

**ИССЛЕДОВАНИЕ КОНТАКТНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ
ДИБОРИДА ТИТАНА-ХРОМА СО СПЛАВАМИ Ni—Cr**

Исследовано контактное взаимодействие диборида титана-хрома со сплавами на основе никеля. Установлено, что небольшие добавки хрома способствуют растеканию никеля по поверхности диборида титана-хрома, поскольку хром является поверхностно-активным элементом и способствует снижению поверхностного натяжения расплава Ni—Cr. Рассчитаны энергетические параметры смачивания и показано, что в данных системах образуются контактные углы в пределах 0—20°. Изучена микроструктура зоны взаимодействия диборида титана-хрома со сплавами Ni—Cr и установлено, что в результате взаимодействия не образуются новые химические соединения, а зона контакта характеризуется четкой границей между металлическим сплавом Ni—Cr и тугоплавкой составляющей TiCrB₂. Определены оптимальные составы металлических связей для композиционных материалов на основе TiCrB₂.

Введение

Украина является одним из лидеров в мире по добыче титанового сырья. В стране сосредоточено 20% мировых запасов ильменита и рутила. Авиационная промышленность является основным потребителем титана и его сплавов благодаря его малой плотности, высокой прочности и коррозионной стойкости. Для самолетов из титановых сплавов изготавливают ответственные высоконагруженные узлы и агрегаты, такие как стойки шасси, силовые элементы механизации крыла, гидроцилиндры, лопатки газотурбинных двигателей и др. Все эти детали подвергаются изнашиванию, поэтому для увеличения их ресурса и восстановления является целесообразным нанесение износостойких покрытий.

В качестве износостойких предложено использовать электроискровые покрытия из композиционного материала на основе диборида титана-хрома TiCrB₂. Этот материал обладает высокими физико-механическими и эксплуатационными свойствами: твердостью, абразивной способностью, износо-, жаро- и коррозионной стойкостью [1]. Основным компонентом для производства диборида титана-хрома является диоксид титана (рутил). Благодаря близости химических составов диборида титана-хрома и подложки (титановых сплавов) применение данного материала снижает градиент концентраций на границе покрытие—подложка и уменьшает интенсивность диффузионных процессов в сравнении с другими материалами.

Однако применение TiCrB₂ ограничено из-за его хрупкости. Поэтому целесообразно использовать данный материал в качестве основы композиционного материала, где пластической составляющей является металлическая связка. Ранее исследовалось взаимодействие диборида титана-

* А. П. Уманский — доктор технических наук, ведущий научный сотрудник, Институт проблем материаловедения НАН Украины; Е. П. Пугачевская — ассистент, там же; В. П. Коновал — кандидат технических наук, научный сотрудник, там же.

хрома с медно-никелевыми сплавами [2, 3], с никель-молибденовой связкой [4—6], с феррохромовыми сплавами [7, 8]. При взаимодействии диборида титана-хрома с медно-никелевыми сплавами образуются такие новые соединения, как бориды никеля, что может привести к охрупчиванию металлической связки. Применение никель-молибденовой связки нецелесообразно из-за очень высокой стоимости и отсутствия собственных ресурсов молибдена на Украине. Что касается композиционных материалов на основе диборида титана-хрома с феррохромовыми сплавами, то они нашли более широкое применение в качестве покрытий, наносимых на стали. Это обусловлено близостью химических составов покрытия и подложки, что позволяет получить более хорошие адгезионные и физико-механические свойства этих покрытий в сравнении с покрытиями, наносимыми на титан.

Металлическая связка в композиционных материалах на основе тугоплавких соединений должна удовлетворять следующим требованиям.

1. В системе тугоплавкое соединение—металлическая связка в процессе межфазного взаимодействия должны образовываться контактные углы смачивания $\theta \ll 90^\circ$, в оптимальных случаях близкие к нулевым.

2. Между тугоплавкой составляющей и металлической связкой должно отсутствовать активное взаимодействие, приводящее к образованию новых химических соединений. Оптимальным для композиционных материалов после взаимодействия тугоплавкой и металлической фаз является образование взаимных ограниченных твердых растворов.

Результаты исследований и их обсуждение

Для выбора металлической связки композиционного материала на основе диборида титана-хрома в данной работе исследовали контактное взаимодействие диборида титана-хрома со сплавами на основе никеля. Никель обладает высокой пластичностью и способствует снижению хрупкости диборида титана-хрома. Выбор никеля в качестве основы для металлической связки обусловлен тем, что никель и титан имеют очень близкие по величине коэффициенты термического расширения [9]. Как известно, этот параметр имеет большое значение: от него напрямую зависит качество получаемых покрытий, структурная приспособляемость компонентов данного покрытия.

Образцы TiCrB_2 для эксперимента получали следующим образом. Высокопрочный графит МПГ-1 прессовали при температурах 2000—2200 °С под давлением 60 МПа. Пористость полученных образцов не превышала 2%. Сплавы системы Ni—Cr получали в вакуумной печи СШВЛ при температурах 1550—1570 °С. Затем их отжигали и подвергали химическому и рентгеноструктурному анализам. Содержание хрома в сплаве варьировалось в концентрационном диапазоне 5—30% (мас.).

Исследование контактного взаимодействия диборида титана-хрома со сплавами на основе никеля проводили методом лежащей капли [10]. Эксперимент повторяли 3—5 раз. При смачивании диборида титана-хрома никелем краевой угол смачивания составлял 40°. Растекание никеля происходила в вакууме при $T = 1450$ °С в течение 30 мин [11]. Также

образовывалась многофазная зона взаимодействия: борид никеля, легированный хромом (3—5%), сложный борид Cr_2NiB_4 , твердый раствор никеля в двойном бориде [12]. Эти бориды будут существенно охрупчивать металлическую связку. Таким образом, чистый никель не может быть использован в качестве металлической связки, поскольку он не удовлетворяет двум основным требованиям, выдвигаемым к металлическим связкам композиционных материалов. Необходимо введение второго компонента, который бы препятствовал возникновению новых химических соединений и способствовал растеканию никеля.

В качестве такого компонента был предложен хром, так как он является поверхностно-активным элементом и способствует уменьшению вектора поверхностного натяжения $\sigma_{\text{жг}}$. Никель — очень активный химический элемент, он приводит к образованию новых химических соединений.

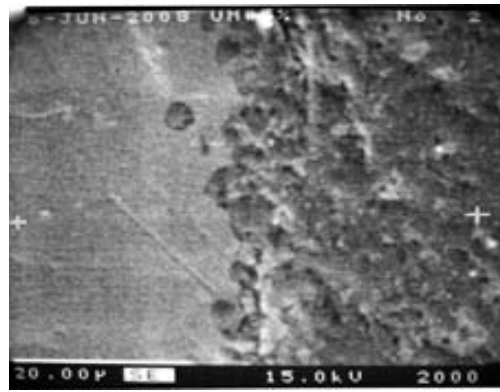
Методом лежащей капли в водороде или аргоне с погрешностью $\pm 2\%$ установлено, что введение до 40% (мас.) хрома монотонно снижает поверхностное натяжение сплава Ni—Cr при 1550 °C [13] (табл. 1). Небольшие добавки хрома (5%) приводят к уменьшению контактного угла до 20°. Растекание происходит в течение 4 мин, далее состояние системы стабилизируется и дальнейших изменений не наблюдается. На электронном микроскопе Camebax SX-50 проведено исследование зоны взаимодействия TiCrB_2 —(Ni—5% Cr) (рис. 1). Она характеризуется четкой границей между металлическим сплавом Ni—Cr и тугоплавкой составляющей TiCrB_2 . В результате смачивания не происходит перераспределения элементов и образования новых химических соединений, о чем свидетельствуют данные МРСА. Наблюдается незначительное (~1%) растворение титана в сплаве Ni—Cr и небольшой “всплеск” хрома, что можно объяснить стремлением системы к равновесию.

Концентрация хрома 10% способствует уменьшению контактного угла смачивания до 12°. При этом отмечается плавное снижение контактного угла на первой минуте до 30°, на второй минуте — до 25°, на третьей — до 20°, а с четвертой минуты устанавливается постоянный угол, равный 12°.

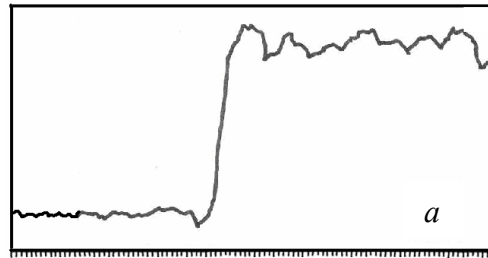
Т а б л и ц а 1. Поверхностное натяжение сплава Ni—Cr в зависимости от концентрации хрома

Table 1. Dependence of surface tension of Ni—Cr alloy from chromium concentration

C_{Cr} , % (мас.)	$\sigma_{\text{Ni—Cr}}$, мН/м ($\sigma_{\text{Ni}} = 1700$ мН/м)
10	1625
20	1529
30	1465
40	1452

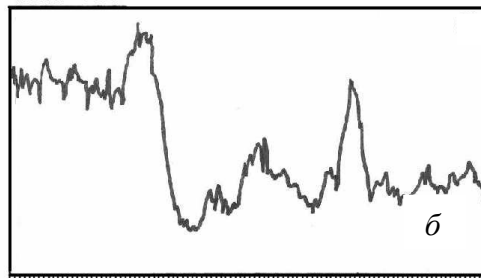


Scala = 200



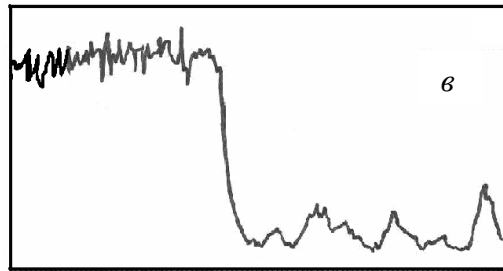
Length = 52.62 microns Step = 0.26 microns

Scala = 200



Length = 52.62 microns Step = 0.26 microns

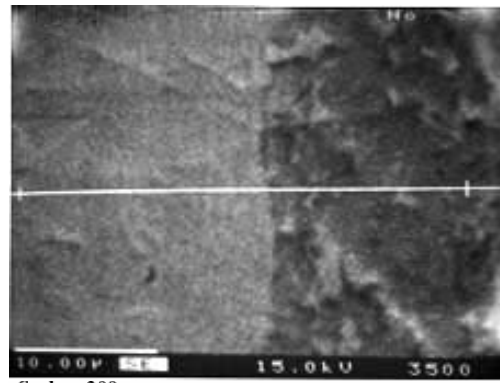
Scala = 200



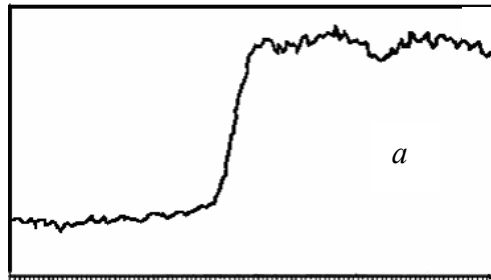
Length = 52.62 microns Step = 0.26 microns

Рис. 1. Микроструктура зоны взаимодействия TiCrB_2 —(Ni—5% Cr) и распределение в ней титана (a), хрома (б), никеля (c)

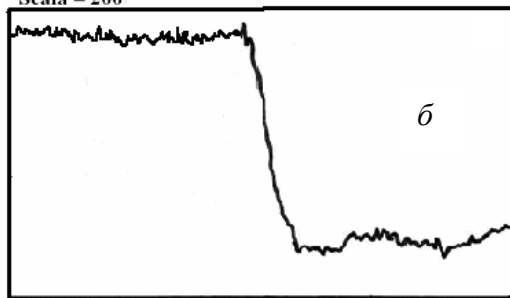
Fig. 1. Microstructure of interaction zone TiCrB_2 —(Ni—5% Cr) and distribution titanium (a), chromium (б), nickel (c)



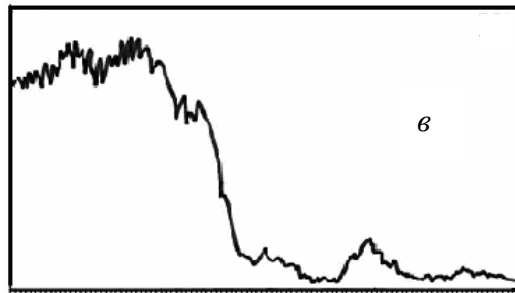
Scala = 200



Length = 30,21 microns Step = 0,15 microns
Scala = 200



Length = 30,21 microns Step = 0,15 microns
Scala = 200



Length = 30,21 microns Step = 0,15 microns

Рис. 2. Микроструктура зоны взаимодействия TiCrB_2 —(Ni—15% Cr) и распределение в ней титана (а), хрома (б), никеля (в)

Fig. 2. Microstructure of interaction zone TiCrB_2 —(Ni—15% Cr) and distribution in it titanium (a), chromium (b), nickel (v)

Т а б л и ц а 2. Энергетические параметры смачивания диборида титана-хрома сплавами Ni—Cr (вакуум — 1,33 МПа, $T = 1550\text{ }^{\circ}\text{C}$)

Table 2. Energetic parameters of wetting of double titanium-chromium deboride by Ni—Cr alloys (vacuum — 1,33 MPa, $T = 1550\text{ }^{\circ}\text{C}$)

Расплав, % (мас.)	Время контактирования, мин	Контакт- ный угол, град	Поверхностное натяжение расплава [13], мДж/м ²	Работа адгезии, мДж/м ²
Ni—5Cr	5	20	1664	3228
Ni—10Cr	4	12	1625	3214
Ni—15Cr	3	0	1529	3058
Ni—20Cr	4	7	1465	2919
Ni—30Cr	5	15	1452	2855

Зона взаимодействия TiCrB_2 —(Ni—15% Cr) также характеризуется четкой границей между сплавом Ni—Cr и тугоплавкой составляющей TiCrB_2 (рис. 2). Добавка 15% (мас.) Cr в металлический сплав Ni—Cr способствует снижению поверхностного натяжения расплава (табл. 2) и приводит к образованию нулевых углов смачивания (рис. 3). Данный процесс характеризуется резким уменьшением контактного угла на первой минуте до 10° , далее происходит его плавное снижение и на пятой минуте образуется нулевой контактный угол. В результате смачивания металлический сплав сохраняет свою структуру с незначительными добавками титана (в пределах 1% (мас.)).

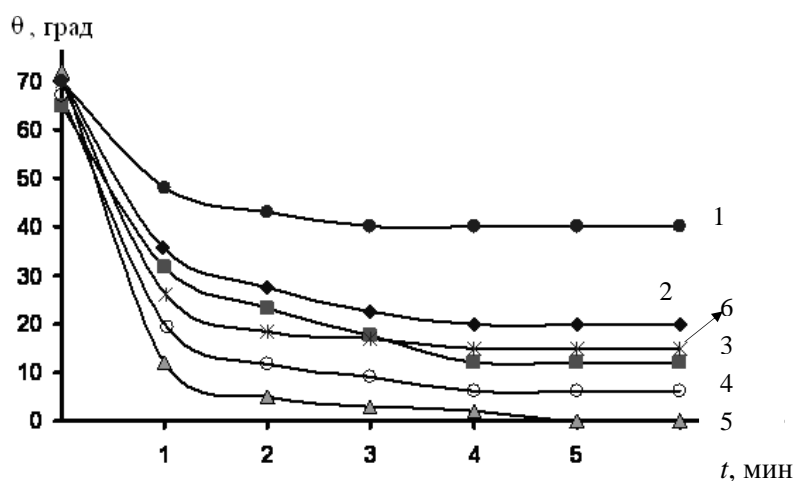


Рис. 3. Кинетика смачивания TiCrB_2 сплавами на основе никеля с добавками (% (мас.)) хрома: 1 — чистый никель; 2 — 5; 3 — 10; 4 — 15; 5 — 20; 6 — 30

Fig. 3. Kinetics of wetting of TiCrB_2 by alloys on the base of nickel with (% (mas.)) chromium additives: 1 — pure nickel; 2 — 5; 3 — 10; 4 — 15; 5 — 20; 6 — 30

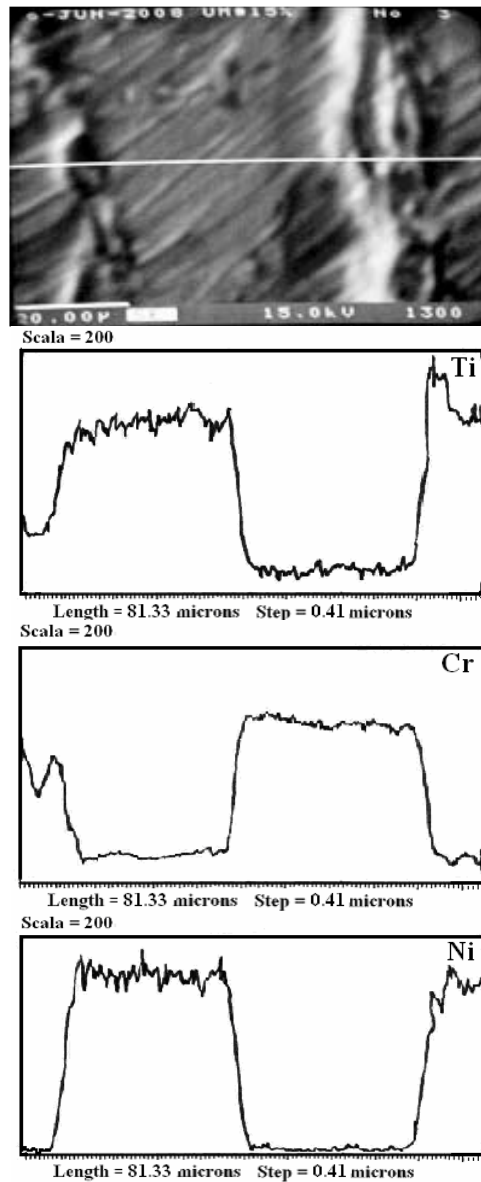


Рис. 4. Микроструктура зоны взаимодействия TiCrB_2 —(Ni—30% Cr) и распределение в ней титана, хрома, никеля

Fig. 4. Microstructure of interaction zone TiCrB_2 —(Ni—30% Cr) and distribution in titanium, chromium, nickel

После введения 20—30% (мас.) хрома наблюдается увеличение контактного угла смачивания. Это обусловлено тем, что при смачивании TiCrB_2 сплавом Ni—30% Cr происходит перераспределение элементов с образованием интерметаллидов типа TiNi_3 , TiNi , Ti_2Ni . Таким образом, интерметаллиды препятствуют растеканию металлического расплава, что приводит к установлению контактного угла смачивания 15° (рис. 4).

Выводы

При содержании 5—10% (мас.) хрома в сплаве Ni—Cr контактные углы смачивания составляют 12—20°. При этом не происходит перераспределения элементов и образования новых химических соединений. Добавка ~15% Cr в металлический сплав Ni—Cr приводит к образованию нулевых углов смачивания. Добавление 20—30% хрома обеспечивает увеличение контактного угла смачивания. При этом происходит перераспределение элементов с образованием интерметаллидов типа TiNi₃, TiNi, Ti₂Ni.

Сплав Ni—15% Cr является перспективным в качестве металлической связки для композиционных материалов на основе TiCrB₂.

РЕЗЮМЕ. Досліджено контактну взаємодію дибориду титану-хрому зі сплавами на основі нікелю. Встановлено, що невеликі добавки хрому сприяють розтіканню нікелю по поверхні дибориду титану-хрому, оскільки хром є поверхнево-активним елементом та сприяє зниженню поверхневого натягу розплаву Ni—Cr. Розраховано енергетичні параметри змочування та показано, що в даних системах утворюються контактні кути в межах 0—20°. Вивчено мікроструктуру зони взаємодії дибориду титану-хрому зі сплавами Ni—Cr та встановлено, що в результаті взаємодії не утворюються нові хімічні сполуки, а зона контакту характеризується чіткою границею між металевим сплавом Ni—Cr та тугоплавкою складовою TiCrB₂. Визначено оптимальні склади металевих зв'язок для композиційних матеріалів на основі TiCrB₂.

1. Самсонов Г. В., Марковский Л. Я., Жигач А. Ф., Валяшко М. Г. Бор, его соединения и сплавы. — К.: Изд-во АН УССР, 1960. — 590 с.
2. Евтушок Т. М. и др. Антифрикционные материалы на основе двойного бориды титана-хрома // Порошковые тугоплавкие материалы и покрытия на их основе. — К.: Ин-т пробл. материаловедения НАН Украины, 1990. — С. 61—66.
3. Очкас Л. Ф. Исследование уплотнения двойного диборида титана-хрома с медно-никелевой связкой при горячем прессовании // Спекание и горячее прессование материалов на основе тугоплавких соединений. — К.: Ин-т пробл. материаловедения НАН Украины, 1986. — С. 9—15.
4. Самсонов Г. В., Панасюк А. Д., Козина Г. К. Влияние добавок кремния, молибдена, хрома и олова на адгезию в системах TiCrB₂—мельхиор // Высокотемпературные бориды и силициды. — К.: Наук. думка, 1978. — С. 123—126.
5. Козина Г. К., Цытин Н. В. Механические свойства сплавов на основе двойного бориды титана-хрома // Бориды и материалы на их основе. — К.: Ин-т пробл. материаловедения НАН Украины, 1986. — С. 174—179.
6. Зеленин В. И., Козина Г. К. и др. Взаимодействие элементов, составляющих композиционный сплав на основе (Ti,Cr)B₂ при

- наплавке // Тез. докл. I Всесоюз. науч.-техн. конф. “Современные методы наплавки и наплавочные материалы”. — К.: Наук. думка, 1978. — С. 81—82.
7. *Орешкин В. Д., Панасюк А. Д., Боровикова М. С.* Исследование взаимодействия двойного диборида титана, хрома с ферросплавами // Износостойкие наплавочные материалы на основе тугоплавких соединений. — К.: Наук. думка, 1977. — С. 33—39.
 8. *Уманский А. П., Коновал В. П., Панасюк А. Д., Дворник Е. П.* Контактное взаимодействие двойного диборида титана и хрома со сплавами Fe—Cr // Порошковая металлургия. — 2007. — № 1/2. — С. 109—115.
 9. *James F. Shackelford, William Alexander.* Materials Science and Engineering Handbook. — CRC Press Boca Raton London, New York, Washington, D. C., 2001. — 1928 p.
 10. *Найдич Ю. В.* Контактные явления в металлических расплавах. — К.: Наук. думка, 1972. — 196 с.
 11. *Самсонов Г. В., Панасюк А. Д., Козина Г. К. и др.* Взаимодействие двойного диборида титана и хрома с жидкими сплавами // Износостойкие наплавочные материалы на основе тугоплавких соединений. — К.: Наук. думка, 1977. — С. 39—42.
 12. *Самсонов Г. В., Дудко Д. А., Панасюк А. Д. и др.* Исследование взаимодействия двойного диборида титана и хрома при наплавке с медно-никелевыми сплавами // Тр. науч.-техн. конф. “Современные методы наплавки и наплавочные материалы”. — К.: Ин-т электросварки им. Е. О. Патона АН УССР, 1975. — С. 163—165.
 13. *Ниженко В. И., Флока Л. И.* Поверхностное натяжение жидких металлов и сплавов (одно- и двухкомпонентные системы): (Справ.). — М.: Металлургия, 1981. — 208 с.

Поступила 20.11.08

Umansky A. P., Pugachevska E. P., Konoval V. P.

Research of contact interaction of titanium-chromium diboride with Ni—Cr alloys

The contact interaction of titanium-chromium diboride with alloys on the base of nickel is researched. It is established that small additives of chromium promote spreading of nickel on the surface of titanium-chromium diboride because chromium is surface-active element and promotes reducing surface tension of melt Ni—Cr. The energetic parameters of wetting are calculated and it is shown that contact angles in limits 0—20° are formed in these systems. The microstructure of interaction zone of titanium-chromium diboride with Ni—Cr alloys is studied and it is shown, that as a result of interaction the new chemical compounds are not formed, and contact zone is characterized by strict boundary between metal alloy Ni—Cr and refractory component TiCrB₂. The optimum compositions of metallic binders for composite materials on the base of TiCrB₂ are determined.