

# 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<sup>†</sup>, M. V. Mikheev, P. M. Bazhin, A. M. Stolin

<sup>†</sup>abolotskaia@mail.ru

A. G. Merzhanov Institute of Structural Macrokinetics and Materials Science RAS (ISMAN),  
8 Academician Osipyan St., Chernogolovka, 142432, Russia

The SHS-extrusion method, which combines the combustion processes in the mode of self-propagating high-temperature synthesis (SHS) and the subsequent high temperature shear deformation of the combustion products, was used to obtain metal-ceramic composite materials based on titanium boride with an iron matrix modified by additives of nanoaluminum nitride of grade SHS-Az. It was shown that small additions of nanoscale aluminum nitride powder (3 and 5 wt.%) to the initial mixture of the Ti-B-Fe system had a significant effect on the temperature and combustion rate of the system: the combustion rate decreased from 16 to 9 mm/s and the combustion temperature from 1830–1900°C to 1730–1780°C. The results of X-ray phase analysis showed that the modifying AlN nanopowder decomposed during the SHS process and interacted with titanium and iron matrix forming additional phases of TiN and AlFe<sub>3</sub>. This is the main cause of the reduction of the temperature and combustion rate during synthesis. A refinement of the grains of titanium diboride in the modified samples from 0.5–2.5 μm to 0.1–1.5 μm was observed using a scanning electron microscope. Microhardness measurements showed that the obtained compact metal-ceramic materials modified with the nanoscale AlN powder had 10% higher microhardness values compared to samples without additives.

**Keywords:** cermet composite material, SHS-extrusion, nanopowder, SHS-Az, modification.

УДК: 544-971.2, 66.017, 66-963

## Влияние наночастиц нитрида алюминия на структуру, фазовый состав и свойства материалов системы Ti-B-Fe, полученных методом СВС-экструзии

Болоцкая А. В.<sup>†</sup>, Михеев М. В., Бажин П. М., Столин А. М.

Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения им. А. Г. Мерджанова РАН (ИСМАН),  
ул. Академика Осипьяна, 8, Черноголовка, 142432, Россия

Методом СВС-экструзии, который сочетает процессы горения в режиме самораспространяющегося высокотемпературного синтеза и последующее высокотемпературное сдвиговое деформирование продуктов горения, были получены металлокерамические композиционные материалы на основе боридов титана с железной матрицей, модифицированные добавками наноразмерного порошка нитрида алюминия марки СВС-Аз. Показано, что малые добавки нанопорошка нитрида алюминия (3 и 5 мас.%) в исходную шихту системы Ti-B-Fe оказывают значительное влияние на температуру и скорость горения изучаемой системы: скорость горения снижается с 16 до 9 мм/с, а температура горения — с 1830–1900°C до 1730–1780°C. Из данных рентгенофазового анализа установлено, что модифицирующий нанопорошок AlN разлагается в ходе проведения СВС-процесса. Это является причиной снижения температуры и скорости горения. Происходит химическое взаимодействие продуктов разложения с титаном и железной матрицей с образованием дополнительных фаз TiN и AlFe<sub>3</sub>. Результаты сканирующей электронной микроскопии показали измельчение зерен основной фазы диборида титана в модифицированных

образцах с 0.5–2.5 мкм до 0.1–1.5 мкм. Эти изменения, в свою очередь, отразились на микротвердости образцов. Измерение микротвердости свидетельствует о том, что полученные компактные металлокерамические материалы, модифицированные наноразмерным порошком AlN, обладают в среднем на 10% более высокими показателями микротвёрдости по сравнению с образцами, полученными без использования наноразмерных добавок.

**Ключевые слова:** металлокерамический композиционный материал, СВС-экструзия, нанопорошок, СВС-Аз, модифицирование.

## 1. Введение

В настоящее время в области упрочняющих технологий перспективным направлением является изготовление жаропрочных, износостойких материалов и покрытий. Современную промышленность невозможно представить без металлокерамических композиционных материалов (МКМ). Повышение эксплуатационных свойств деталей машин, подвергающихся интенсивному износу, является одной из важнейших задач материаловедения [1–4]. Для повышения эксплуатационных свойств путем нанесения защитных покрытий перспективным считается метод электроискрового легирования (ЭИЛ). Эффективность метода ЭИЛ определяется качеством применяемых электродных МКМ. Такие материалы должны обеспечивать стабильность процесса нанесения покрытия, а также высокий уровень физико-механических и эксплуатационных свойств поверхности.

К перспективным МКМ относятся материалы на основе боридов титана, которые являются износостойкими, сверхтвёрдыми материалами, имеющими низкий коэффициент термического расширения. Однако применение таких материалов в чистом виде ограничено высокой эрозионной стойкостью данных материалов, что в свою очередь накладывает ограничение на толщину и качество получаемого покрытия [5]. Для снижения хрупкости соединения материала покрытия и подложки целесообразно введение металлической связки, которая будет смачивать твёрдую износостойкую фазу. В таком случае металлическая связка будет обволакивать частицы износостойкой фазы, что обеспечит качественное сцепление с легируемой поверхностью. Помимо этого, металлическая связка должна обладать хорошей химической устойчивостью, а также обладать близким коэффициентом термического расширения с износостойкой составляющей. Для материалов на основе боридов титана железная металлическая связка удовлетворяет перечисленным требованиям. Сочетание данных свойств делает материалы на основе боридов титана с железной матрицей наиболее перспективными при их дальнейшем применении в качестве электродов для нанесения защитных покрытий методами электроискрового легирования и электродуговой наплавки [6–8].

Материалы на основе боридов титана в основном получают карботермическим и магниетермическим методом или искровым плазменным спеканием. Недостаток данных методов кроется в организации сложного многостадийного технологического цикла,

который осуществляется в агрегатах с низкой производительностью [9]. Для получения изучаемых МКМ перспективной считается технология самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС). Этот метод является энергоёмким и простым в технологическом плане. Получаемые по данной технологии материалы характеризуется высокой чистотой конечных продуктов синтеза и высокими скоростями производства [10].

Получение с минимальной пористостью МКМ на основе боридов титана реализуется методом СВС-экструзии, благодаря сочетанию процессов горения и высокотемпературного сдвигового деформирования. Полученные этим методом компактные МКМ обладают низкой пористостью не более 1–5% [11,12]. Ранее был проведен ряд работ по получению компактных длинномерных материалов на основе системы TiB/Ti при их модифицировании наноразмерными порошками AlN марки СВС-Аз [13]. Полученные МКМ, обладают более высокими показателями микротвёрдости по сравнению с образцами, полученными без использования наномодифицирующих добавок. Данное повышение микротвёрдости связано с уменьшением размера зерна основной фазы и образованием более твёрдых фаз.

Целью данного исследования является получение методом СВС-экструзии электродных МКМ на основе Ti-B с железной матрицей, модифицированных наноразмерным порошком AlN марки СВС-Аз, а также изучение структуры и свойств полученных материалов.

## 2. Методы исследований

В качестве объектов исследования были выбраны стехиометрические смеси, составы и исходные характеристики порошков представлены в Табл. 1.

Модифицирующие добавки наноразмерного AlN были получены в СамГТУ по азидной технологии самораспространяющегося высокотемпературного синтеза. Данная технология позволяет получать микро- и нанопорошки нитридов, карбидов и композиций на их основе [14,15].

Предварительно просушенные при 80°C порошки дозировались согласно данным Табл. 1 на весах CAS MWP-300, обеспечивающих точность измерения не ниже 0.1%. Смешение шихты проводилось в шаровых мельницах, при соотношении массы шихты и массы размольных шаров 1:3.5 при комнатной температуре и атмосферном давлении в течение 4 ч, при частоте вращения барабана 0.56 об/с. После снятия шихта просеивалась через сито в контейнер и помещалась в сушильный шкаф для удаления остаточной

влаги в течение 12 ч. Далее из порошковой смеси на гидравлическом прессе изготавливались шихтовые заготовки, которые обертывались слоем асбестовой ткани толщиной 2 мм.

Расчет адиабатической температуры горения производился с помощью программы «Thermo». Экспериментальные измерения характеристик горения осуществлялись на установке термодинамических измерений, моделирующей условия протекания процесса при СВС-экструзии. После инициирования горения с неизолированного торца заготовки вольфрамовой спиралью, возникает фронт горения, который проходит через погруженные в образец на фиксированном расстоянии вольфрам-ренийевые термодинамики (BP5-BP20,  $d=200$  мкм). После прохождения фронта горения через термодинамику сигнал шел на 16 канальную АЦП LTR-U1, а затем, после обработки, результаты измерения выдавались в виде температурных профилей горения.

Метод СВС-экструзии заключается в проведении синтеза материала в режиме горения с последующим высокотемпературным сдвиговым деформированием и экструдированием продуктов синтеза через формообразующую матрицу с диаметром выходного отверстия 5 мм и углом конусной части  $120^\circ$ . Для преодоления эффекта «разбухания струи» [16] и лучшего обжата материала на выходе из формующего отверстия матрицы выдавливание проводилось в кварцевый калибр диаметром 5 мм.

Исследования полученных образцов проводились на оборудовании распределительного центра коллективного пользования ИСМАН. Фазовый состав продуктов синтеза определялся методом рентгенофазового анализа (РФА) на дифрактометре ДРОН-3М на излучении  $\text{Cu}$ . Анализ микроструктуры проводился на сканирующем электронном микроскопе LEO 1450 VP Carl Zeiss. Измерение микротвердости полученных образцов проводилось на приборе ПМТ-3 согласно ГОСТ 9450-76 при нагрузке 100 г (проводили 8 измерений).

### 3. Результаты и их обсуждение

Результаты адиабатических расчетов и термодинамических измерений характеристик горения изучаемых составов представлены в Табл. 2.

Результаты показывают, что при добавлении 3 мас.% наноразмерного нитрида алюминия в исходную шихту скорость горения снижается с 16 до 13 мм/с, при этом температура горения снижается с 1830–1900 до 1760–1840°C. При добавлении в исходную шихту 5 мас.% нитрида алюминия скорость горения снижается до 9 мм/с, а температура горения понижается до 1730–1780°C. Такое снижение характеристик горения исследуемых составов обусловлено тем, что теплота, выделяемая при химическом взаимодействии титана с бором, частично расходуется на термическое разложение нитрида алюминия и дальнейшее низкоэкзотермическое или эндотермическое взаимодействие с продуктами горения. Результаты расчета адиабатических температур горения образцов коррелируют с экспериментальными данными, показывая снижение температуры с 2225 до 2135°C при добавлении 3 мас.% нитрида алюминия и до 2050°C при добавлении 5 мас.%.

После проведения серии экспериментов и оптимизации технологических режимов СВС-экструзии исследуемых составов были получены опытные образцы компактных стержней. Максимальные длины полученных образцов без добавок, с 3 и 5 мас.% AlN составляли соответственно 265, 240 и 270 мм.

На Рис. 1а представлена микроструктура шлифа поперечного сечения полученного образца. Микроструктура материала системы Ti-B-Fe без добавок нитрида алюминия (Рис. 1а) представляет из себя равномерное распределение зерен, преимущественно прямоугольной формы, диборида титана (темные области) в матрице железа (светлые области). Размер зерен диборида титана варьируется от 0.5 до 2.5 мкм. Так же в структуре наблюдаются включения округлой

**Табл. 1.** Характеристики исходных порошковых компонентов.

**Table 1.** Characteristics of initial powder components.

Компонент Component	Мас.% Wt.%	Марка порошка Powder grade	Содержание основного вещества не менее, мас.% Content of the main substance no less, wt.%	Размер частиц основной фракции, мкм Particle size of the main fraction, $\mu\text{m}$
Ti	57	ПТОМ-1/ПТОМ-1	98.8	45
B	13	Б-99А/В-99А	99.5	20
Fe	30	Р-10/Р-10	97	25
AlN	3; 5	СВС-Аз/SHS-Аз	97	0.08 – 0.1

**Табл. 2.** Характеристики горения исследуемых составов.

**Table 2.** Combustion characteristics of the studied compounds.

Состав Composition	Относительная плотность заготовки Relative density of the preform	Температура, °С Temperature, °С	Адиабатическая температура, °С Adiabatic temperature, °С	Скорость горения, мм/с Burning rate, mm/s
0.57Ti-0.13B-0.3Fe	0.6	1830–1900	2225	16
0.57Ti-0.13B-0.3Fe + 3 мас.% AlN	0.6	1760–1840	2135	13
0.57Ti-0.13B-0.3Fe + 5 мас.% AlN	0.6	1730–1780	2050	9

формы серого цвета. Как показали результаты анализа элементного состава данные включения являются нитридом титана, с размером зерна от 0.5 до 2 мкм. Материал содержит 5 фаз (Рис. 1b). Основной фазой является  $TiB_2$ , равномерно распределенный в Fe-матрице. Дополнительно образуются  $TiFe$  и твердый раствор бора в железе, а также остается небольшое количество свободного титана. Общее количество нитрида титана не превышает 5 мас.%.  
 На Рис. 2а представлены результаты СЭМ образцов содержащих 3 мас.% AlN. В микроструктуре образца с добавками 3 мас.% AlN, в отличие от образца без добавок, размер зерен диборида титана ниже и варьируется в пределах от 0.1 до 2 мкм. Введение AlN в исходную шихту приводит к увеличению размера зёрен  $TiN$  до 3 мкм. Как показали результаты РФА (Рис. 2b) добавление 3 мас.% AlN приводит к увеличению

количества фазы нитрида титана. Фазовый состав материала состоит из 7 фаз:  $TiB_2$  распределенного в Fe-матрице; интерметаллидов:  $AlFe_3$ ,  $Fe_2Ti$ ; твердых растворов  $Fe_3Ti_3B$ ,  $Fe_2B$  и включений  $TiN$ . Это указывает на то, что при СВС нанопорошок нитрида алюминия разлагается с дальнейшим химическим взаимодействием с продуктами горения.

На Рис. 3а показана микроструктура образца с 5 мас.% AlN. Увеличение количества AlN до 5 мас.% приводит к измельчению зерен основной фазы диборида титана, размеры которых лежат в интервале от 0.1 до 1.5 мкм, а также к еще большему увеличению содержания нитрида титана, что подтверждается результатами РФА (Рис. 3b). Фазовый состав материала с добавками 5 мас.% AlN практически совпадает с фазовым составом материала содержащего 3 мас.% AlN и состоит из 6 фаз:  $TiB_2$  распределенного в Fe-матрице;

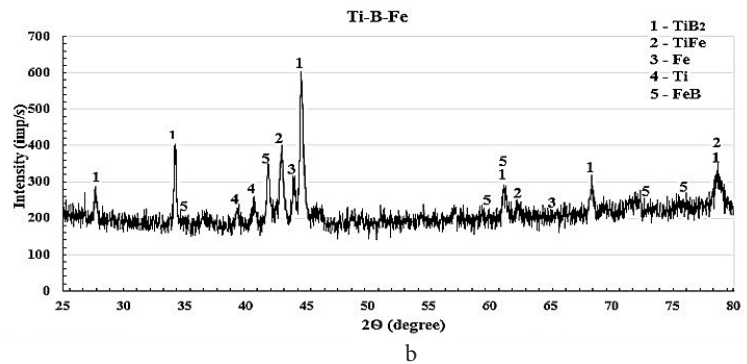
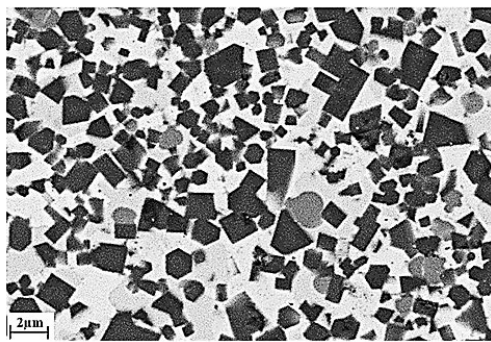


Рис. 1. Микроструктура материала без AlN (а), дифрактограмма материала без AlN (b).

Fig. 1. Microstructure of the material without additive (a), X-ray diffraction pattern without additives (b).

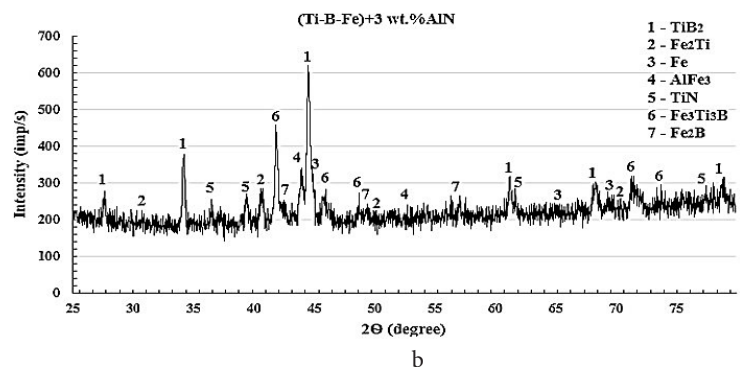
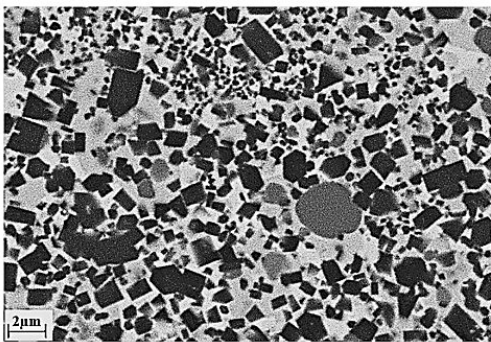


Рис. 2. Микроструктура материала с 3 мас.% AlN (а), дифрактограмма материала с 3 мас.% AlN (b).

Fig. 2. Microstructure of the material with 3 wt.% AlN (a), X-ray diffraction pattern with 3 wt.% AlN (b).

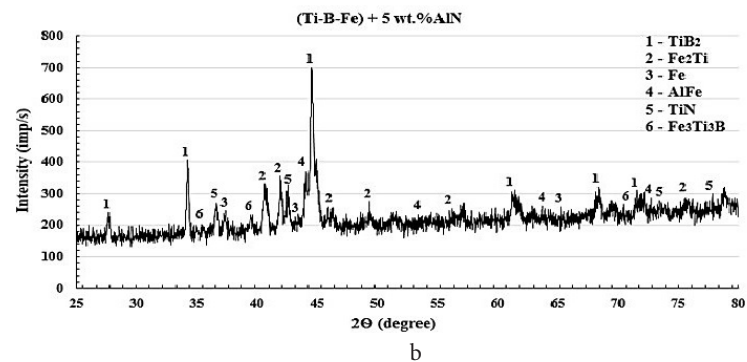
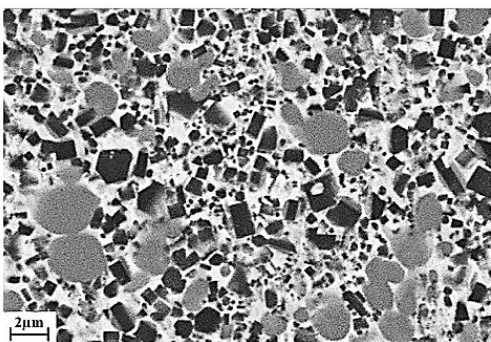


Рис. 3. Микроструктура материала с 5 мас.% AlN (а), дифрактограмма материала с 5 мас.% AlN (b).

Fig. 3. Microstructure of the material with 5 wt.% AlN (a), X-ray diffraction pattern with 5 wt.% AlN (b).

**Табл. 3.** Микротвердость полученных образцов.**Table 3.** Microhardness of the samples.

Микротвердость, кГ/мм <sup>2</sup> / Microhardness, kgf/mm <sup>2</sup>			
No.	0.57Ti-0.13B-0.3Fe	0.57Ti-0.13B-0.3Fe + 3 мас.% AlN 0.57Ti-0.13B-0.3Fe + 3 wt.% AlN	0.57Ti-0.13B-0.3Fe + 5 мас.% AlN 0.57Ti-0.13B-0.3Fe + 5 wt.% AlN
1	974	1426	1226
2	1168	1114	1426
3	1226	1354	1426
4	1114	1426	1114
5	1168	1288	1426
6	1226	1426	1354
7	1288	1288	1114
8	1226	1114	1288

двух интерметаллидов:  $AlFe_3$ ,  $Fe_2Ti$ ; твердых растворов  $Fe_3Ti_3B$  и включений  $TiN$ .

В Табл. 3 представлены результаты измерений микротвердости полученных материалов. Максимальное значение микротвёрдости образцов Ti-B-Fe составила 1288 кГ/мм<sup>2</sup>, минимальное — 974 кГ/мм<sup>2</sup>. После добавления 3 и 5 мас.% AlN максимальное значение микротвердости материала составило 1426 кГ/мм<sup>2</sup>, минимальное значение — 1114 кГ/мм<sup>2</sup>. Увеличение микротвердости материала связано с измельчением зерна диборида титана, а также с образованием большего количества нитрида титана. Полученные данные свидетельствуют о повышении микротвердости экструдированных образцов в среднем на 10%.

#### 4. Выводы

1. Методом СВС-экструзии получены компактные стержни из материалов системы (Ti-B-Fe) + 3(5) мас.% AlN. Установлено, что в условиях сдвигового деформирования при СВС-экструзии модифицирование Ti-B-Fe малыми добавками наноразмерного порошка нитрида алюминия приводит к измельчению зеренной структуры материала. Добавление 3 и 5 мас.% AlN приводит к повышению микротвердости экструдированных образцов в среднем на 10%.

2. Основная фаза  $TiB_2$  равномерно распределена в поперечном сечении образца.

3. Добавление 3 и 5 мас.% AlN снижает температуру с 1830–1900°C до 1730–1780°C и скорость горения с 16 до 9 мм/с. Снижение данных показателей обусловлено тем, что при горении часть тепла от химической реакции расходуется на разложение AlN.

4. Увеличение содержания AlN приводит к образованию новых фаз: интерметаллидов  $AlFe_3$ ,  $Fe_2Ti$ , твердых растворов  $Fe_3Ti_3B$ ,  $Fe_2B$  и  $TiN$ .

#### Литература/References

1. T.W. Clyne. An introduction to composite materials. Cambridge university press (2019) 345 p. [Crossref](#)
2. C.T. Lynch, J.P. Kershaw. Metal Matrix Composites. Boca Raton, CRC Press (2018) 180 p. [Crossref](#)
3. T.A. Restivo, R.F. Beccari. Journal of the European Ceramic Society. 39 (3), 552 (2019). [Crossref](#)

4. S.V. Zhitnyuk. Proceedings of VIAM. 8 (68), 81 (2018). (in Russian) [С.В. Житнюк. Труды ВИАМ. 8 (68), 81 (2018). [Crossref](#)
5. A.P. Umanskiy. Aerospace Engineering and Technology. 9 (96), 214 (2012). (in Russian) [А.П. Уманский. Авиационно-космическая техника и технология. 9 (96), 214 (2012).]
6. K.A. Kolesnikova. Kompozitsionnyye iznosostoykiye pokrytiya sistemy Ti-B-Fe, poluchennyye metodom elektronno-luchevoy naplavki v vakuume: abstract of dissertation. Tomsk (2008) 18 p. (in Russian) [К.А. Колесникова. Композиционные износостойкие покрытия системы Ti-B-Fe, полученные методом электронно-лучевой наплавки в вакууме: автореферат диссертации. Томск (2008) 18 с.]
7. M. Selvakumar, T. Ramkumar, P. Chandrasekar. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. 136 (1), 419 (2019). [Crossref](#)
8. S.G. Grigorenko, G.M. Grigorenko, O.M. Zadorozhnyuk. Sovremennaya Elektrometallurgiya. 3, 51 (2017). (in Russian) [С.Г. Григоренко, Г.М. Григоренко, О.М. Задорожнюк. Современная электротехнология. 3, 51 (2017).] [Crossref](#)
9. V. Moradi. Ceramics International. 44 (16), 19421 (2018). [Crossref](#)
10. A.G. Merzhanov. Kontseptsiya razvitiya samorasprostranyayushchegosya vysokotemperaturnogo sinteza kak oblasti nauchno-tekhnicheskogo progressa. Chernogolovka, Territoria (2003) 263 p. (in Russian) [А.Г. Мержанов. Концепция развития самораспространяющегося высокотемпературного синтеза как области научно-технического прогресса. Черногловка, Территория (2003) 263 с.]
11. A.S. Konstantinov. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing. 108, 79 (2018). [Crossref](#)
12. P.M. Bazhin. Materials. 9 (12), 1027 (2016). [Crossref](#)
13. A.V. Bolotskaia. Perspective materials. 1, 73 (2019). (in Russian) [А.В. Болоцкая. Перспективные материалы. 1, 73 (2019).] [Crossref](#)
14. Yu.V. Titova, D.A. Maydan. Sovremennyye materialy, tekhnika i tekhnologii. 6(14), 133 (2017). (in Russian) [Ю.В. Титова, Д.А. Майдан. Современные материалы, техника и технологии. 6(14), 133 (2017).]
15. A.P. Amosov. Russian Journal of Inorganic Chemistry. 31 (10), 1225 (2016). [Crossref](#)
16. A.P. Chizhikov. Doklady Chemistry. 484 (2), 79 (2019). [Crossref](#)