

Н.В. Солис Пинарготе¹, Е.В. Кузнецова¹, А.Ю. Курмышева¹,
А. Смирнов¹, Я.Р. Мелешкин¹

ПЛАНИРОВАНИЕ ЭКСПЕРИМЕНТА ДЛЯ СМЕСЕЙ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ $Al_2O_3-TiB_2-TiC$ С ЦЕЛЬЮ ПРОГНОЗИРОВАНИЯ ИХ ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ



¹Нестор Вашингтон Солис Пинарготе
Лаборатория искрового плазменного спекания, Московский государственный технологический университет «Станкин»
Россия, Москва
Тел.: +7 (499) 972-95-85, E-mail: nw.solis@stankin.ru.



¹Екатерина Викторовна Кузнецова
Лаборатория искрового плазменного спекания, Московский государственный технологический университет «Станкин»
Россия, Москва
Тел.: +7 (499) 972-95-85, E-mail: e.kuznetsova@stankin.ru.



¹Александра Юрьевна Курмышева
Лаборатория искрового плазменного спекания, Московский государственный технологический университет «Станкин»
Россия, Москва
Тел.: +7 (499) 972-95-85, E-mail: a.kyrmisheva@stankin.ru.



¹Антон Смирнов
Лаборатория искрового плазменного спекания, Московский государственный технологический университет «Станкин»
Россия, Москва
Тел.: +7 (499) 972-95-85, E-mail: a.smirnov@stankin.ru.



¹Ярослав Романович Мелешкин
Лаборатория искрового плазменного спекания, Московский государственный технологический университет «Станкин»
Россия, Москва
Тел.: +7 (499) 972-95-85, E-mail: ya.meleshkin@stankin.ru.

Аннотация

В работе, согласно плану экспериментов для смесей, были установлены 10 различных составов образцов для их исследования. После их консолидации на установке искрового плазменного спекания при температуре 1700°C , давлении 80 МПа и времени выдержки 3 минуты, проводились измерения их относительной плотности и предела прочности на изгиб. Относительная плотность композитов была рассчитана как соотношение измеренной плотности спеченных образцов к рассчитанной теоретической плотности порошковых композиций. Полученные экспериментальные результаты спеченных образцов были обработаны с помощью программы Minitab 17, откуда были получены математические модели для каждого исследуемого свойства. Представленные модели являются адекватными в пределах проведенных исследований. На основании полученных математических моделей были построены контурные диаграммы в симплексе для наглядного представления предсказуемых моделями результатов. Приводятся диаграммы, в которых выделены области, соответствующие значениям относительной плотности $> 99\%$, а также предела прочности на изгиб > 500 МПа. В заключении работы приводится диаграмма, в которой выделена зона сопоставления двух найденных результатов, соответствующая сочетанию относительной плотности и предела прочности при изгибе спеченных смесей.

Ключевые слова: план эксперимента для смесей, керамика, искровое плазменное спекание, Al_2O_3 , TiC, TiB_2 , композиты.

Введение

В последние несколько десятилетий керамические материалы, такие как Al_2O_3 , TiC и TiB_2 , привлекают все больше внимания и находят все более широкое применение в качестве ключевых компонентов керамических инструментальных материалов благодаря своим превосходным свойствам, таким как высокая твердость, прочность, а также высокая износостойкость, жаростойкость и коррозионная стойкость [1]. Несмотря на это, применение этих керамик в виде однофазных материалов ограничено их низкой вязкостью разрушения и непостоянством механической прочности.

Некоторые исследования показали, что композиты, содержащие эти керамические материалы, могут обладать более высокой твердостью, прочностью на изгиб и вязкостью разрушения по сравнению с композитами из однофазного керамического компонента. Например, тройные композиционные материалы на основе Al_2O_3 –TiC– TiB_2 обычно производят методами СВС (самораспространяющегося высокотемпературного синтеза) [2,3], лазерного СВС [4], ГП (горячего прессования) [5-7] или ИПС (искрового плазменного спекания) [8]. Результаты этих работ свидетельствуют о том, что механические свойства этих тройных композитов превосходят свойства их

однофазных материалов и даже бинарных композитов на их основе $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--TiC}$ [9,10]; $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--TiB}_2$ [11, 12]; $\text{TiB}_2\text{--TiC}$ [13].

Композиты на основе $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--TiC--TiB}_2$ могут иметь самые разные характеристики в зависимости от того, какая фаза является основной составляющей. Высокое содержание оксида алюминия позволяет создать композиционный материал, пригодный для применения в области коррозии, тогда как композиты на основе TiC или TiB_2 могут использоваться для трибологических и электротехнических целей.

Определение механических свойств каждого состава в пределах тройной фазовой диаграммы необходимо для установления рационального выбора композиционного состава в зависимости от предполагаемого применения. Планирование экспериментов для смесей — это метод, который использует статистические концепции, применяемые к задачам о смеси, для нахождения связей между химическими компонентами в качестве факторов и свойствами смеси в качестве реакций, чтобы определить поведение каждого компонента в среде смеси [14]. Как только взаимосвязи установлены, что обычно делается с помощью математических моделей, их можно использовать для описания, прогнозирования или объяснения результатов, а также для оптимизации композиций [15].

Согласно плану экспериментов для смесей, для получения линейной математической модели тройной системы необходимы всего три экспериментальные точки. Добавив еще три экспериментальные точки, можно установить полином второго порядка, а уменьшенную кубическую модель можно рассчитать еще с одной экспериментальной точкой [15]. Это показывает, что планирование экспериментов со смесью является хорошим инструментом для установления взаимосвязей между факторами и реакциями с использованием минимального количества испытаний в среде смеси и может применяться в исследованиях стекла и керамики [16,17].

Целью этой работы является создание математических моделей, которые могли бы прогнозировать относительную плотность и прочность на изгиб консолидированных композитов $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--TiC--TiB}_2$ искровым плазменным спеканием, а затем с помощью установленных моделей разработать контурные графики в тройной диаграмме системы.

Методы

В данном исследовании были использованы три вида керамических порошков: Al_2O_3 ($d_{50} = 0,2$ мкм, чистота 99,9%), TiB_2 ($d_{50} = 0,9$ мкм, чистота 99,9%) и TiC ($d_{50} = 0,5$ мкм, чистота 99,5%) производства компании ООО «Плазмотерм», Москва, Россия.

Решетчатый план Шеффе {3,2} с центроидом, дополненный внутренними точками, был создан в Minitab 17, чтобы определить десять смесей, которые должны быть исследованы в этой работе. В данной конструкции

выбрано 10 составов смеси, 6 из которых считаются начальными (смеси № 1-6, таблица 1) и образуют симплекс-решетку. Добавление центральной точки (смесь №7, таблица 1) позволило сформировать центроидную симплекс-решетку, а включение еще трех точек (смеси № 8-10, таблица 1) приводит к получению расширенной центроидной симплекс-решетки {3,2}. Точки на тройной фазовой диаграмме $Al_2O_3-TiC-TiB_2$ показывают координаты смесей и указывают долю каждого компонента в молярных %.

Для каждой смеси исходные порошки измельчали в шаровой мельнице и смешивали в полиэтиленовой банке в течение 36 часов с использованием шариков Al_2O_3 ($\varnothing 3$ мм) и изопропанола. Массовые соотношения порошка к шарикам и порошка к изопропанолу составляли 1:3 и 1:1, соответственно. Полученные влажные смеси сушили в вакууме в течение 12 часов при температуре $80^\circ C$. Затем полученные порошки измельчали в агатовой ступке и после просеивали.

Все порошковые смеси были спечены на установке искрового плазменного спекания H-HP D 25 SD фирмы FCT Systeme GmbH (Рауэнштайн, Германия) в виде дисков диаметром 20 мм и высотой 6 мм. Процесс спекания начинался с приложением давления 43 МПа, которое поддерживалось от комнатной температуры до $300^\circ C$. После этого давление и температура непрерывно росли до 80 МПа и $1600^\circ C$, соответственно, и при этом скорость нагрева составляла $100^\circ C/мин$. После достижения $1600^\circ C$ скорость нагрева снижали до $25^\circ C/мин$ для достижения температуры спекания $1700^\circ C$, которую поддерживали в течение 3 минут. По окончании нагрева образцы охлаждались естественным путем в камере спекания. Каждую смесь спекали трижды и проводили измерения каждой из них для статистического анализа с целью расчета коэффициентов уравнения регрессии для статистически значимой модели.

Результаты

Согласно плану экспериментов для смесей 10 различных составов были выбраны для исследования. Подробности составов приведены в таблице 1, в которой представлены доли каждого из компонентов в молярных %. Кроме того, в этой таблице представлены расчетные теоретические плотности для каждой смеси, а также измеренные относительные плотности спекленных композитов.

Таблица 1. Относительные плотности спеченных композитов

смесь	Al ₂ O ₃	TiC	TiB ₂	ρ _{теор.}	Повторение		
					1	2	3
№	[mol %]			[g/cm ³]	ρ _{отн.} , [%]		
1	100,00	0,00	0,00	3,950	97,53	96,69	98,36
2	50,00	50,00	0,00	4,241	97,32	97,42	96,11
3	0,00	100,00	0,00	4,850	94,52	93,52	93,79
4	0,00	50,00	50,00	4,568	99,47	99,87	99,96
5	0,00	0,00	100,00	4,350	99,35	98,20	98,70
6	50,00	0,00	50,00	4,103	99,64	98,44	99,78
7	33,33	33,33	33,33	4,334	98,89	97,95	98,31
Тестовые точки							
8	66,67	16,67	16,67	4,109	98,67	98,32	97,63
9	16,67	66,67	16,67	4,498	98,86	99,61	99,96
10	16,67	16,67	66,67	4,285	98,54	99,82	98,48

*: ρ_{теор.} – рассчитанная теоретическая плотность; ρ_{отн.} – относительная плотность.

Теоретические плотности рассчитывали по правилу смесей, принимая плотности 3,94 г/см³ для Al₂O₃, 4,85 г/см³ для TiC и 4,35 г/см³ для TiB₂, которые измерялись гелиевым пикнометром AccuPyc II 1340 (Micrometrics, Norcross, Джорджия, США). Кроме того, для измерения плотности спеченных композитов в дистиллированной воде был использован метод Архимеда. Для каждой смеси относительную плотность рассчитывали как отношение ее измеренной плотности к рассчитанной теоретической плотности.

В таблице 2 представлены результаты измерения предела прочности при изгибе спеченных образцов.

Таблица 2. Предел прочности при изгибе

смесь	Al ₂ O ₃	TiC	TiB ₂	Повторение		
				1	2	3
№	[mol %]			σ _f , МПа		
1	100,00	0,00	0,00	259,01	272,2	309,11
2	50,00	50,00	0,00	460,05	507,42	409,23
3	0,00	100,00	0,00	246,71	227,91	298,23
4	0,00	50,00	50,00	532,86	561,88	639,03
5	0,00	0,00	100,00	510,15	650,72	496,86
6	50,00	0,00	50,00	399,75	447,12	410,28
7	33,33	33,33	33,33	374,37	336,49	423,06
Тестовые точки						
8	66,67	16,67	16,67	351,83	413,64	474,68
9	16,67	66,67	16,67	499,69	535,16	441,13
10	16,67	16,67	66,67	601,10	670,64	637,39

*: σ_f – предел прочности на изгиб.

Предел прочности на изгиб определяли в соответствии со стандартом ASTM C1161-13 [(14)] при скорости смещения 0,5 мм/мин на универсальной испытательной машине ElectroPuls E10000 (Instron, Хай-Уиком, Великобритания) путем испытаний на трехточечный изгиб с использованием стержней с размерами 3 мм×4 мм×40 мм и пролетом 30 мм. Перед испытанием стержни были отшлифованы и отполированы, а две кромки на растянутой поверхности были скошены под углом 45°, чтобы исключить разрушение, инициированное кромкой образца. Для каждого состава испытывали по 3 образца и рассчитывали среднее значение результатов испытаний.

Обсуждение

Обработка экспериментальных данных в программе Minitab 17 показала, что адекватной моделью для относительной плотности спеченных образцов (Коэффициент детерминации R^2 больше 75% с уровнем статистической значимости $p = 0.05$) является квадратный полином, приведенный в уравнение (1):

$$Y = 97,490 X_1 + 94,362 X_2 + 98,204 X_3 + 4,62 X_1X_2 + 2,86 X_1X_3 + 15,41 X_2X_3, \quad (1)$$

где X_1 , X_2 и X_3 – кодированные значения для Al_2O_3 , TiC и TiB_2 , соответственно, рассчитываемые как их молярные % из таблицы 1, деленные на 100 ($X_1 = Al_2O_3 \text{ mol \%} / 100$; $X_2 = TiC \text{ mol \%} / 100$; $X_3 = TiB_2 \text{ mol \%} / 100$).

Подобным образом, обработка экспериментальных данных показала, что адекватной моделью (R^2 больше 75% с уровнем статистической значимости $p = 0.05$) для описания предела прочности на изгиб является специальная кубическая модель:

$$Y = 278,2 X_1 + 264,5 X_2 + 575,3 X_3 + 764 X_1X_2 + 52 X_1X_3 + 752X_2X_3 - 2366 X_1X_2X_3, \quad (2)$$

где X_1 , X_2 и X_3 – кодированные значения для Al_2O_3 , TiC и TiB_2 , соответственно, рассчитываемые как их молярные % из таблицы 1, деленные на 100 ($X_1 = Al_2O_3 \text{ mol \%} / 100$; $X_2 = TiC \text{ mol \%} / 100$; $X_3 = TiB_2 \text{ mol \%} / 100$).

На основании полученных уравнений (1) и (2) были построены контурные диаграммы в симплексе для наглядного представления предсказуемых результатов по относительной плотности и пределу прочности на изгиб спеченных образцов (рис. 1).

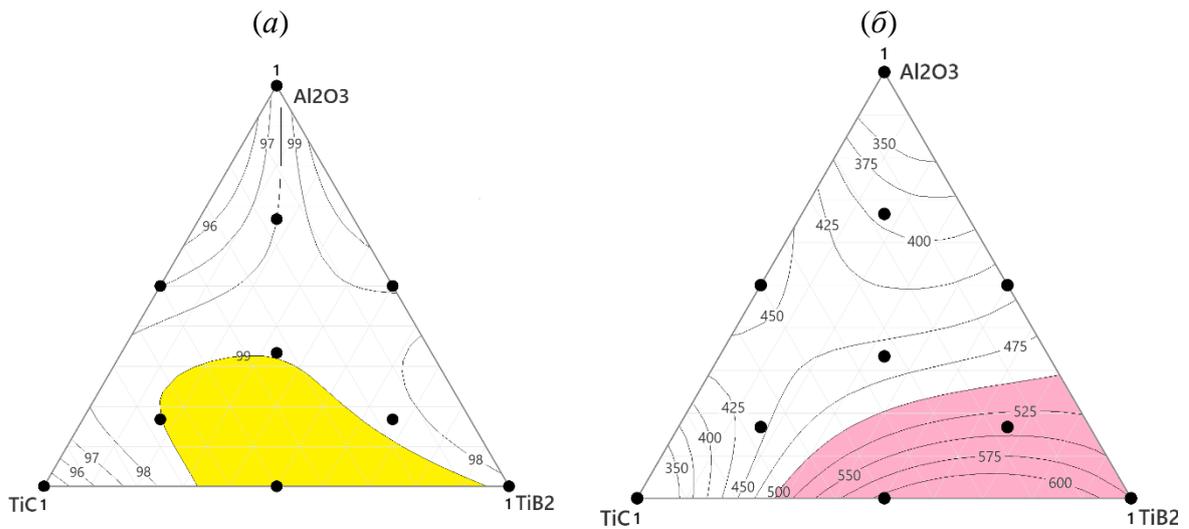


Рис. 1. – Контурные диаграммы в симплексе спеченных образцов системы Al_2O_3 – TiC – TiB_2 : (а) относительная плотность; (б) предел прочности при изгибе.

На рис. 1 представлены две контурные диаграммы, полученные на основе математических моделей, а именно: рис. 1, а, показывающий относительную плотность больше 99% (желтая зона), и рис. 1, б, показывающий предел прочности больше 550 МПа.

Из рис. 1, а заметно, что прогнозируемая зона с относительной плотностью больше 99% находится в области, которая находится внутри точек 4-5-10-7-9-4. С другой стороны, зона, показывающая предел прочности больше 550 Мпа, обхватывает внутри себя точки 4-5-10. При этом, максимальное значение находится в интервале между точками 4-5.

При сопоставлении рис. 1, а и рис. 1, б, можно получить выделенную область (рис. 2), соответствующую сочетанию относительной плотности > 99% и пределу прочности при изгибе спеченных смесей > 550 МПа образцов, спеченных при температуре 1700°C, давлении 80 МПа и времени выдержки 3 минуты.

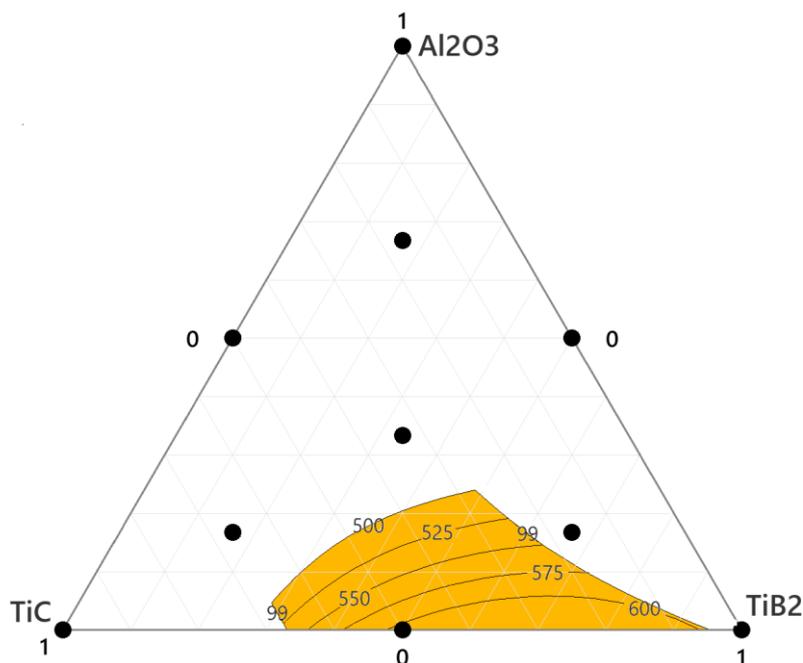


Рис. 2. – Область симплекса, обладающая следующими физико-механическими свойствами: относительной плотностью спеченных изделий > 99%, пределом прочности на изгиб > 500 МПа.

Полученные результаты показывают, что применение плана экспериментов для смесей с целью прогнозирования физико-механических свойств керамических композиционных материалов является простым и эффективным способом так как, потребуется исследовать только 10 различных составов для получения адекватных моделей, описывающих поведения относительной плотности и предела прочности на изгиб спеченных изделий.

Можно сделать вывод, что данный способ с большой вероятностью подходит и для прогнозирования других свойств композиционных материалов, которые связаны с содержанием компонентов.

Заключение

Согласно плану экспериментов для смесей, были установлены 10 различных состава образцов для исследования. После спекания при температуре 1700°C, давлении 80 МПа и времени выдержки 3 минут проводилось измерение их относительной плотности и предела прочности на изгиб. Относительная плотность композитов была рассчитана как соотношение объемной плотности к измеренной плотности порошковых композиций.

Полученные экспериментальные результаты спеченных образцов были обработаны с помощью программы Minitab 17 и получены математические модели для каждого исследуемого свойства.

Для описания относительной плотности был получен квадратный полином, а для описания предела прочности на изгиб была получена специальная кубическая модель. Представленные модели являются адекватными с уровнем статистической значимости $p = 0.05$ в пределах проведенных исследований. Коэффициенты детерминации (R^2) полученных моделей больше 75%.

На основании полученных математических моделей были построены контурные диаграммы в симплексе для наглядного представления предсказуемых моделями результатов. Приводятся диаграммы, в которых выделены области, соответствующие значениям относительной плотности $> 99\%$, а также предела прочности на изгиб > 500 МПа.

В заключении работы приводится диаграмма, в которой выделена зона сопоставления двух найденных результатов и которая соответствует сочетанию относительной плотности и предела прочности при изгибе спеченных смесей при температуре 1700°C , давлении 80 МПа и времени выдержки 3 минуты.

На основании полученных результатов можно сделать вывод, что применение плана экспериментов для смесей с целью прогнозирования физико-механических свойств керамических композиционных материалов является простым и эффективным способом, и он с большой вероятностью подходит и для прогнозирования других свойств, которые связаны с количественным содержанием компонентов.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда No 23-19-00413, <https://rscf.ru/project/23-19-00413/>.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1] Grigoriev, S.N., Pristinский, Y., Soe, T.N., Malakhinsky, A., Mosyanov, M., Podrabinnik, P., Smirnov, A., Solís Pinargote, N.W. Processing and Characterization of Spark Plasma Sintered SiC-TiB₂-TiC Powders. *Materials*, 2022, 15, 1946.
- [2] Столин А.М., Бажин П.М., Хайрулина Р.В. Использование процесса СВЧ-экструзии для получения композитной нанокерамики. *Перспективные материалы*, 2012, №2, С. 77-82.
- [3] Zhukov, I.A., Kozulin A.A., Khrustalyov, A.P., Matveev, A.E., Platov, V.V., Vorozhtsov, A.B., Zhukova, T.V., Promakhov, V.V. The Impact of Particle Reinforcement with Al₂O₃, TiB₂, and TiC and Severe Plastic Deformation Treatment on the Combination of Strength and Electrical Conductivity of Pure Aluminum. *Metals*, 2019, 9, 65.

- [4] Sahu, J. K., Sahoo, C. K., Masanta, M. In-Situ TiB₂-TiC-Al₂O₃ Composite Coating on Aluminum by Laser Surface Modification. *Materials and Manufacturing Processes*, 2015, 30(6), 736–742.
- [5] Zou, B., Huang, C., Ji, W., Li, S. Effects of Al₂O₃ and NbC additives on the microstructure and mechanical properties of TiB₂-TiC composite ceramic cutting tool materials. *Ceramics International*, 2014, 40(2), 3667–3677.
- [6] Chen, Z., Ji, L., Guo, N., Xu, C., Zhang, S. Crack healing and strength recovery of Al₂O₃/TiC/TiB₂ ceramic tool materials. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 2020, 87, 105167.
- [7] Cui, H., Chen, Z., Xiao, G., Ji, L., Yi, M., Zhang, J., Zhou, T., Xu, C. Mechanical Properties and Microstructures of Al₂O₃/TiC/TiB₂ Ceramic Tool Material. *Crystals* 2021, 11, 637.
- [8] Wang, D., Bai, Y., Qiu, B., Yu, H., Li, Z. Design of spark plasma sintering parameters and preparation of Al₂O₃/TiB₂/TiC micro-nano composite ceramic tool material. *International Journal of Applied Ceramic Technology*.
- [9] Cui, X., Li, Y., Guo, J., Guo, Q. Fabrication, transport behaviors and green interrupted cutting performance of bio-inspired microstructure on Al₂O₃/TiC composite ceramic surface. *Journal of Manufacturing Processes*, 2022, Vol. 75, pp. 203-218.
- [10] Zhukov, I.A., Ziatdinov, M.K., Vorozhtsov, A.B., Zhukov, A.S., Vorozhtsov, S.A., Promakhov, V.V. Self-Propagating High-Temperature Synthesis of Al and Ti Borides. *Russ. Phys. J.* 2016, 59, 1324–1326.
- [11] Aydin, H., Elmus, B. Fabrication and characterization of Al₂O₃-TiB₂ nanocomposite powder by mechanochemical processing. *Journal of the Australian Ceramic Society*, 2021, Vol. 57, pp. 731–741.
- [12] Чижииков А.П, Константинов А.С. Получение керамических пластин на основе Al₂O₃-TiB₂ методом свободного свс-сжатия. *Новые Огнеупоры*, 2021, №2, стр. 35-39.
- [13] Matsuda, T. Synthesis and sintering of TiC-TiB₂ composite powders. *Materials Today Communications*, 2020 25, 101457.
- [14] Solvason, C., Chemmangattuvalappil, N.G., Eljack, F.T., Eden, M.R. Efficient Visual Mixture Design of Experiments using Property Clustering Technique. *Industrial Engineering Chemical Research*, 2009, 48, pp. 2245-2256.
- [15] Cornell, J. A. *A Primer on Experiments with Mixtures*. Wiley Series in Probability and Statistics, 2011.
- [16] Coronado, M., Segadaes, A. M., Andrés, A. Using mixture design of experiments to assess the environmental impact of clay-based structural ceramics containing foundry wastes. *Journal of Hazardous Materials*, 2015, 299, 529–539.
- [17] ASTM C1161-13: Standard Test Method for Flexural Strength of Advanced Ceramics at Ambient Temperature. ASTM International: West Conshohocken, PA, USA, 2013.

N.W. Solis Pinargote, K.V. Kuznetsova, A.Yu. Kurmysheva,
A. Smirnov, Y.R. Meleshkin

USE OF DESIGN OF MIXTURE EXPERIMENTS TO PREDICT THE PHYSICAL AND MECHANICAL PROPERTIES OF COMPOSITE MA- TERIALS BASED ON AL₂O₃-TiB₂-TiC

Laboratory of Electric Current Assisted Sintering Technologies, Moscow State
University of Technology “STANKIN”

Abstract

In this work, according to the design of experiments for mixtures, 10 different compositions were established for their study. After their consolidation in a Spark Plasma Sintering machine at 1700°C, 80 MPa, and dwell of 3 minutes, their relative density and bending strength were measured. The relative density of the composites was calculated as the ratio of the measured density to the calculated theoretical density for each powder compositions. The obtained experimental results were processed using the Minitab 17 program and mathematical models were obtained for each property under study. The calculated models are adequate within the limits of the conducted studies. These mathematical models were used to draw contour diagrams in a ternary simplex to visually the predicted by the models results. The contour diagrams highlight areas corresponding to values of relative density > 99%, as well as flexural strength > 500 MPa. At the conclusion of the work, a contour diagram is provided, in which an area that corresponds to the combination of relative density and flexural strength of sintered mixtures is highlighted.

Key words: experimental design for mixtures, ceramics, spark plasma sintering, Al₂O₃, TiC, TiB₂, composites.

REFERENCES

- [1] Grigoriev, S.N., Pristinский, Y., Soe, T.N., Malakhinsky, A., Mosyanov, M., Podrabinnik, P., Smirnov, A., Solís Pinargote, N.W. Processing and Characterization of Spark Plasma Sintered SiC-TiB₂-TiC Powders. *Materials*, 2022, 15, 1946.
- [2] Столин А.М., Бажин П.М., Хайрулина Р.В. Использование процесса СВЧ-экструзии для получения композитной нанокерамики. *Перспективные материалы*, 2012, №2, С. 77-82.
- [3] Zhukov, I.A., Kozulin A.A., Khrustalyov, A.P., Matveev, A.E., Platov, V.V., Vorozhtsov, A.B., Zhukova, T.V., Promakhov, V.V. The Impact of Particle Reinforcement with Al₂O₃, TiB₂, and TiC and Severe Plastic Deformation

- Treatment on the Combination of Strength and Electrical Conductivity of Pure Aluminum. *Metals*, 2019, 9, 65.
- [4] Sahu, J. K., Sahoo, C. K., Masanta, M. In-Situ TiB₂-TiC-Al₂O₃ Composite Coating on Aluminum by Laser Surface Modification. *Materials and Manufacturing Processes*, 2015, 30(6), 736-742.
- [5] Zou, B., Huang, C., Ji, W., Li, S. Effects of Al₂O₃ and NbC additives on the microstructure and mechanical properties of TiB₂-TiC composite ceramic cutting tool materials. *Ceramics International*, 2014, 40(2), 3667-3677.
- [6] Chen, Z., Ji, L., Guo, N., Xu, C., Zhang, S. Crack healing and strength recovery of Al₂O₃/TiC/TiB₂ ceramic tool materials. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 2020, 87, 105167.
- [7] Cui, H., Chen, Z., Xiao, G., Ji, L., Yi, M., Zhang, J., Zhou, T., Xu, C. Mechanical Properties and Microstructures of Al₂O₃/TiC/TiB₂ Ceramic Tool Material. *Crystals* 2021, 11, 637.
- [8] Wang, D., Bai, Y., Qiu, B., Yu, H., Li, Z. Design of spark plasma sintering parameters and preparation of Al₂O₃/TiB₂/TiC micro-nano composite ceramic tool material. *International Journal of Applied Ceramic Technology*.
- [9] Cui, X., Li, Y., Guo, J., Guo, Q. Fabrication, transport behaviors and green interrupted cutting performance of bio-inspired microstructure on Al₂O₃/TiC composite ceramic surface. *Journal of Manufacturing Processes*, 2022, Vol. 75, pp. 203-218.
- [10] Zhukov, I.A., Ziatdinov, M.K., Vorozhtsov, A.B., Zhukov, A.S., Vorozhtsov, S.A., Promakhov, V.V. Self-Propagating High-Temperature Synthesis of Al and Ti Borides. *Russ. Phys. J.* 2016, 59, 1324-1326.
- [11] Aydin, H., Elmus, B. Fabrication and characterization of Al₂O₃-TiB₂ nanocomposite powder by mechanochemical processing. *Journal of the Australian Ceramic Society*, 2021, Vol. 57, pp. 731-741.
- [12] Чижииков А.П, Константинов А.С. Получение керамических пластин на основе Al₂O₃-TiB₂ методом свободного свс-сжатия. *Новые Огнеупоры*, 2021, №2, стр. 35-39.
- [13] Matsuda, T. Synthesis and sintering of TiC-TiB₂ composite powders. *Materials Today Communications*, 2020 25, 101457.
- [14] Solvason, C., Chemmangattuvalappil, N.G., Eljack, F.T., Eden, M.R. Efficient Visual Mixture Design of Experiments using Property Clustering Technique. *Industrial Engineering Chemical Research*, 2009, 48, pp. 2245-2256.
- [15] Cornell, J. A. *A Primer on Experiments with Mixtures*. Wiley Series in Probability and Statistics, 2011.
- [16] Coronado, M., Segadaes, A. M., Andrés, A. Using mixture design of experiments to assess the environmental impact of clay-based structural ceramics containing foundry wastes. *Journal of Hazardous Materials*, 2015, 299, 529-539.

- [17] ASTM C1161-13: Standard Test Method for Flexural Strength of Advanced Ceramics at Ambient Temperature. ASTM International: West Conshohocken, PA, USA, 2013.