

В. П. Коновал

Стойкость к высокотемпературному окислению композиционных материалов и покрытий на основе диборида титана–хрома

(Представлено членом-корреспондентом НАН Украины О. Н. Григорьевым)

Исследовано высокотемпературное окисление на воздухе при температурах 800 и 1000 °С диборида титана–хрома, композиционных материалов и покрытий на его основе. Полученные кинетические кривые изотермического окисления имеют параболический вид, свидетельствуя тем самым о формировании на поверхности образцов защитных оксидных пленок. Чистый TiCrB_2 имеет более высокую жаростойкость по сравнению с композиционным материалом $\text{TiCrB}_2\text{–NiAlCr}$ и детонационными покрытиями на его основе. Рассчитаны константы скорости окисления и значения кажущейся энергии активации окисления в температурном интервале 800–1000 °С. На поверхности окисленных образцов TiCrB_2 образуются оксидные пленки TiO_2 и V_2O_3 , а на композиционном материале $\text{TiCrB}_2\text{–NiAlCr}$ дополнительно формируется небольшое количество Al_2O_3 .

Ключевые слова: диборид титана–хрома, высокотемпературное окисление, детонационные покрытия, композиционный материал.

Благодаря высокому уровню физико-химических, механических и триботехнических свойств тугоплавкие соединения находят все более широкое применение в различных отраслях техники. Среди основных преимуществ тугоплавких соединений над металлами и их сплавами отметим более высокую коррозионную стойкость в агрессивных средах и при повышенных температурах, а также твердость и износостойкость.

Одним из наиболее перспективных материалов данного класса является диборид титана–хрома (TiCrB_2). Данный материал представляет собой твердый раствор хрома в дибориде титана, который получают совместным восстановлением карбидом бора оксидов Cr_2O_3 и TiO_2 при температуре 1800–1900 °С в среде водорода. В сравнении с простыми боридами (TiB_2 , CrB_2) двойной борид титана–хрома имеет более высокую твердость, жаро- и износостойкость. Сочетание высокого уровня эксплуатационных свойств при достаточно низком удельном весе ($\rho = 4,5 \text{ г/см}^2$) дают основания говорить о данном материале как о перспективной конструкционной керамике [1].

Основным недостатком диборида титана–хрома является достаточно высокая хрупкость. Существенно расширить области применения данного материала можно при использовании его в качестве составляющей композиционных материалов (КМ) вместе с металлическими связками.

Ранее были разработаны керметы на основе TiCrB_2 со связками из сплавов Ni–Mo [2], Ni–Cr [3], Fe–Cr [4, 5], для которых достаточно подробно изучены состав, структура и износостойкость. В работах [6, 7] показано, что введение в состав TiCrB_2 металлических добавок увеличивает прочность и износостойкость материала. Данные о влиянии металлических добавок на жаростойкость таких керметов практически отсутствуют, хотя они представляют

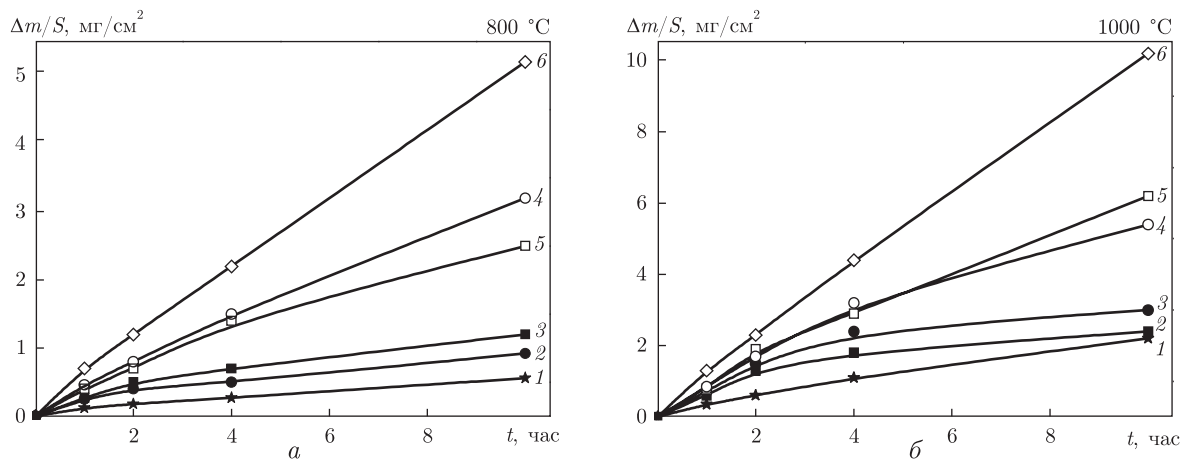


Рис. 1. Кинетика окисления материалов и покрытий при $800\text{ }^\circ\text{C}$ (а) и $1000\text{ }^\circ\text{C}$ (б): 1 — TiCrB₂; 2 — KM TiCrB₂-25% NiAlCr; 3 — KM TiCrB₂-50% NiAlCr; 4 — ДП TiCrB₂-25% NiAlCr; 5 — ДП TiCrB₂-50% NiAlCr; 6 — X18H10T

значительный интерес, поскольку перспективной областью применения этих материалов и покрытий из них является эксплуатация в узлах машин и механизмов при высоких температурах.

Перспективной металлической связкой для композиционного материала на основе диборида титана-хрома является сплав NiAlCr. Этот сплав хорошо смачивает TiCrB₂ с образованием близких к нулевым контактных углов и при этом не взаимодействует с ним [8].

Исследуемые композиционные материалы TiCrB₂-(25 и 50% (об.)) NiAlCr и чистый TiCrB₂ были получены методом спекания порошковых смесей в вакууме и имели пористость 2–6%. Из композиционных материалов TiCrB₂-NiAlCr для испытаний также были получены детонационные покрытия (ДП) на стали X18H10T. Образцы для испытаний размером $10 \times 10 \times 2$ мм вырезались электроискровым способом с последующим шлифованием на наждачной бумаге с зернистостью до P2500. Изотермическое окисления проводили на воздухе при температурах 800 и 1000 °C с выдержкой до 10 ч.

Полученные кинетические кривые изотермической выдержки при температурах 800 и 1000 °C (рис. 1) свидетельствуют, что диборид титана-хрома имеет более высокую жаростойкость в сравнении с композиционными материалами на его основе. С увеличением количества металлической связки жаростойкость композиционного материала немного снижается. Незначительное влияние на жаростойкость существенных добавок металлической связки (25 и 50% (об.)) связано с тем, что используемый в качестве связки NiAlCr-сплав до 1000 °C имеет достаточно высокий уровень жаростойкости. Судя по характеру кинетических кривых, при более длительной выдержке положительное влияние металлической связки должно увеличиваться, поскольку для композиционных материалов уже в процессе 10 ч выдержки кривые привеса имеют явно выраженный параболический характер, особенно при 1000 °C (см. рис. 1, б). Также с увеличением температуры преимущество чистого TiCrB₂ над композитами на его основе снижается. В целом же значения привеса на единицу поверхности ($\Delta m/S$), не превышающие $3\text{ mg}/\text{cm}^2$, свидетельствуют о высоком уровне жаростойкости до 1000 °C разработанных композиционных материалов.

Поскольку одной из основных и наиболее перспективных областей применения этих материалов является нанесение покрытий [9], было проведено детонационное напыление ком-

позиционных материалов на образцы из нержавеющей стали X18H10T. Результаты высокотемпературного окисления покрытий показали, что они достаточно эффективно защищают сталь от окисления, так как привес образцов стали без покрытия в 1,5–2 раза выше, чем с покрытиями (см. рис. 1). Также вид кинетических кривых образцов с покрытиями близок к параболическому, что свидетельствует о формировании на поверхности образцов защитных оксидных пленок, препятствующих диффузии кислорода вглубь материала, замедляя тем самым процесс окисления.

В отличие от компактных материалов, где более высокую жаростойкость имеет материал TiCrB₂–25% NiAlCr, в покрытии лучше ведет себя композит TiCrB₂–50% NiAlCr. Это связано с более высокими физико-механическими свойствами (прочность, плотность) покрытий, содержащих больше металлической фазы, а также с особенностью распределения компонентов в покрытии. С этим также связана более высокая стойкость компактных материалов по сравнению с покрытиями из них.

Принимая во внимание то, что кинетические кривые окисления полученных материалов и покрытий следуют параболическому закону и описываются уравнением

$$x^2 = K_p t, \quad (1)$$

можно рассчитать константы параболического закона скорости окисления (K_p) (табл. 1).

$$K_p = \frac{(\Delta m/S)^2}{\tau}. \quad (2)$$

Важной для установления механизма взаимодействия исследуемых материалов с кислородом воздуха при различных температурах является обработка зависимости экспериментальных данных прироста массы на единицу площади поверхности окисленного образца от температуры взаимодействия. При получении в эксперименте прямолинейной зависимости логарифма параболических констант скорости реакции K_p от температуры T (рис. 2) можно получить информацию как о предэкспоненциальном множителе A , так и о величине энергии активации E на том или ином этапе реакции окисления [11]

$$K_p = A \times E^{-E/RT}, \quad (3)$$

где R — универсальная газовая постоянная; T — абсолютная температура.

Изменение величины энергии активации E для различных температурных участков окисления свидетельствует об изменении механизма окисления в соответствующем интер-

Таблица 1. Константы параболического закона скорости окисления (K_p) композиционных материалов и покрытий из них

Материал	$K_p, \text{ кг}^2 \cdot \text{ м}^{-4} \cdot \text{ с}^{-1}$ при $T, \text{ }^\circ\text{C}$	
	800 $^\circ\text{C}$	1000 $^\circ\text{C}$
TiCrB ₂	$8,62 \cdot 10^{-10}$	$1,35 \cdot 10^{-8}$
КМ TiCrB ₂ –25% NiAlCr	$2,36 \cdot 10^{-9}$	$1,6 \cdot 10^{-8}$
КМ TiCrB ₂ –50% NiAlCr	$4 \cdot 10^{-9}$	$2,5 \cdot 10^{-8}$
ДП TiCrB ₂ –25% NiAlCr	$2,85 \cdot 10^{-8}$	$1,07 \cdot 10^{-7}$
ДП TiCrB ₂ –50% NiAlCr	$1,74 \cdot 10^{-8}$	$8,11 \cdot 10^{-8}$
X18H10T	$7,52 \cdot 10^{-8}$	$2,89 \cdot 10^{-7}$
TiO ₂ (формирование) [10]	$1,3 \cdot 10^{-8}$	$6,7 \cdot 10^{-7}$

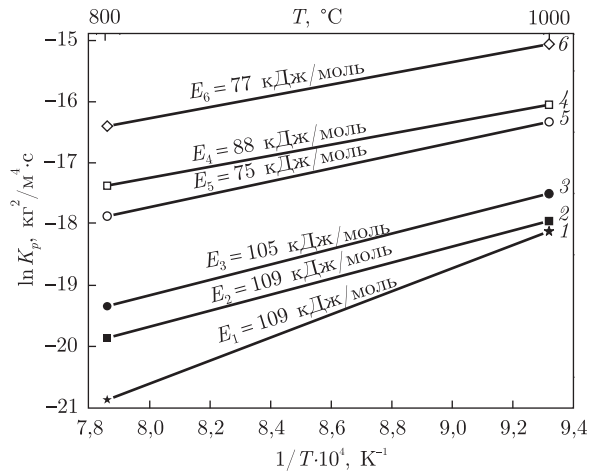


Рис. 2. Зависимость логарифма констант скорости окисления от обратной температуры для исследуемых материалов и покрытий: 1 — TiCrB₂; 2 — КМ TiCrB₂-25% NiAlCr; 3 — КМ TiCrB₂-50% NiAlCr; 4 — ДП TiCrB₂-25% NiAlCr; 5 — ДП TiCrB₂-50% NiAlCr, 6 — X18H10T

вале температур, т. е. об образовании различных продуктов взаимодействия в зависимости от температуры

$$\ln K = \ln A - E/RT. \quad (4)$$

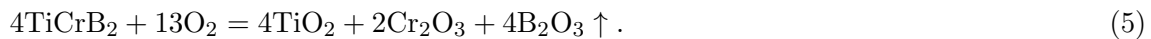
Предэкспоненциальный множитель $\ln A$ — это так называемый стерический фактор реакции. Фактически величина E является энергией активации реакции окисления в том или ином температурном интервале [11].

На основании зависимости логарифма параболических констант скорости окисления от обратной температуры рассчитаны значения кажущейся энергии активации E исследуемых материалов в интервале температур 800–1000 °С (см. рис. 2).

Процесс окисления чистого диборида титана-хрома сопровождается наивысшей энергией активации ($E_1 = 157$ кДж/моль). С введением и увеличением количества металлической связки, а также при испытании покрытий энергия активации процесса снижается (см. рис. 2), т. е. между компонентами материала и кислородом реакции протекают интенсивнее. Однако в целом значения энергий активации исследуемых материалов, близких по составу, отличаются незначительно, а следовательно, можно сделать предположение о схожести механизмов окисления диборида титана-хрома и композиционных материалов на его основе.

Для более подробного изучения механизма окисления исследуемых материалов был проведен рентгенофазовый анализ (РФА) поверхностей диборида титана-хрома и композиционного материала TiCrB₂-25% NiAlCr, окисленных в течение 10 ч при температурах 800 и 1000 °С (рис. 3).

С учетом данных РФА, а также литературных данных по окислению TiB₂ [12, 13] взаимодействия TiCrB₂ с кислородом воздуха протекают по реакции



При температуре 800 °С на поверхности образца формируется оксидная пленка, состоящая из TiO₂, B₂O₃ и небольшого количества Cr₂O₃, которая достаточно хорошо защищает

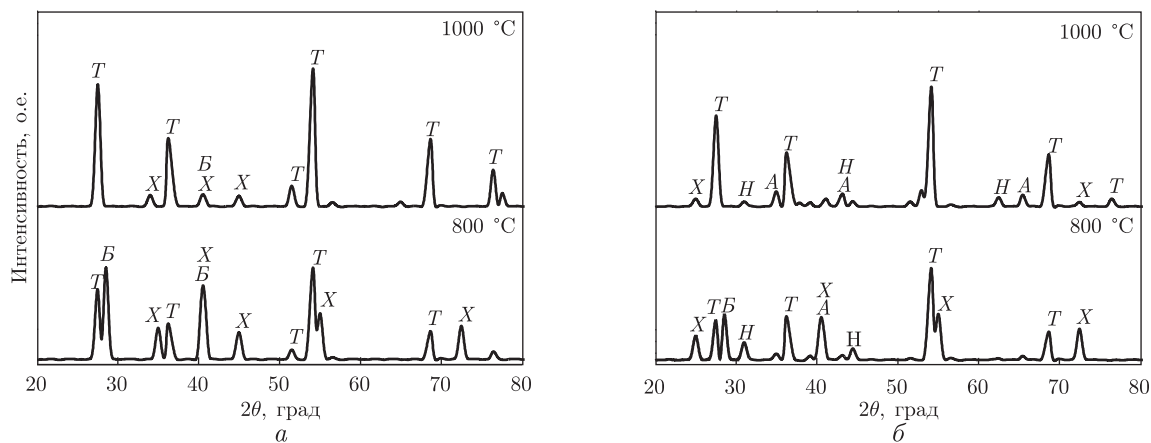


Рис. 3. Рентгенограмма окисленных при 800 и 1000 °С поверхностей материалов TiCrB₂ (а) и TiCrB₂-25% NiAlCr (б): Т – TiO₂; В – V₂O₃; Х – Cr₂O₃; А – Al₂O₃; Н – NiCr₂O₄

материал от окисления. При повышении температуры до 1000 °С вследствие испарения V₂O₃ и разрыхления оксидной пленки жаростойкость материала снижается. Хром, вероятнее всего, образует внутренний оксидный слой, а на поверхности образца формируется оксидная пленка на основе TiO₂ (см. рис. 3, а).

В процессе окисления композиционного материала TiCrB₂-25% NiAlCr при 800 °С также формируется оксидная пленка на основе TiO₂, V₂O₃ и Cr₂O₃. При 1000 °С V₂O₃ испаряется, а оксидная пленка в основном состоит из TiO₂, хотя также обнаружены следы оксидов Al₂O₃ и NiCr₂O₄. (см. рис. 3, б). С повышением температуры и выдержки количество Al₂O₃ должно увеличиваться, способствуя увеличению защитных свойств пленки. Также возможно формирование сложных оксидных фаз, таких как Cr₂TiO₅, Al₂TiO₅, обладающих высоким уровнем защитных свойств [14].

В целом проведенные исследования показали, что диборид титана-хрома и композиционные материалы на его основе обладают достаточно высоким уровнем жаростойкости до 1000 °С. Детонационные покрытия из материалов системы TiCrB₂-NiAlCr уступают по жаростойкости компактным образцам материала, что связано непосредственно с особенностями формирования покрытия. В то же время покрытия, полученные на нержавеющей стали, существенно повышают ее жаростойкость. Благодаря высокому уровню триботехнических и механических свойств этих покрытий, они являются перспективными для упрочнения широкого класса деталей машин и механизмов.

Цитируемая литература

1. Самсонов Г. В., Марковский Л. Я., Жигач А. Ф., Валяшко М. Г. Бор, его соединения и сплавы. – Киев: Изд-во АН УССР, 1960. – 590 с.
2. Козина Г. К., Призно И. Г., Дзыкович И. Я., Артемюк С. А. Наполнитель композиционного наплавочного износостойкого материала на основе диборида титана-хрома // Сверхтв. материалы. – 1996. – № 3. – С. 14–21.
3. Уманський А. П., Панасюк А. Д., Коновал В. П. та ін. Пат. 25933 Україна. Композиційний зносостійкий матеріал на основі дибориду титану. – Заявл. 27.04.2007. – Опубл. 27.08.2007. – Бюл. № 13.
4. Уманський А. П., Коновал В. П., Панасюк А. Д., Дворник Е. П. Контактное взаимодействие двойного диборида титана и хрома со сплавами Fe-Cr // Порошк. металлургия. – 2007. – № 1-2. – С. 109–115.

5. Коновал В. П. Зносостійкість металокерамічних покриттів при фреттінг-корозії // Пробл. трибології. – 2009. – № 4. – С. 93–96.
6. Ковальченко М. С., Очкас Л. Ф., Юрченко Д. З. Износостойкие твердые сплавы на основе двойного диборида титана-хрома // Порошк. металлургия. – 1982. – № 11. – С. 54–57.
7. Евтушок Т. М., Григорьев О. Н., Костенко А. Д., Жунковский Г. Л., Котенко В. А., Мазур П. В. Трибологические свойства композиционных материалов на основе тугоплавких соединений титана // Порошк. металлургия. – 2005. – № 7/8. – С. 58–64.
8. Коновал В. П. Дослідження контактної взаємодії композитів на основі дибориду титану-хрому із сплавом на основі NiAl // Адгезія расплавов и пайка материалов. – 2012. – № 45. – С. 55–60.
9. Подчерняева И. А., Астахов Е. А., Уманский А. П., Панасюк А. Д., Коновал В. П., Панашенко В. М. Структура и фазовый состав дегационных композиционных покрытий на основе TiCrB₂ и ZrB₂ // Порошк. металлургия. – 2010. – № 5/6. – С. 58–67.
10. Kofstad P. High-Temperature Oxidation of Metals – New York: Wiley, 1966. – 175 p.
11. Эмануэль Н. М., Кнорре Д. Г. Курс химической кинетики – Москва: Высш. шк., 1962. – 415 с.
12. Tampieri A., Bellosi A. Oxidation of monolithic TiB₂ and Al₂O₃-TiB₂ composite // J. Mater. Sci. – 1993. – **28**. – P. 649–653.
13. Tampieri A., Landi E., Bellosi A. On the oxidation behaviour of monolithic TiB₂ and Al₂O₃-TiB₂ and Si₃N₄-TiB₂ composites // J. Therm. Anal. – 1992. – **38**. – P. 2657–2668.
14. Березной А. С. Многокомпонентные системы окислов. – Киев: Наук. думка, 1970. – 561 с.

References

1. Samsonov G. V., Markovskii L. Ya., Zhigach A. F., Valiashko M. G. Boron, its compounds and alloys, Kiev, Izd. AN USSR, 1960 (in Russian).
2. Kozina G. K., Prihno I. G., Dzykovich I. Ya., Artemyuk S. A. Sverkhтвердые Materialy, 1996, No 3: 14–21 (in Russian).
3. Umanskiy O. P., Panasyuk A. D., Konoval V. P., Ignatovich S. R., Dvornik E. P., Gulevets' V. D. Composite wear-resistant material based on titanium diboride, Ukrainian Patent 25 933, 2007, Bulletin № 13 (in Ukrainian).
4. Umanskiy A. P., Konoval V. P., Panasyuk A. D., Dvornik E. P. Powder Metallurgy and Metal Ceramics, 2007, **46**, No 1, 2: 90–94 (in Russian).
5. Konoval V. P. Problems of Tribology, 2009, No 4: 93–96 (in Ukrainian).
6. Koval'chenko M. S., Ochka L. F., Yurchenko D. Z. Powder Metallurgy and Metal Ceramics, 1982, **21**, No 11: 876–879 (in Russian).
7. Evtushok T. M., Grigor'ev O. N., Kostenko A. D., Zhunkovskii G. L., Kotenko V. A., Mazur P. V. Powder Metallurgy and Metal Ceramics, 2005, **44**, No 7–8: 353–357 (in Russian).
8. Konoval V. P. Adheziya Rasplavov, Paika Materialov, 2012, No 45: 55–60 (in Russian).
9. Podchernyaeva I. A., Astakhov E. A., Umanskiy A. P., Panasyuk A. D., Konoval V. P., Panashenko V. M. Powder Metallurgy and Metal Ceramics, 2010, **49**, No 5–6: 295–303 (in Russian).
10. Kofstad P. High-temperature oxidation of metals, New York: Wiley, 1966.
11. Emanuel N. M., Knorre D. G. The course of chemical kinetics, Moscow: Vysshaya Shkola, 1962 (in Russian).
12. Tampieri A., Bellosi A. J. Mater. Sci, 1993, **28**: 649–653.
13. Tampieri A., Landi E., Bellosi A. J. Therm. Anal, 1992, **38**: 2657–2668.
14. Bereznoy A. S. Multicomponent systems of oxides, Kiev: Naukova Dumka, 1970 (in Russian).

Институт проблем материаловедения
им. И. Н. Францевича НАН Украины, Киев

Поступило в редакцию 11.12.2014

В. П. Коновал

Стійкість до високотемпературного окиснення композиційних матеріалів і покриттів на основі дибориду титану–хрому

Інститут проблем матеріалознавства ім. І. М. Францевича НАН України, Київ

Досліджено високотемпературне окиснення на повітрі при температурах 800 і 1000 °С дибориду титану–хрому, композиційних матеріалів і покриттів на його основі. Отримані кінетичні криві ізотермічного окиснення мають параболічний вигляд, що вказує на формування на поверхні зразків захисних оксидних плівок. Чистий TiCrB_2 має вищу жаростійкість порівняно з композиційними матеріалами системи $\text{TiCrB}_2\text{–NiAlCr}$ і детонаційними покриттями на його основі. Розраховано константи швидкості окиснення і значення уявної енергії активації окиснення в температурному інтервалі 800–1000 °С. На поверхні окиснених зразків TiCrB_2 утворюються оксидні плівки TiO_2 та B_2O_3 , а на композиційному матеріалі $\text{TiCrB}_2\text{–NiAlCr}$ додатково формується невелика кількість Al_2O_3 .

Ключові слова: диборид титану–хрому, високотемпературне окиснення, детонаційні покриття, композиційний матеріал.

V. P. Konoval

High-temperature oxidation resistance of composite materials and coatings on the titanium-chromium diboride base

I. M. Frantsevich Institute for Problems of Materials Sciences of the NAS of Ukraine, Kiev

The high-temperature oxidation behavior of titanium-chromium diboride and composites and coatings on its base has been investigated at 800 and 1000 °C in air. The obtained kinetic curves of isothermal oxidation follow the parabolic shape, which testifies to the formation of protective oxide films on the specimen surface. Pure TiCrB_2 has higher heat resistance as compared with those of $\text{TiCrB}_2\text{–NiAlCr}$ composite and detonation coatings on it. The oxidation rate constants and the energy of activation in the 800–1000 °C temperature range have been calculated. The films consisting of TiO_2 and B_2O_3 are formed on the surface of oxidized TiCrB_2 specimens. On the $\text{TiCrB}_2\text{–NiAlCr}$ composite surface, a small amount of Al_2O_3 has been additionally formed.

Keywords: titanium–chromium diboride, high temperature oxidation, detonation coating, composite materials.