
Р а з д е л ІІ

КОНТАКТНОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ТВЕРДЫХ ТЕЛ НА ГРАНИЦЕ С ТВЕРДЫМИ И ЖИДКИМИ ФАЗАМИ

УДК 532.64

В. П. Коновал*

ДОСЛІДЖЕННЯ КОНТАКТНОЇ ВЗАЄМОДІЇ КОМПОЗИТІВ НА ОСНОВІ ДИБОРИДУ ТИТАНУ—ХРОМУ ІЗ СПЛАВОМ НА ОСНОВІ NiAl

Проведено дослідження кінетики змочування дибориду титану—хрому і композитів систем $(\text{Ti}, \text{Cr})\text{B}_2\text{—AlN}$, $(\text{Ti}, \text{Cr})\text{B}_2\text{—SiC}$ сплавом на основі інтерметаліду NiAl (ВКНА). Показано, що в даних системах утворюються крайові кути в межах $0\text{—}20^\circ$. Вивчено мікроструктуру і склад зон контакту і встановлено, що в системах $(\text{Ti}, \text{Cr})\text{B}_2\text{—ВКНА}$ і $((\text{Ti}, \text{Cr})\text{B}_2\text{—AlN})\text{—ВКНА}$ утворюються обмежені тверді розчини Ti і Cr в сплаві і Ni — в тугоплавкому матеріалі. Це свідчить про перспективність отримання керметів з матеріалів даних систем.

Ключові слова: контактна взаємодія, диборид титану—хрому, тугоплавкі матеріали, нікелеві сплави, змочування.

Вступ

Диборид титану—хрому $(\text{Ti}, \text{Cr})\text{B}_2$ характеризується високим рівнем механічних та триботехнічних властивостей, перевершуючи в цьому більшість тугоплавких сполук титану [1]. Основним недоліком цього матеріалу є достатньо висока крихкість. Відомо, що невеликі добавки AlN [2, 3] і SiC [4] в $(\text{Ti}, \text{Cr})\text{B}_2$ і TiB_2 підвищують щільність, механічні і триботехнічні властивості матеріалу. Однак для ефективного використання матеріалів даного класу для виготовлення деталей [5] та нанесення покриттів [6] необхідно вводити до їх складу металеву зв'язку, яка повинна добре змочувати тугоплавку сполуку (крайовий кут $\theta \rightarrow 0^\circ$), не взаємодіяти з нею і не утворювати нових сполук. Тому для вибору металевої зв'язки треба знати її адгезійні характеристики до тугоплавкої сполуки, закономірності змочування і механізми міжфазної взаємодії.

* В. П. Коновал — кандидат технічних наук, науковий співробітник, Інститут проблем матеріалознавства ім. І. М. Францевича НАН України, м. Київ.

Дослідженню змочування $(\text{Ti}, \text{Cr})\text{B}_2$ чистими металами (Fe, Ni, Cu) і сплавами (Fe—Cr(Ni), Ni—Cr, Ni—Mo) присвячено роботи [7—11], де показано, що сплави на основі Fe і Ni змочують диборид титану—хрому ($\theta \rightarrow 0^\circ$), а на межі контакту сплав—тугоплавка сполука утворюються обмежені тверді розчини.

В представлений роботі досліджено можливість застосування в якості металевої зв'язки промислового сплаву на основі нікелю ВКНА (Ni = 72,15; Al = 21,5% (мас.) Cr; Ti; W; Mo). Цей матеріал широко використовується для газотермічного напилення і наплавлення на сталі і титанові сплави. Покриття мають високу пластичність та корозійну стійкість, добрі антифрикційні властивості.

Зразки підкладки із чистого $(\text{Ti}, \text{Cr})\text{B}_2$ та композитів $(\text{Ti}, \text{Cr})\text{B}_2\text{—AlN}$ і $(\text{Ti}, \text{Cr})\text{B}_2\text{—SiC}$ отримували гарячим пресуванням в графітових прес-формах на установці з індукційним нагрівом СПД-120. Температуру гарячого пресування в залежності від складу варіювали в межах 1800—1900 °С, а тиск становив 40 МПа з витримкою 20—25 хв. Отримані тугоплавкі композиційні матеріали мають гетерофазну структуру із рівномірно розподіленими зернами $(\text{Ti}, \text{Cr})\text{B}_2$, AlN (SiC), склад яких ідентичний вихідному. Тугоплавкі матеріали мають твердість HRA 83—91, міцність при вигині $\sigma_{\text{виг}} = 380\text{—}550$ МПа, пористість 3—8% [3]. Металевий сплав одержували переплавленням порошкового матеріалу ВКНА в алундовому тиглі в печі СШВЛ при вакуумі не нижче $1 \cdot 10^{-3}$ Па і температурі 1550—1600 °С. Кінетику змочування вивчали методом “лежачої” краплі у вакуумі $1,33 \cdot 10^{-3}$ Па при температурі 1550—1600 °С.

При змочуванні дибориду титану—хрому на поверхні підкладки при температурі 1550 °С утворюється крапля з крайовим кутом понад 80°, яка зберігається практично незмінною 150 с (рис. 1). Впродовж наступних 100 с відбувається розтікання краплі по поверхні тугоплавкої сполуки з утворенням через 7 хв кінцевого крайового кута $\approx 1\text{—}3^\circ$. При змочуванні тим же сплавом композиційних матеріалів $(\text{Ti}, \text{Cr})\text{B}_2\text{—SiC}$ і $(\text{Ti}, \text{Cr})\text{B}_2\text{—AlN}$ кінетика розтікання краплі по поверхні підкладки дещо відрізняється (рис. 1). На перших секундах плавлення сплаву формується крапля з крайовими кутами $\approx 60\text{—}75^\circ$. В такому стані крапля утримується біля 1 хв, після чого відбувається її поступове розтікання. Через 5 хв устанавлюються кінцеві кути змочування. Зі збільшенням вмісту SiC (AlN) в дибориді титану—хрому спостерігається погіршення змочування сплавом тугоплавкої складової. Так, для матеріалу $(\text{Ti}, \text{Cr})\text{B}_2\text{—}10\%$ SiC рівноважний крайовий кут θ становить 2—5°, тоді як для композита $(\text{Ti}, \text{Cr})\text{B}_2\text{—}30\%$ SiC $\theta = 15\text{—}17^\circ$. Хоча в цілому в усіх досліджуваних системах відбувається добре змочування ($\theta \ll 90^\circ$), а отже, сплав ВКНА можна використовувати в якості металевої зв'язки для матеріалів на основі дибориду титану—хрому.

Іншою, не менш важливою вимогою до металевої зв'язки є відсутність активної взаємодії з тугоплавким матеріалом, яка може призводити до утворення нових сполук в матеріалі. На межі контакту металевий сплав—

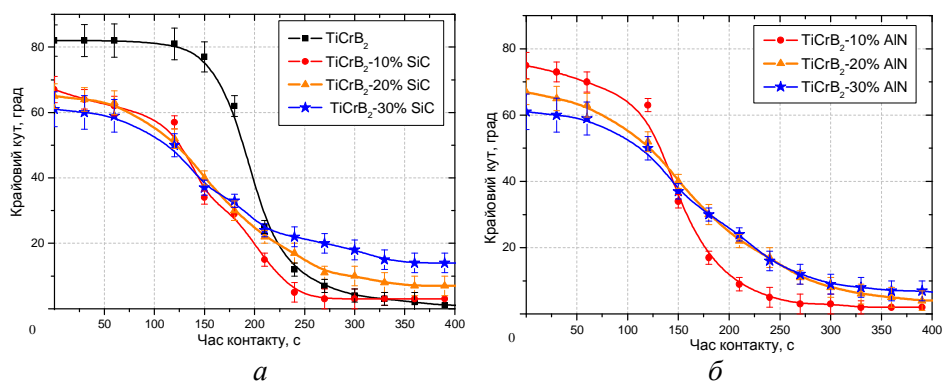


Рис. 1. Кінетика змочування композитів системи $(\text{Ti}, \text{Cr})\text{B}_2\text{—SiC}$ (а) і $(\text{Ti}, \text{Cr})\text{B}_2\text{—AlN}$ (б) сплавом ВКНА

Fig. 1. Kinetics of composition materials of $(\text{Ti}, \text{Cr})\text{B}_2\text{—AlN}$ (a) and $(\text{Ti}, \text{Cr})\text{B}_2\text{—SiC}$ (b) systems wetting by VKNA alloy

тугоплавкий матеріал бажаним є утворення обмежених твердих розчинів з мінімальною розчинністю взаємодіючих компонентів. Із зразків з застиглими на поверхні краплями, отриманими у дослідях по змочуванню, виготовлено поперечні мікрошліфи для вивчення складу та мікроструктури контактної області в досліджуваних системах.

Дослідження поперечних мікрошліфів змочених зразків методом EDAX показало, що контактна область в системі $(\text{Ti}, \text{Cr})\text{B}_2\text{—ВКНА}$ має гетерофазну структуру, в якій є дві чітко виражені області — зона сплаву (1) і тугоплавкої сполуки (3) (рис. 2). Хімічний склад металевого сплаву в зоні краплі практично повністю ідентичний складу вихідного сплаву, хоча на відстані 3—10 мкм від межі контакту в сплаві спостерігається підвищений вміст хрому (до 7%), тоді як вміст хрому в $(\text{Ti}, \text{Cr})\text{B}_2$ біля межі контакту становить 4—7%, що свідчить про незначну дифузію хрому із тугоплавкої сполуки в сплав. Вміст титану в металевому сплаві не перевищує 1%. В області тугоплавкої сполуки на відстані до 40 мкм від межі контакту виявлено включення фаз на основі NiAl та NiCrAl (область 2), які утворилися внаслідок просочення сплаву у пори $(\text{Ti}, \text{Cr})\text{B}_2$. Ця область в певній мірі є моделлю майбутнього металокерамічного матеріалу. В приконтактній області зерна $(\text{Ti}, \text{Cr})\text{B}_2$ містять до 1% Ni, а на відстані більше 40 мкм від межі контакту зберігається диборид титану—хрому вихідного складу (область 3). Також в області тугоплавкої сполуки виявлено поодинокі включення фази на основі бориду хрому, які спостерігаються і у вихідному $(\text{Ti}, \text{Cr})\text{B}_2$ [3]. Ця фаза має до 5% Ni, вміст якого по мірі віддалення від межі контакту знижується. На відстані більше 50 мкм нікель в цій фазі практично відсутній. Це свідчить про переважну дифузію Ni в фазу на основі бориду хрому, яка міститься в $(\text{Ti}, \text{Cr})\text{B}_2$, а її склад і кількість залежать від умов розмелювання та спікання порошкової шихти.

При змочуванні композитів $(\text{Ti}, \text{Cr})\text{B}_2\text{—}10\text{—}30\%$ SiC сплавом ВКНА контактна область має гетерофазну структуру, в якій виявлено фази на

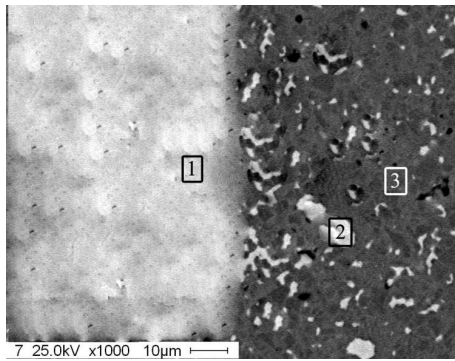
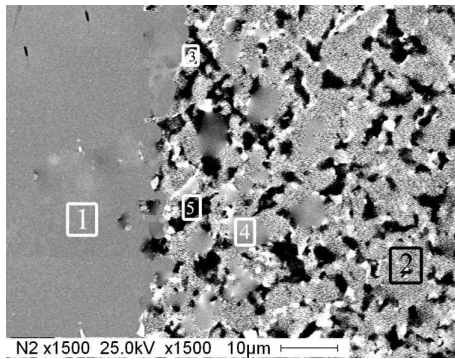


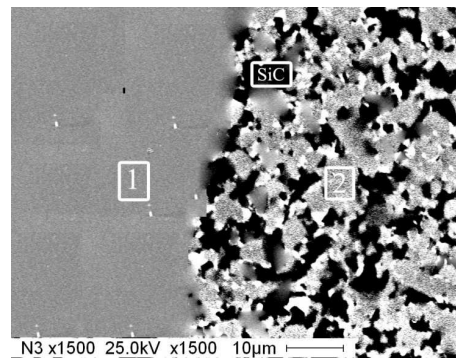
Рис. 2. Мікроструктура контактної області системи $(\text{Ti, Cr})\text{B}_2$ —ВКНА

Fig. 2. Microstructure of contact area of $(\text{Ti, Cr})\text{B}_2$ —VKNA system

основі металевого сплаву (1), $(\text{Ti, Cr})\text{B}_2$ (2) і SiC (5), склад яких близький до вихідного (рис. 3).



a



б

Рис. 3. Мікроструктура контактної області в системах $((\text{Ti, Cr})\text{B}_2$ —10% SiC)—ВКНА (*a*) і $((\text{Ti, Cr})\text{B}_2$ —30% SiC)—ВКНА (*б*)

Fig. 3. Microstructure of contact area of $((\text{Ti, Cr})\text{B}_2$ —10% SiC)—VKNA (*a*) and $((\text{Ti, Cr})\text{B}_2$ —30% SiC)—VKNA (*б*) systems

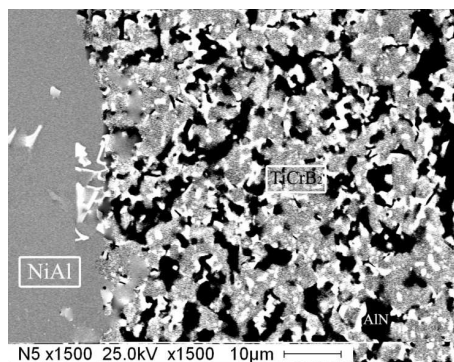
В перехідній зоні зі сторони підкладки виявлено включення сплаву з більш високим вмістом хрому (до 7%) і кремнію (область 4) у порівнянні з вихідним сплавом. Це свідчить про дифузію хрому і кремнію із тугоплавких сполук в сплав. Поодинокі включення світлої фази (область 3) містять хром та незначну кількість нікелю (до 7%) і кремнію (до 2%).

Зона сплаву біля межі контакту, крім нікелю і алюмінію, містить до 3% Cr та до 11% Si. По мірі віддалення від межі контакту вміст Cr і Si в сплаві знижується і на відстані 10 мкм вони практично відсутні. Вміст кремнію в сплаві залежить від його вмісту в тугоплавкій сполуці. Так, для системи $(\text{Ti, Cr})\text{B}_2$ —10% SiC—ВКНА вміст кремнію в сплаві складає до 6%, а для системи $(\text{Ti, Cr})\text{B}_2$ —30% SiC—ВКНА - до 11%.

Контактна область в системах $(\text{Ti, Cr})\text{B}_2$ —AlN—ВКНА має гетерофазну мікроструктуру (рис. 4), яка складається із фази на основі NiAl, в якому розчиняється до 2% Cr і Ti, фази на основі $(\text{Ti, Cr})\text{B}_2$, дещо збідненої по хрому, де розчиняється до 5% Ni, і фази AlN, склад якої ідентичний вихідному. Також виявлено поодинокі включення фази на основі бориду хрому [3]. На відстані більше 10 мкм від межі контакту склади металевої фази і тугоплавкої складової ідентичні вихідному структурних складових.

Рис. 4. Мікроструктура контактної області системи $(\text{Ti}, \text{Cr})\text{B}_2$ —20% AlN —ВКНА

Fig. 4. Microstructure of contact area of $(\text{Ti}, \text{Cr})\text{B}_2$ —20% AlN —VKNA system



Висновки

Результати контактної взаємодії показали перспективність матеріалів систем $(\text{Ti}, \text{Cr})\text{B}_2$ —ВКНА, $(\text{Ti}, \text{Cr})\text{B}_2$ — AlN —ВКНА, $(\text{Ti}, \text{Cr})\text{B}_2$ — SiC —ВКНА, хоча вони потребують подальших досліджень. З точки зору змочування ці системи повністю задовольняють висунутим вимогам. Відносно механізму контактної взаємодії, то тут існують певні проблеми. Очевидним є наявність дифузії кремнію із SiC в металевий сплав, яка дещо знижує перспективність даної добавки в композиційний матеріал. Потрібно знати, як впливає присутність кремнію в сплаві на його властивості (ударну в'язкість, твердість). Відповідно, перспективними для отримання керметів є матеріали системи $(\text{Ti}, \text{Cr})\text{B}_2$ —ВКНА, $(\text{Ti}, \text{Cr})\text{B}_2$ — AlN —ВКНА, а подальші дослідження включатимуть розробку технології отримання цих матеріалів, вивчення їх властивостей та можливості застосування для нанесення покриттів.

РЕЗЮМЕ. Проведено исследование кинетики смачивания диборида титана—хрома и композитов систем $(\text{Ti}, \text{Cr})\text{B}_2$ — AlN , $(\text{Ti}, \text{Cr})\text{B}_2$ — SiC сплавом на основе интерметаллида NiAl (ВКНА). Показано, что в данных системах образуются краевые углы в пределах 0 — 20° . Изучены микроструктура и состав зон контакта и установлено, что в системах $(\text{Ti}, \text{Cr})\text{B}_2$ —ВКНА и $((\text{Ti}, \text{Cr})\text{B}_2$ — AlN)—ВКНА образуются ограниченные твердые растворы Ti и Cr в сплаве, и Ni — в тугоплавком материале. Это свидетельствует о перспективности получения кермета из материалов данных систем.

Ключевые слова: контактное взаимодействие, диборид титана—хрома, тугоплавкие материалы, никелевые сплавы, смачивание.

1. Самсонов Г. В. Бор, его соединения и сплавы / [Г. В. Самсонов, Л. Я. Марковский, А. Ф. Жигач, Валяшко М. Г.] // К.: Изд-во АН УССР, 1960. — 590 с.
2. Li L. H. Sintering and mechanical properties of titanium diboride with aluminum nitride as a sintering aid / [L. H. Li, H. E. Kim, E. S. Kang] // J. Eur. Ceram. Soc. — 2002. — 22. — P. 973—977.

3. Коновал В. П. Структура и свойства композиционных материалов на основе диборида титана—хрома / [В. П. Коновал, В. Ж. Шемет, Б. Грушко и др.] // Порошковая металлургия. — 2012. — № 7/8. — С. 69—78.
4. Torizuka S. Effect of SiC on interfacial reaction and sintering mechanism of TiB_2 / [S. Torizuka, K. Sato, N. Nishio and T. Kishi] // J. Americ. Seram. Soc. — 1995. — **78**, No. 6. — P. 1606—1610.
5. Кислый П. С. Керметы. — К. : Наук. думка, 1985. — 271 с.
6. Самсонов Г. В. Покрyтия из тугоплавких соединений / Г. В. Самсонов, А. П. Эпик. — М. : Металлургия, 1973. — 400 с.
7. Орешкин В. Д. Исследование взаимодействия двойного диборида титана, хрома с ферросплавами / В. Д. Орешкин, А. Д. Панасюк, М. С. Боровикова // Износостойкие наплавочные материалы на основе тугоплавких соединений. — К. : Наук. думка, 1977. — С. 33—39.
8. Самсонов Г. В. Влияние добавок кремния, молибдена, хрома и олова на адгезию в системах $(Ti, Cr)B_2$ —мельхиор / Г. В. Самсонов, А. Д. Панасюк, Г. К. Козина // Высокотемпературные бориды и силициды. — К. : Наук. думка, 1978. — С. 123—126.
9. Уманский А. П. Взаимодействие диборида титана—хрома со сплавами Fe—Ni / А. П. Уманский, А. Д. Панасюк, В. П. Коновал // Адгезия расплавов и пайка материалов. — 2006. — Вып. 39. — С. 28—39.
10. Уманский А. П. Контактное взаимодействие двойного диборида титана и хрома со сплавами Fe—Cr / [А. П. Уманский, В. П. Коновал, А. Д. Панасюк, Е. П. Дворник] // Порошковая металлургия. — 2007. — № 1/2. — С. 109—115.
11. Уманский А. П. Исследование контактного взаимодействия диборида титана—хрома со сплавами Ni—Cr / [А. П. Уманский, Е. П. Пугачевская, В. П. Коновал] // Адгезия расплавов и пайка материалов. — 2008. — Вып. 41. — С. 44—52.

Надійшла 02.11.12

Konoval V. P.

Research of contact interaction of composition materials base on titanium—chromium diboride with NiAl alloy

The wetting kinetics of titanium-chromium diboride and composition materials of $(Ti, Cr)B_2$ —AlN, $(Ti, Cr)B_2$ —SiC systems by NiAl (VKNA) intermetallic alloy has been studied. It was shown that in such systems the contact angles are equal to 0—20°. The microstructure of interaction area has been investigated. It was established that in $(Ti, Cr)B_2$ —VKNA and $(Ti,Cr)B_2$ —AlN)—VKNA systems the saturated solid solutions of Ti and Cr in VKNA alloy, and Ni in the substrate of composition material. This testifies about advisability of cermet materials acquisition base on these systems.

Keywords: contact interaction, titanium—chromium diboride, refractory materials, nickel alloys, wetting, contact area.