исследовали по ASTM E384 на автоматической установке АМН 43 для определения твердости на микро-/макроуровне (LECO Corp., США). На каждом образце были выполнены по пять вдавливания пирамидой Виккерса под нагрузкой 1 кг, выдержка для каждого вдавливания 13 с. Система тестирования микротвердости, используемая при таком исследовании, включает 50-кратное увеличение для автоматического измерения размеров отпечатков и вычисления микротвердости.

После испытаний на микротвердость микроструктуру образцов анализировали на полевом эмиссионном сканирующем электронном микроскопе (FESEM) модели JSM-7000F (Jeol, Япония) с ускоряющим напряжением 15 кВ и рабочим

Таблица 1. Характеристика исходных материалов и реагентов

Материал, реагент	Зерновой состав, мкм	Чистота, %	Производитель
TiO <sub>2</sub>	<1,0	98	Nice Chemical Pvt. Ltd, Индия
Графит	<5,0	98	Post Apple Scientific, Inc., США
Алюминий	5,0	99,5	GFS Chemicals, Inc., США
ZrO <sub>2</sub>	<36	99,99	GFS Chemicals, Inc., США
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6,0	99,99	Alcoa Co., США
Никель	<36	99,9	GFS Chemicals, Inc., США

расстоянием 10 мм. Изображения во вторичных электронах использовали для оценки уровня и характера пористости, изображения в отраженных электронах — для исследования фазового состава образцов. Химические составляющие фаз, наблюдаемых в отраженных электронах, определяли на энергорассеивающем рентгеновском анализаторе (EDS).

В дополнение к микроструктурному анализу СЭМ использовали также для исследования каждого отпечатка пирамиды Виккерса: присутствия и количества микротрещин, идущих от углов отпечатка. Зоны отпечатка без микротрещин использовали для расчета микротвердости образцов, зоны отпечатка с микротрещинами — для оценки вязкости разрушения. Вязкость разрушения  $K_{Ic}$  образцов композитов рассчитывали по отпечатку пирамиды Виккерса. Авторы статьи [30] использовали этот метод для расчета вязкости разрушения аналогичных керамических и керамических композиционных материалов. Этот метод был применен к микротпечаткам, в которых возникали радиальные трещины. По отпечаткам пирамиды Виккерса измеряли микротвердость  $H$ , длину отпечатка по диагонали  $2a$  и длину микротрещины  $2c$ . Эти значения затем подставляли в уравнение для получения вязкости разрушения в МПа·м<sup>1/2</sup>:

$$K_{Ic} = \frac{0,203Ha^{1/2}}{(c/a)^{3/2}}. \quad (3)$$

Показатели твердости и ударной вязкости представляют собой средние значения, полученные в результате не менее пяти измерений на каждом образце.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

### Влияние добавки Ni

Композиты TiC–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, армированные разным количеством Ni (5–20 мас. %), получали по технологии SHS/DC. На рис. 1 показана структура образцов в продольном разрезе. Следует отметить, что все образцы имели невысокую плотность, за исключением образца с 5 мас. % Ni. Это было

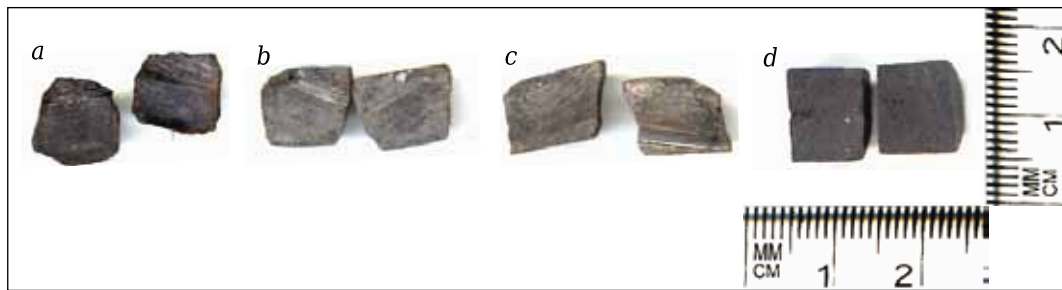


Рис. 1. СВС-образцы с разным содержанием Ni: a — 5 %; b — 10 %; c — 15 %; d — 20 %

подтверждено при механической обработке этих образцов при сравнении с образцами, синтезированными без добавки Ni. Введение добавки 5 мас. % Ni приводило к резкому снижению открытой пористости образцов, а дальнейшее увеличение количества Ni (> 5 мас. %) — к ее росту. Это указывает на то, что добавка Ni влияет на реакции между исходными компонентами композита.

Результаты исследований фазового состава образцов, синтезированных с разным количе-

ством добавки Ni, показали (рис. 3), что в образце композита TiC–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> с добавкой 5 мас. % Ni никаких фаз, кроме металлического Ni, не обнаружено. Однако дальнейшее увеличение содержания Ni (> 5 %) нарушает взаимодействие между исходными компонентами. Это видно по появлению пиков не вступившего в реакцию TiO<sub>2</sub>, что свидетельствует о незавершенности реакций между исходными компонентами. Кроме того, ожидалось, что увеличение количества Ni ускоряет процесс уплотнения композитов TiC–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в результате увеличения пластичности образца с образованием большего количества жидкой фазы в процессе СВС. Однако ранее сообщалось [31], что скорость волны горения, а также температура горения в значительной степени зависят от количества добавки пластичного металла. Было обнаружено, что скорость волны горения увеличивается при небольшом количестве добавки пластичного металла, такого как алюминий, а затем начинает уменьшаться при его введении в большем количестве; при этом реакция дальше не распространяется [3]. Судя по этим фактам, можно сделать вывод, что влияние добавки пластичного металла в процессе реакции СВС имеет две стороны — положительную и отрицательную. С одной стороны, образование большого количества жидкой фазы увеличивает плотность синтезированного вещества, а с другой — увеличение количества добавки пластичного металла в некоторой степени нарушает ход реакций между исходными компонентами и мешает их завершению. Это видно по рентгенограмме образца с 20 мас. % Ni. Незавершенность реакций является основной причиной получения компактов с более высокой пористостью при содержании Ni более 5 мас. %. Более того, следует отметить, что физико-химические свойства конечных синтезированных образцов будут зависеть от количества пластичного металла, добавленного в процессе СВС [32–34].

Для подтверждения этого вывода детально исследовали микроструктуру образцов с 5 и 20 мас. % добавки Ni с использованием FESEM с получением изображений в отраженных электронах и с анализатором EDS. В образцах с 5 и 20 мас. % Ni (рис. 4, a и b) наблюдалось большое

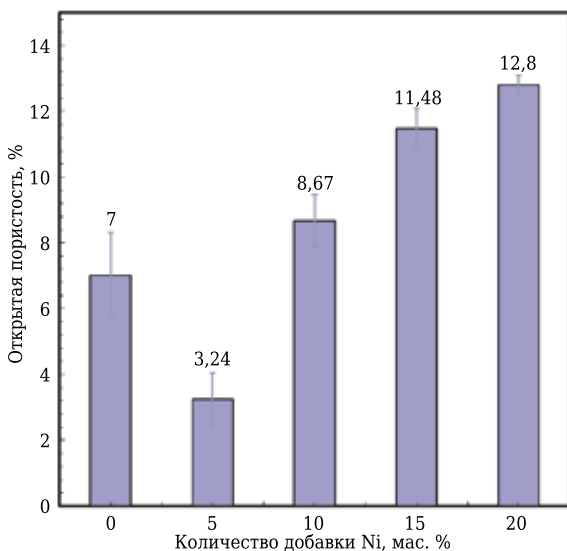


Рис. 2. Влияние количества добавки Ni на открытую пористость СВС-образцов

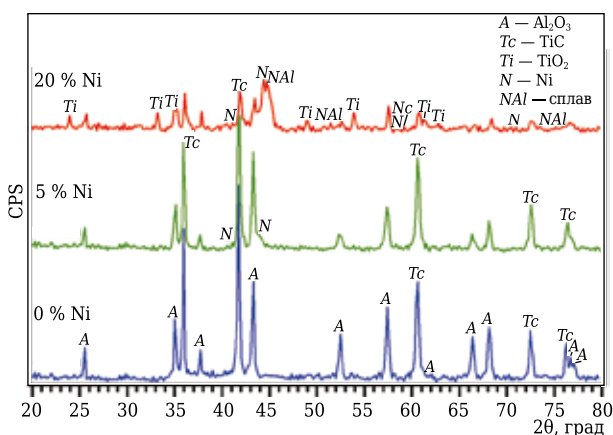
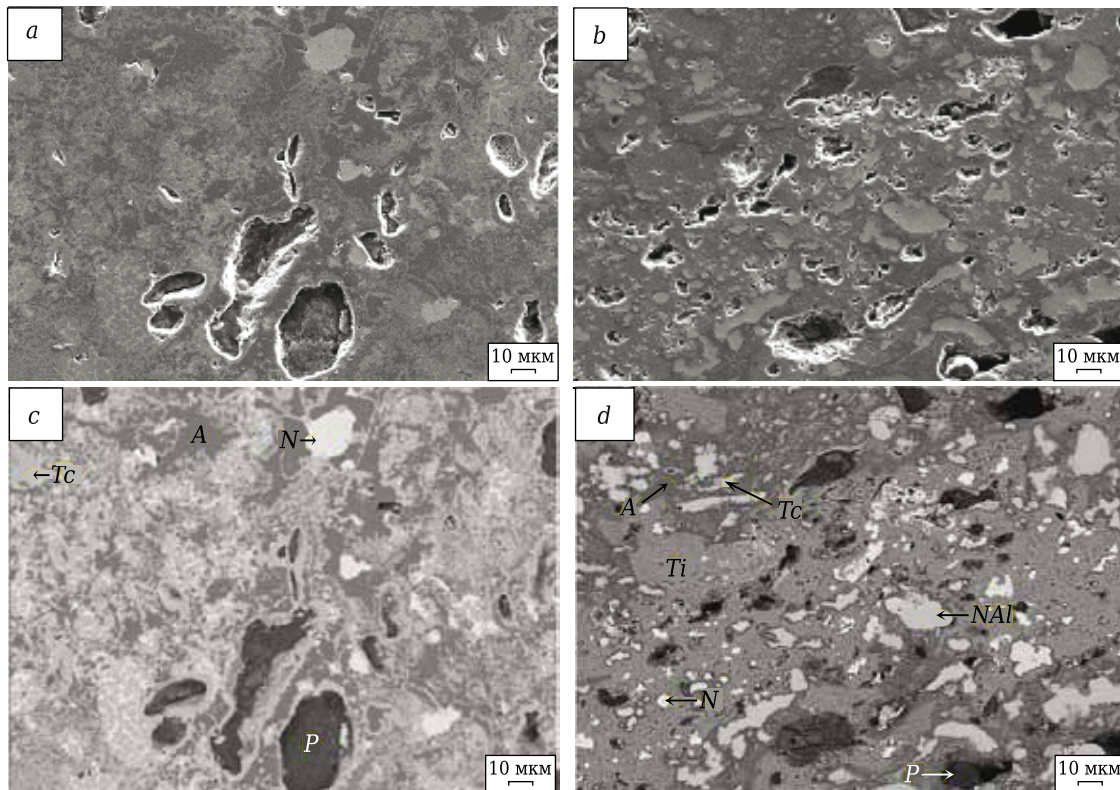


Рис. 3. Рентгенограмма СВС-образцов с разным количеством добавки Ni



**Рис. 4.** Микроструктура образцов с добавкой Ni в количестве 5 (a, c) и 20 мас. % (b, d): a, b — изображения во вторичных электронах; c, d — изображения в отраженных электронах; A — Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; Tc — TiC; N — металлический Ni; Ti — TiO<sub>2</sub>; P — поры

количество пор. Однако в образце с 20 мас. % Ni пор намного больше, чем в образце с 5 мас. % Ni, что совпадает с результатами измерений открытой пористости (см. рис. 2). В образце с 5 мас. % Ni (рис. 4, c) матрица почти полностью состоит из TiC, металлический Ni и Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> встроены в матрицу и иногда образуют небольшие «островки», разделенные порами. Некоторое количество металлического Ni образует небольшой «островок», который в большинстве случаев распределяется по границам зерен зерен TiC. Однако ситуация складывается по-другому при увеличении содержания Ni до 20 мас. % (рис. 4, d). Нарушение хода реакций между исходными реагентами отчетливо заметно по появлению TiO<sub>2</sub>, который в данном случае представляет собой матрицу. Анализ фазы NAl показал, что ее состав соответствует составу образовавшегося Ni–Al-сплава. Образование NAl в ходе реакции способствует уменьшению количества Al, необходимого для восстановления TiO<sub>2</sub>, для получения в конечном итоге композита TiC–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Кроме того, это является причиной того, что TiC не наблюдается в микроструктуре со значительным количеством пор, а металлический Ni присутствует в виде очень маленьких «островков», что не ожидалось при увеличении количества добавки Ni. Поэтому становится ясной причина незавершенности реакций при наибольшем

количестве добавки Ni. Из результатов рентгено- и микроструктурных анализов образцов с 20 мас. % Ni видно, что металлический Ni вступает во взаимодействие с металлическим Al с образованием Ni–Al-сплава.

С другой стороны, более высокие значения твердости и вязкости разрушения являются обязательными для получения керамики с высокой износостойкостью [35, 36]. Поэтому авторы исследовали влияние разных количеств добавки Ni на микротвердость и вязкость разрушения полученных образцов (табл. 2). Обнаружено, что при введении 5 мас. % добавки Ni наблюдается значительное улучшение механических свойств полученных образцов, что можно объяснить упрочнением пластичной фазы с помощью Ni. При введении добавки Ni прочность границ (зерен) и энергия микротрещин по границам (зерен) становятся выше, чем у композита без добавки Ni, поэтому развитие микротрещины, вызванной напряжением, будет подавляться, а

**Таблица 2. Микротвердость и вязкость разрушения СВС-образцов с разным количеством добавки Ni**

Образец	Микротвердость, ГПа	Вязкость разрушения, МПа·м <sup>1/2</sup>
Без добавки Ni	6,43	3,5
С добавкой:		
5 мас. % Ni	10,67	4,88
20 мас. % Ni	4,32	3,99

основной механизм упрочнения изменяться. В то же время повышение прочности границ (зерен) приводит к увеличению сопротивления излому и твердости по Виккерсу [28]. При содержании Ni более 5 мас. % (в образце с 20 мас. % Ni) резко ухудшаются механические свойства, что можно объяснить более высокой пористостью и незавершенным характером реакций между исходными компонентами, чем при увеличении содержания Ni до 20 мас. %.

**Совместное воздействие добавки Ni и добавок Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и ZrO<sub>2</sub>**

В предыдущем исследовании получили очень плотный композит TiC–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> с гомогенной структурой и отличными механическими свойствами при введении 5 мас. % добавки металлического Ni. Далее в состав композита с 5 мас. % Ni или без него вводили добавки Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и ZrO<sub>2</sub> (1 моль) каждую по отдельности или обе сразу. На рис. 5 показана структура СВС-образцов с добавками Ni, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и ZrO<sub>2</sub> и без добавок. Поверхность излома образцов показала, что СВС-образцы содержали некоторое количество пор и, соответственно, обладали гораздо меньшей плотностью при введении добавки как Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, так и ZrO<sub>2</sub> в дополнение к 5 мас. % Ni. Это легко обнаруживается при механической обработке образцов — она происходит намного легче при введении добавки Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и/или ZrO<sub>2</sub>, что указывает на то, что образцы обладают большей пористостью, чем образцы без этих добавок.

Открытая пористость образцов приведена в табл. 3. Видно, что добавка 1 моля ZrO<sub>2</sub> к композиту TiC–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> без добавки Ni повышает уровень пористости по сравнению с композитом без такой добавки. Напротив, добавка Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> к тому же составу (без Ni) вызывает резкое увеличение открытой пористости композита. С другой стороны, было обнаружено, что введение 1 моля добавки Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> или ZrO<sub>2</sub> в композиты с добавкой 5 мас. % Ni приводит к скачкообразному изменению их открытой пористости. Следует отметить, что при введении 1 моля добавки Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и ZrO<sub>2</sub> получаются образцы примерно с одинаковой открытой пористостью. Это может быть связано с увеличением количества различных добавок,

что приводит к нарушению хода реакций между компонентами. Однако важно исследовать влияние таких добавок на фазовый состав полученных образцов, а также на их микроструктуру.

В этой связи был проведен рентгеноструктурный анализ образцов без добавки Ni и с добавкой 5 мас. % Ni, полученных с введением в них дополнительно добавок Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и ZrO<sub>2</sub>. Видно (рис. 6, 7), что введение Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и ZrO<sub>2</sub> в образцы без добавок или в образцы с 5 мас. % Ni нарушает ход реакций между компонентами. Появление значительного количества TiO<sub>2</sub> (при добавке Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), а также огромного количества разных фаз (при добавке ZrO<sub>2</sub>) является прямым доказательством нарушения хода реакций при введении Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и ZrO<sub>2</sub>. Это нарушение приводит к незавершенности реакций и, соответственно, к высокой пористости образцов.

Микроструктура образцов с добавкой 5 мас. % Ni и с добавками 1 моля Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и ZrO<sub>2</sub> показана на рис. 8 и 9. Образцы, содержащие Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и ZrO<sub>2</sub> (см. рис. 8, b и 9, b), обладают наиболее высокой пористостью. В образце, содержащем Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, присутствует максимальное количество непрореагировавших компонентов. TiO<sub>2</sub> (Ti) появляется в качестве матрицы с включениями Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (A), металлического алюминия (Al), никель-алюминиевого сплава (NiAl), никеля (Ni), а также с порами (P), что свидетельствует о высокой степени нарушения хода реакций между исходными реагентами. Примерно такая же ситуация наблюдается при введении добавки ZrO<sub>2</sub>. TiO<sub>2</sub> (Ti) представляет собой матрицу со значитель-

Таблица 3. Свойства СВС-образцов с разными добавками

Образец	Открытая пористость, %	Микротвердость, ГПа	Вязкость разрушения, МПа·м <sup>1/2</sup>
Без добавок	7,0	6,43	3,5
С добавкой:			
5 мас. % Ni	3,24	10,67	4,88
1 моль Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	13,07	5,00	3,2
1 моль ZrO <sub>2</sub>	0,141	11,22	4,79
С добавками:			
5 мас. % Ni и 1 моль Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	13,82	5,12	4,92
5 мас. % Ni и 1 моль ZrO <sub>2</sub>	11,39	4,03	4,03

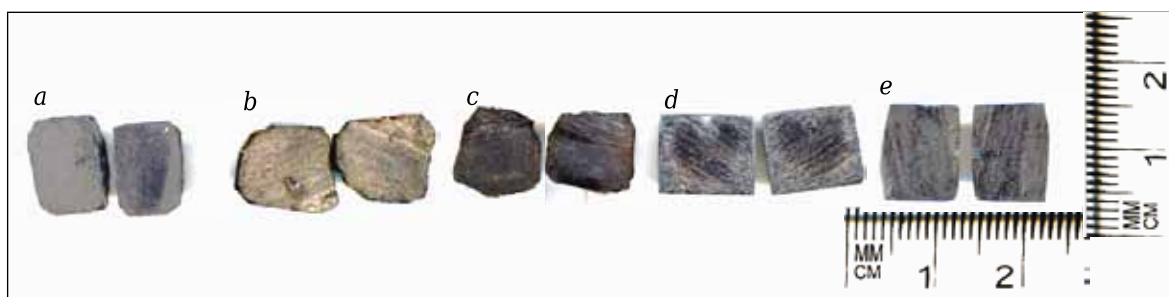


Рис. 5. Структура СВС-образцов с разными добавками; а — 1 моль Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; б — 1 моль ZrO<sub>2</sub>; в — 5 мас. % Ni; д — 5 мас. % Ni с 1 молем Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; е — 5 мас. % Ni с 1 молем ZrO<sub>2</sub>

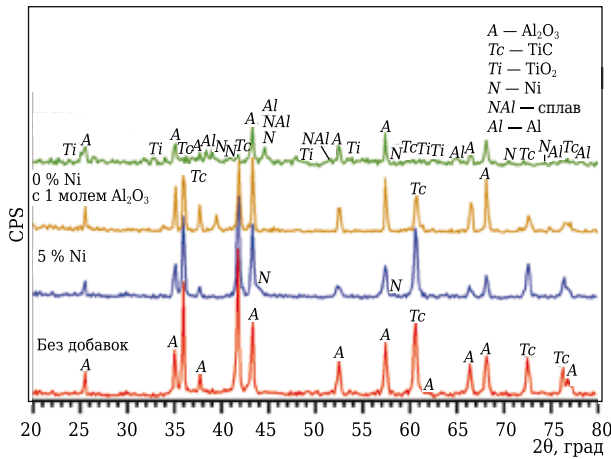


Рис. 6. Рентгенограмма СВС-образцов без добавки и с добавкой 5 мас. % Ni и 1 моля  $\text{Al}_2\text{O}_3$

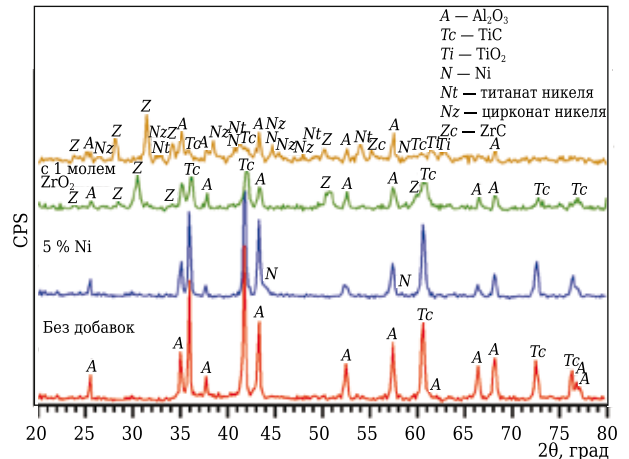


Рис. 7. Рентгенограммы СВС-образцов без добавки и с добавкой 5 мас. % Ni и 1 моля  $\text{ZrO}_2$

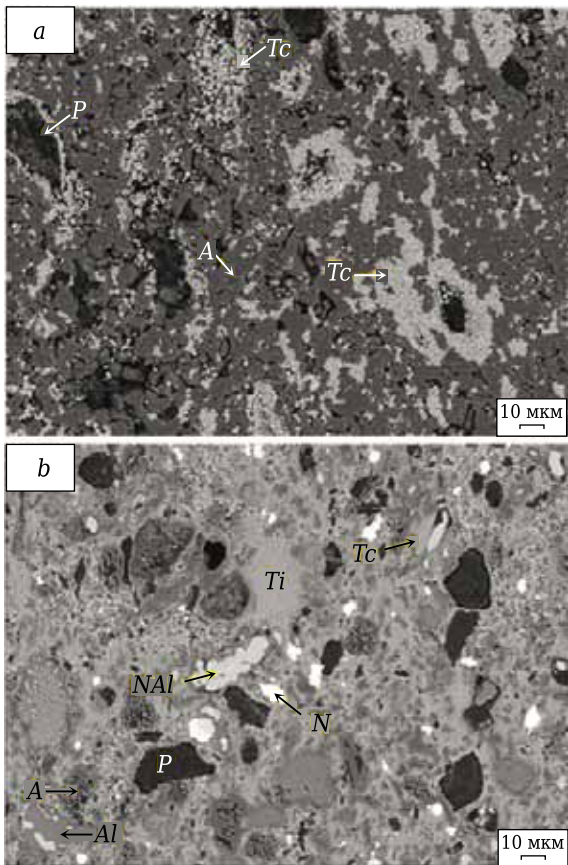


Рис. 8. Полученные в отраженных электронах изображения образцов с 1 молем  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (a) и с 5 мас. % Ni и 1 молем  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (b). Обнаружены  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (A), металлический алюминий (Al), TiC (Tc), металлический никель (N), оксид титана (Ti), поры (P)

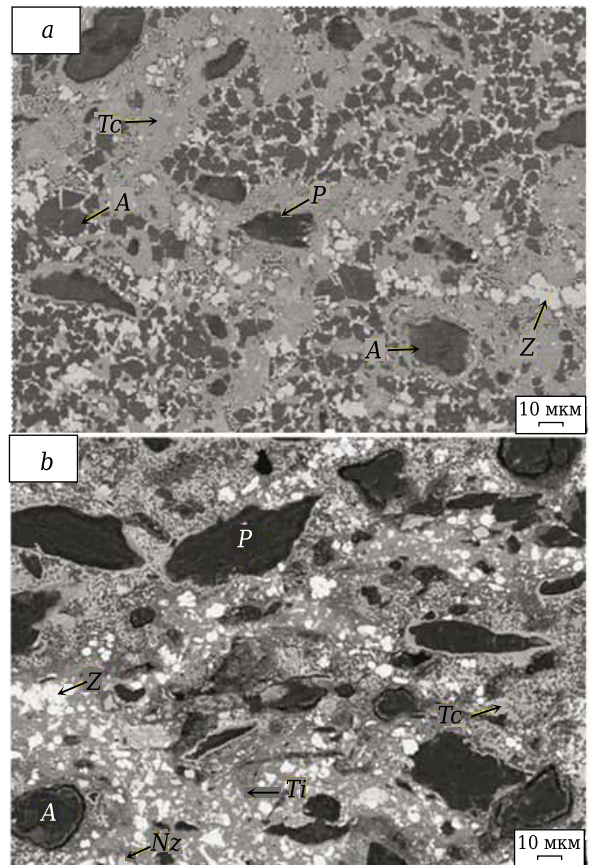


Рис. 9. Полученные в отраженных электронах изображения образцов с 1 молем  $\text{ZrO}_2$  (a) и с 5 мас. % Ni и 1 молем  $\text{ZrO}_2$  (b). Обнаружены оксид алюминия (A),  $\text{ZrO}_2$  (Z), TiC (Tc), цирконат никеля (Nz),  $\text{TiO}_2$  (Ti), поры (P)

ным количеством пор (P) и с включениями  $\text{ZrO}_2$  (Z). Появление небольшого количества TiC (Tc) со значительным количеством  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (A), а также Ni-цирконата (Nz) указывает на то, что реакция в данном случае протекает несколько более интенсивно, чем при введении добавки  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . В соответствии с результатами этих исследований можно прогнозировать, что механические

свойства композита, полученного при введении добавок  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{ZrO}_2$ , будут находиться на очень низком уровне. В табл. 3 приведены результаты влияния добавки 1 моля  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{ZrO}_2$  как на микротвердость, так и на вязкость разрушения образцов без добавки и с добавкой 5 мас. % Ni. Видно, что при введении добавок  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{ZrO}_2$  механические свойства образцов значительно

ухудшаются. Это связано с тем, что в полученных образцах происходило очень ограниченное число реакций между исходными компонентами, и поэтому целевые композиты не образовались.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Керамические композиты из TiC–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, армированные разным количеством Ni (5–20 мас. %) с добавками Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и ZrO<sub>2</sub> (1 моль) без добавки и с добавкой Ni, были успешно синтезированы методом SHS/DC. Исследовано влияние упрочняющих добавок на фазовый состав, микроструктуру и механические свойства композитов TiC–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Обнаружено, что добавление 5 мас. % Ni приводит к резкому снижению открытой пористости и заметному улучшению структуры и механических свойств при образовании целевого композита TiC–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Однако содержание Ni более 5 мас. % приводило к увеличению открытой пористости и к ухудшению структуры и механических свойств образцов, а также к нарушению хода химических реакций между

исходными компонентами и к невозможности завершения реакций. Добавление 1 моля как Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, так и ZrO<sub>2</sub> с одновременным применением 5 мас. % металлического Ni привело к образованию высокопористой структуры при незавершенных реакциях и незавершенном образовании фаз. Значительное ухудшение структуры и механических свойств происходит при добавлении Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и ZrO<sub>2</sub>. По итогам проведенной работы можно утверждать, что добавление 5 мас. % Ni к высокоплотному композиту TiC–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> обеспечивает получение не имеющих аналогов гомогенизированной морфологии и механических свойств. Отличные механические характеристики исследованных композитов позволяют использовать их в областях, в которых требуется высокая износостойкость.

## Acknowledgement

We gratefully acknowledge support for this work from the US National Science Foundation grant No. 0612063 and Science and Technology Development Fund (STDF), Egypt, Grant No. 323.

## Библиографический список

1. **Kecskes, L. J.** Dynamic consolidation of combustion-synthesized alumina–titanium diboride composite ceramics / *L. J. Kecskes, A. Niller, T. Kottke, K. V. Logan, G. R. Villalobos* // *J. Am. Ceram. Soc.* — 1996. — Vol. 79. — P. 2687–2695.
2. **Elazar, Y. G.** Dense high-temperature ceramics by thermal explosion under pressure / *Y. G. Elazar, I. Gotman* // *J. Eur. Ceram. Soc.* — 1999. — Vol. 19. — P. 2381–2393.
3. **Mao, D. S.** Mechanical properties and fracture behaviour of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–TiC–Co advanced ceramics / *D. S. Mao, J. Li* // *J. Mater. Sci. Lett.* — 1997. — Vol. 16. — P. 537–540.
4. **Wahi, R. P.** Fracture behaviour of composites based on Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–TiC / *R. P. Wahi, B. Ilschner* // *J. Mater. Sci.* — 1980. — Vol. 15. — P. 875–885.
5. **Goldstein, A.** Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/TiC based metal cutting tools by microwave sintering followed by hot isostatic pressing / *A. Goldstein, A. Singurindi* // *J. Am. Ceram. Soc.* — 2004. — Vol. 83. — P. 1530–1532.
6. **J. T. Horng, N. M. Liu, K. T. Chiang** // *J. Mater. Process. Technol.* — 2008. — P. 532–541.
7. **A. S. Kumar, A. R. Durai, T. Sornakumar** // *J. Refract. Met. Hard Mater.* — 2003. — Vol. 21. — P. 109–117.
8. **Grigoryev, M. V.** Microstructure, mechanical properties and machining performance of hot-pressed Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–ZrO<sub>2</sub>–TiC composites / *M. V. Grigoryev [et al.]* // *IOP Conf. Ser. : Mater. Sci. Eng.* — 2013. — Vol. 116. — 012002.
9. **Lee, M.** Rapid rate sintering of Al sub 2 O sub 3–TiC composites for cutting-tool applications / *M. Lee, M. P. Borom* // *Adv. Ceram. Mater.* — 1988. — Vol. 3. — P. 38–44.
10. **Wahi, R. P.** Fracture behaviour of composites based on Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–TiC / *R. P. Wahi, B. Ilschner* // *J. Mater. Sci.* — 1980. — Vol. 15. — P. 875–885.
11. **Nagano, T.** Deformation of alumina/titanium carbide composite at elevated temperatures / *T. Nagano, H. Kato,*

- F. Wakai* // *J. Am. Ceram. Soc.* — 1991. — Vol. 74, № 9. — P. 2258–2262.
12. **Gedevanishvili, S. V.** Field-assisted combustion synthesis of MoSi<sub>2</sub>–SiC composites / *S. V. Gedevanishvili, Z. A. Munir* // *Scr. Met. Mater.* — 1994. — Vol. 31. — P. 741–743.
13. **Xue, H.** Extending the compositional limit of combustion-synthesized B<sub>4</sub>C–TiB<sub>2</sub> composites by field activation / *H. Xue, Z. A. Munir* // *Metall. Mater. Trans. B.* — 1966. — Vol. 27. — P. 475–480.
14. **Yi, H. C.** Self-propagating high-temperature (combustion) synthesis (SHS) of powder-compacted materials / *H. C. Yi, J. J. Moore* // *J. Mater. Sci.* — 1990. — Vol. 25. — P. 1159–1168.
15. **Gedevanishvili, S.** Field-activated combustion synthesis in the Nb–Si system / *S. Gedevanishvili, Z. A. Munir* // *Mater. Sci. Eng. A.* — 1996. — Vol. 211. — P. 1–9.
16. **Hoke, D. A.** Combustion synthesis/dynamic densification of a TiB<sub>2</sub>–SiC composite / *D. A. Hoke, D. K. Kim, J. C. Lasalvia, M. A. Meyers* // *J. Am. Ceram. Soc.* — 1996. — Vol. 79. — P. 177–182.
17. **Ahmed, Y. M. Z.** Simultaneous synthesis and sintering of TiC/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> composite via self propagating synthesis with direct consolidation technique / *Y. M. Z. Ahmed, Z. I. Zaki, R. K. Bordia, D. H. A. Besisa, A. M. M. Amin* // *Ceram. Inter.* — 2016. — Vol. 42, № 15. — P. 16589–16597.
18. **Wang, L.** Structural and mechanical properties of TiB<sub>2</sub> and TiC prepared by self-propagating high-temperature synthesis/dynamic compaction / *L. Wang, M. R. Wixom, L. T. Thopson* // *J. Mater. Sci.* — 1994. — Vol. 29. — P. 534–543.
19. **Feng, H. J.** Combustion synthesis of ceramic-metal composites materials: the TiC–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–Al system / *H. J. Feng, J. J. Moore, D. G. Wirth* // *Metall. Trans. A.* — 1992. — Vol. 23A. — P. 2373–2379.
20. **Chakraborty, A.** Effect of MoSi<sub>2</sub> and Nb reinforcements on mechanical properties of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> matrix



- composites / A. Chakraborty, S. V. Kamat, R. Mitra, K. K. Ray // J. Mater. Sci. — 2000. — Vol. 35. — P. 3827–3835.
21. **Fahrenheitz, W. G.** Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Ni composites with high strength and fracture toughness / W. G. Fahrenheitz, D. T. Ellerby, R. E. Loehman // J. Am. Ceram. Soc. — 2000. — Vol. 83. — P. 1279–1280.
22. **Flinn, B. D.** Toughening in composites of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> reinforced with Al / B. D. Flinn, M. Rühle, A. G. Evans // Acta Metall. — 1989. — Vol. 37. — P. 3001–3006.
23. **Kasuriya, S.** The effect of MgO-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> on Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiC composites / S. Kasuriya, D. Atong // Mater. Sci. Forum. — 2007. — Vol. 534–536. — P. 605–608.
24. **Kumar, R.** Mechanical and tribological properties of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiC composite fabricated by spark plasma sintering process with metallic (Ni, Nb) binders / R. Kumar, A. K. Chaubey, T. Maity, K. G. Prashanth // Metals. — 2018. — Vol. 8, № 50. — P. 1–12.
25. **Ahmed, Y. M. Z.** Effect of zirconia and iron on the mechanical properties of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/TiC composites processed using combined self-propagating synthesis and direct consolidation technique / Y. M. Z. Ahmed, Z. I. Zakia, D. H. A. Besisa, A. M. M. Amin, R. K. Bordia // Mater. Sci. & Eng. A. — 2017. — Vol. 696. — P. 182–189.
26. **Otani, K.** Development of ultraheavy gauge (210 mm thick) 800 N/mm<sup>2</sup> tensile strength plate steel for racks of jack-up rigs / K. Otani, K. Hattori, H. Muraoka, H. Kawazoe, S. Tsuruta // Nippon Steel Tech. Rep. — 1993. — Vol. 58. — P. 292.
27. **Matsushita, J.** Preparation and mechanical properties of TiB<sub>2</sub> composites containing Ni and C / J. Matsushita, H. Nagashima, H. Saito // J. Ceram. Soc. Jpn. — 1991. — Vol. 99. — P. 78.
28. **Zhang, G. J.** Effects of Ni addition on mechanical properties of TiB<sub>2</sub>/SiC composites prepared by reactive hot pressing (RHP) / G. J. Zhang, Z. Z. Jin, X. M. Yue // J. Mater. Sci. — 1997. — Vol. 32. — P. 2093–2097.
29. **Choi, Y.** Effect of precursors on the combustion synthesis of TiC-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> composite / Y. Choi, S. Rhee // J. Mater. Res. — 1994. — Vol. 9, № 7. — P. 1761–1766.
30. **Fukuhara, M.** Physical properties and cutting performance of silicon nitride ceramic / M. Fukuhara, K. Fukazawa, A. Fukawa // Wear. — 1985. — Vol. 102. — P. 195–210.
31. **Jerebtsov, D. A.** Phase diagram of the system: Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub> / D. A. Jerebtsov, G. G. Mikhailov, S. V. Sverdina // Ceram. Int. — 2000. — Vol. 26. — P. 821–823.
32. **Liu, G.** One-step preparation of dense TiC<sub>1-x</sub>N<sub>x</sub>-Ni<sub>3</sub>Ti cermet by combustion synthesis / G. Liu, J. Li, K. Chen // Mater. Des. — 2015. — Vol. 87. — P. 6–9.
33. **Qiu, F.** Effect of Al addition on the microstructures and compression properties of (Ti<sub>x</sub>N<sub>y</sub>-TiB<sub>2</sub>)/Ni composites fabricated by combustion synthesis and hot press / F. Qiu, R. Zuo, S.-L. Shu, Y.-W. Wang, Q.-C. Jiang // Powder Technol. — 2015. — Vol. 286. — P. 716–721.
34. **Mc Cauley, J. W.** Simultaneous preparation and self-sintering of materials in the system Ti-B-C / J. W. Mc Cauley, N. D. Corbin, T. Resetar, P. Wong // Ceram. Eng. Sci. Proc. — 1982. — Vol. 3. — P. 538–554.
35. **Cutter, R. A.** Pressureless-sintered Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiC composites / R. A. Cutter, A. C. Hurford, A. V. Virkear // Mater. Sci. Eng. A. — 1988. — Vol. 105/A106. — P. 183–192.
36. **Sun, X.** Optimization of a ductile-particle-toughened ceramic / X. Sun, J. Yeomans // J. Am. Ceram. Soc. — 1996. — Vol. 79. — P. 2705–2717. ■

Получено 29.06.20

© Д. Х. А. Бесуса, З. И. Заки, А. М. М. Амин,  
Ю. М. З. Ахмед, Е. М. М. Эвайс, 2020 г.  
Пер. — С. Н. Клявлинка  
(ОАО «Комбинат «Магnezит»)

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ

**ФОНД СОДЕЙСТВИЯ  
ИННОВАЦИЯМ**

Открыт прием заявок для участия в отборе программы «УМНИК» (Фонда содействия инновациям) на площадке НИТУ «МИСиС». Станьте победителем и получите 500 тысяч рублей в течение 2-х лет на развитие своей идеи. (Участник может стать победителем программы «УМНИК» только один раз вне зависимости от места выступления и конкретного проекта). К участию в отборе программы «УМНИК» допускаются граждане Российской Федерации возрастом от 18 до 30 лет включительно, у которых имеется в разработке собственный научно-инновационный проект.

**Заявку на участие в конкурсе можно оставить на сайте <https://umnik.fasie.ru/> до 25.10.2020.**

Куратор программы «УМНИК» в НИТУ «МИСиС»  
Емелина Надежда Борисовна  
Тел. +7 (926) 569-31-35  
e-mail: nadyafx@mail.ru