

О. П. Уманський, М. С. Стороженко, А. Д. Панасюк, В. П. Коновал*

ДОСЛІДЖЕННЯ КОНТАКТНОЇ ВЗАЄМОДІЇ TiB_2-SiC ЗІ СПЛАВАМИ $Ni-Cr$

Досліджено змочування TiB_2-SiC сплавами $Ni-Cr$. Встановлено, що невеликі добавки хрому зумовлюють зниження контактних кутів змочування в системі $(TiB_2-SiC)-(Ni-Cr)$, оскільки хром є поверхнево-активним елементом і сприяє зменшенню поверхневого натягу розплаву. Вивчено мікроструктуру зони взаємодії дибориду титану—карбіду кремнію зі сплавами $Ni-Cr$. Проведені дослідження дозволили визначити оптимальний склад композиційного матеріалу $(TiB_2-SiC)-(Ni-Cr)$.

Вступ

Актуальність даної роботи зумовлена необхідністю створення нових триботехнічних композиційних матеріалів на основі тугоплавких сполук для нанесення зносостійких покриттів на деталі зі сталі. В якості основного об'єкту дослідження обрано диборид титану, який має високі фізико-механічні і експлуатаційні властивості [1]. Для покращення зносо- та жаростійкості до матеріалу вводили 20% (мас.) карбіду кремнію [2, 3].

Однак раціональне використання цих матеріалів із-за високої їх крихкості можливе лише в комплексі з металевими зв'язками. Металева зв'язка в композиційних матеріалах на основі тугоплавких сполук повинна задовольняти наступним умовам [4, 5]:

композит в системі тугоплавка сполука—металева зв'язка в процесі міжфазної взаємодії повинен утворюватися за контактних кутів змочування, близьких до нульових.

відсутність активної хімічної взаємодії між тугоплавкою складовою і металевою зв'язкою.

В якості металевої зв'язки для матеріалів на основі TiB_2-SiC доцільно використовувати сплави на основі нікелю. Нікель має високу пластичність, тому буде сприяти зниженню крихкості матеріалу диборид титану—карбід кремнію. Крім того, нікель і титан мають близькі по значенню коефіцієнти термічного розширення. Цей параметр має велике значення, оскільки від нього залежить якість покриттів, структурна пристосовуваність компонентів покриття. Раніше було досліджено взаємодію дибориду титану та карбіду кремнію з нікелем та ніхромом. При взаємодії дибориду титану і карбіду кремнію з нікель-хромовими сплавами утворюються нові сполуки, що можуть призвести до крихкості зв'язки [6, 7].

Мета проведених досліджень — вивчення закономірностей змочування і особливостей контактної взаємодії в системах $(TiB_2-SiC)-(Ni-Cr)$ для

* О. П. Уманський — доктор технічних наук, ведучий науковий співробітник, Інститут проблем матеріалознавства ім. І. М. Францевича НАН України; М. С. Стороженко — аспірант цієї ж установи; А. Д. Панасюк — доктор технічних наук, професор цієї ж установи; В. П. Коновал — кандидат технічних наук, науковий співробітник цієї ж установи.

визначення оптимального складу металевої зв'язки композиційних матеріалів на основі дибориду титану—карбіду кремнію.

Методика і об'єкти експерименту

Дослідження контактної взаємодії матеріалу дибориду титану—карбіду кремнію зі сплавами на основі нікелю проводили методом лежачої краплі у вакуумі при $T = 1550\text{ }^{\circ}\text{C}$ протягом 30 хв [7, 8]. Склад і структуру фаз, що утворюються при взаємодії підкладки і сплаву, вивчали на електронному мікроаналізаторі Camebax SX-50. Зразки підкладок були отримані гарячим пресуванням з наступною обробкою їх поверхні. Вихідний порошок $\text{TiB}_2\text{—SiC}$ отримували змішуванням в планетарному млині в середовищі спирту порошоків TiB_2 та SiC у співвідношенні 4 : 1. Сплави Ni—Cr в концентраційному інтервалі 5—25% (мас.) Cr були отримані з відповідних порошоків плавленням в вакуумній печі СШВ.

Результати досліджень та їх обговорення

При змочуванні $\text{TiB}_2\text{—SiC}$ чистим нікелем на поверхні утворюється початковий контактний кут 62° , а потім протягом 5 хв встановлюється рівноважний крайовий кут змочування, котрий дорівнює 36° (рис. 1).

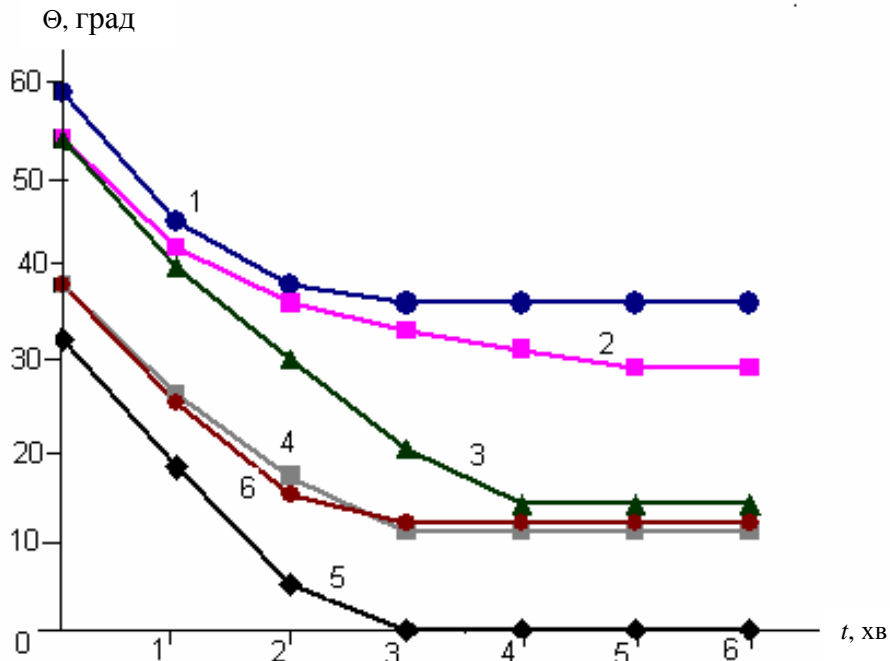


Рис. 1. Кінетика змочування $\text{TiB}_2\text{—SiC}$ нікелем (1) та сплавами Ni—Cr з вмістом хрому (% (мас.)): 2 — 5; 3 — 10; 4 — 15; 5 — 20; 6 — 25

Fig. 1. Kinetics of wetting of $\text{TiB}_2\text{—SiC}$ by nickel (1) and alloys on the base of nickel with chromium additives (% (mas.)): 2 — 5; 3 — 10; 4 — 15; 5 — 20; 6 — 25

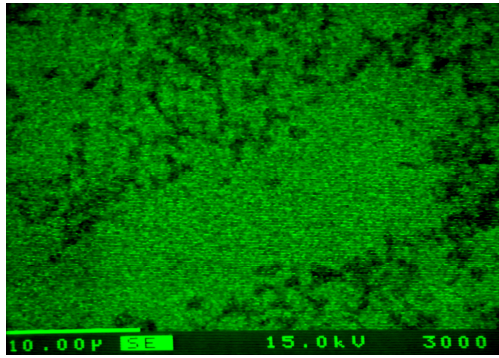


Рис. 2. Мікроструктура краплі системи $(\text{TiB}_2\text{—SiC})\text{—Ni}$

Fig. 2. Microstructure of a drop of $(\text{TiB}_2\text{—SiC})\text{—Ni}$ system

На електронному мікроскопі проведено дослідження зони взаємодії $(\text{TiB}_2\text{—SiC})\text{—Ni}$. В зоні краплі виявляються зерна світлої та темної фаз (рис. 2).

Світла фаза характеризується наявністю нікелю та кремнію, темна фаза містить нікель і титан. Глибина перехідної зони системи $(\text{TiB}_2\text{—SiC})\text{—Ni}$ досягає 200 мкм, ця зона має гетерофазну структуру (рис. 3). В зоні контакту виявлено кремній, нікель та титан (рис. 4). Мікротвердість перехідної зони становить 9—10 ГПа, що відповідає мікротвердості силіцидних фаз нікелю. Очевидно, в процесі взаємодії краплі та підкладки утворюються силіциди нікелю Ni_3Si , Ni_5Si_2 , які будуть призводити до крихкості зв'язки.

Нікель для даної системи є дуже активним хімічним елементом, який сприяє утворенню нових хімічних сполук, що в кінцевому результаті призведе до крихкості матеріалу. Тому необхідне введення до сплаву другого компонента, який би запобігав активній хімічній взаємодії нікелю та сприяв його кращому розтіканню. Методом лежачої краплі в аргоні встановлено, що введення хрому знижує $\sigma_{\text{Ni—Cr}}$ при 1550 °C [9], тому домішки хрому повинні інтенсифікувати змочування сплавом тугоплавкої фази та зменшувати активність нікелю, тим самим знижуючи інтенсивність взаємодії сплаву з тугоплавкою складовою та запобігаючи утворенню нових хімічних сполук [5]. Введення до сплаву хрому, який є поверхнево-активним елементом, сприяє утворенню нульових кутів змочування в системі $(\text{TiB}_2\text{—SiC})\text{—(Ni—Cr)}$ (таблиця).

Невеликі добавки хрому (5% (мас.)) сприяють розтіканню сплаву по поверхні $\text{TiB}_2\text{—SiC}$: утворюється кут 54°, який зменшується протягом 6 хв до 29°. Далі стан системи стабілізується і подальших змін не відбувається (див. рис. 1).

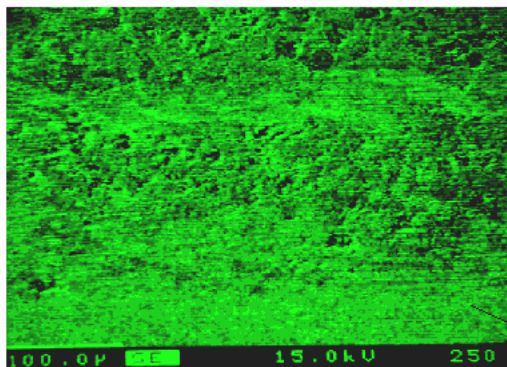


Рис. 3. Мікроструктура зони контакту системи $(\text{TiB}_2\text{—SiC})\text{—Ni}$: 1 — $(\text{TiB}_2\text{—SiC})$; 2 — Ni

Fig. 3. Microstructure of interaction zone $(\text{TiB}_2\text{—SiC})\text{—Ni}$ system: 1 — $(\text{TiB}_2\text{—SiC})$; 2 — Ni

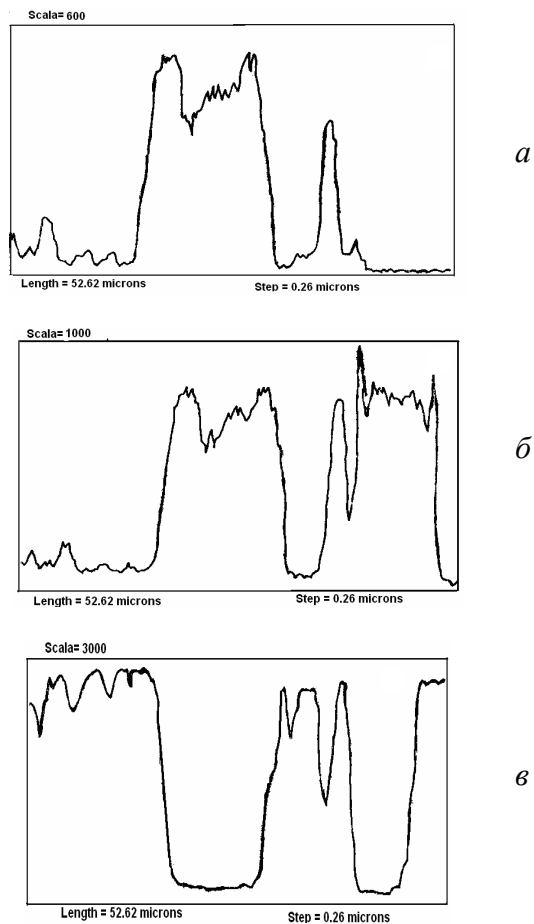
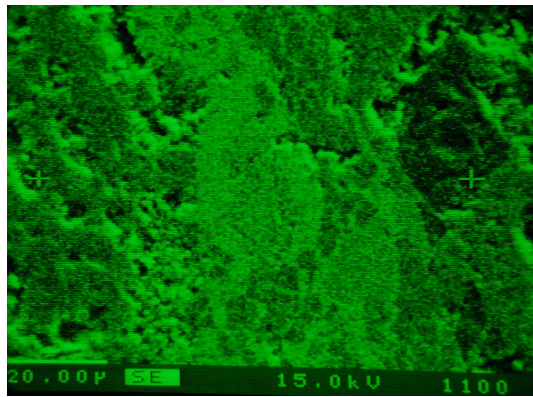


Рис. 4. Мікроструктура зони взаємодії (TiB_2 — SiC)— Ni і розподіл в ній елементів: никелю (*a*), кремнію (*б*) та титану (*в*)

Fig. 4. Microstructure of interaction zone (TiB_2 — SiC)— Ni and distribution of elements in it: nickel (*a*), silicon (*б*) and titanium (*в*)

Енергетичні параметри змочування дибориду титану—карбїду кремнію сплавами Ni—Cr (вакуум — 1,33 МПа, $T = 1550\text{ }^{\circ}\text{C}$)

Energetic parameters of wetting of $(\text{TiB}_2\text{—SiC})$ by Ni—Cr alloys (vacuum — 1,33 MPa, $T = 1550\text{ }^{\circ}\text{C}$)

Розплав, % (мас.)	Час контакту, хв	Контактний кут, град	Поверхневий натяг розплаву, мДж/м ² [9]	Робота адгезії, мДж/м ²
Ni	10	36	1700	3075
Ni—5Cr	2	29	1664	3119
Ni—10Cr	3	14	1625	3201
Ni—15Cr	3	10	1545	3066
Ni—20Cr	3	0	1529	3057
Ni—25Cr	3	12	1490	2947

Електронно-графічні дослідження виявили в нікелевій фазі наявність титану і кремнію, але їх інтенсивність значно менша в порівнянні з краплею в системі $(\text{TiB}_2\text{—SiC})\text{—Ni}$. Глибина зони взаємодії становить близько 60 мкм і має двофазну структуру (рис. 5, а). Очевидно, що тут, як і у випадку з чистим нікелем, відбувається хімічна взаємодія з утворенням силіцидів нікелю, однак ця взаємодія менш інтенсивна.

Подальше додавання хрому в кількості 10—20% (мас.) монотонно знижує контактні кути змочування (див. рис. 1). При взаємодії $\text{TiB}_2\text{—SiC}$ зі сплавом Ni—10% Cr утворюється початковий кут 35° , який протягом 4 хв зменшується до 15° . Сплав Ni—15% Cr розтікається по поверхні $\text{TiB}_2\text{—SiC}$ з утворенням рівноважного контактного кута 11° протягом 3 хв. При змочуванні твердої фази сплавом Ni—20% Cr утворюється початковий кут 30° , а через 3 хв розтікання сплаву повністю завершується з утворенням нульового кута.

Мікроструктура зони контакту системи $(\text{TiB}_2\text{—SiC})\text{—(Ni—20\% Cr)}$ характеризується чіткою межею між металевим сплавом і тугоплавкою складовою (рис. 5, б). В результаті змочування не відбувається перерозподілу елементів і не виявлено нових хімічних сполук, про що свідчать дані мікрорентгеноспектрального аналізу. Зона краплі, на відміну від краплі в системі $(\text{TiB}_2\text{—SiC})\text{—Ni}$, однофазна. Спостерігаються сліди титану і кремнію, а також поодинокі зерна хрому, виявлені на контактній межі металевої фази з тугоплавкою сполукою (рис. 6, а).

З наступним додаванням хрому (25% (мас.)) контактний кут змочування збільшується. Глибина зони взаємодії становить близько 150 мкм. При цьому на межі взаємодії зі сторони краплі виявлено утворення суцільної світло-сірої підзони (50—60 мкм), збагаченої хромом (рис. 6, б). Утворення цієї фази, з одного боку, і збіднення краплі хромом, з другого, очевидно, сприяють погіршенню змочування в системі

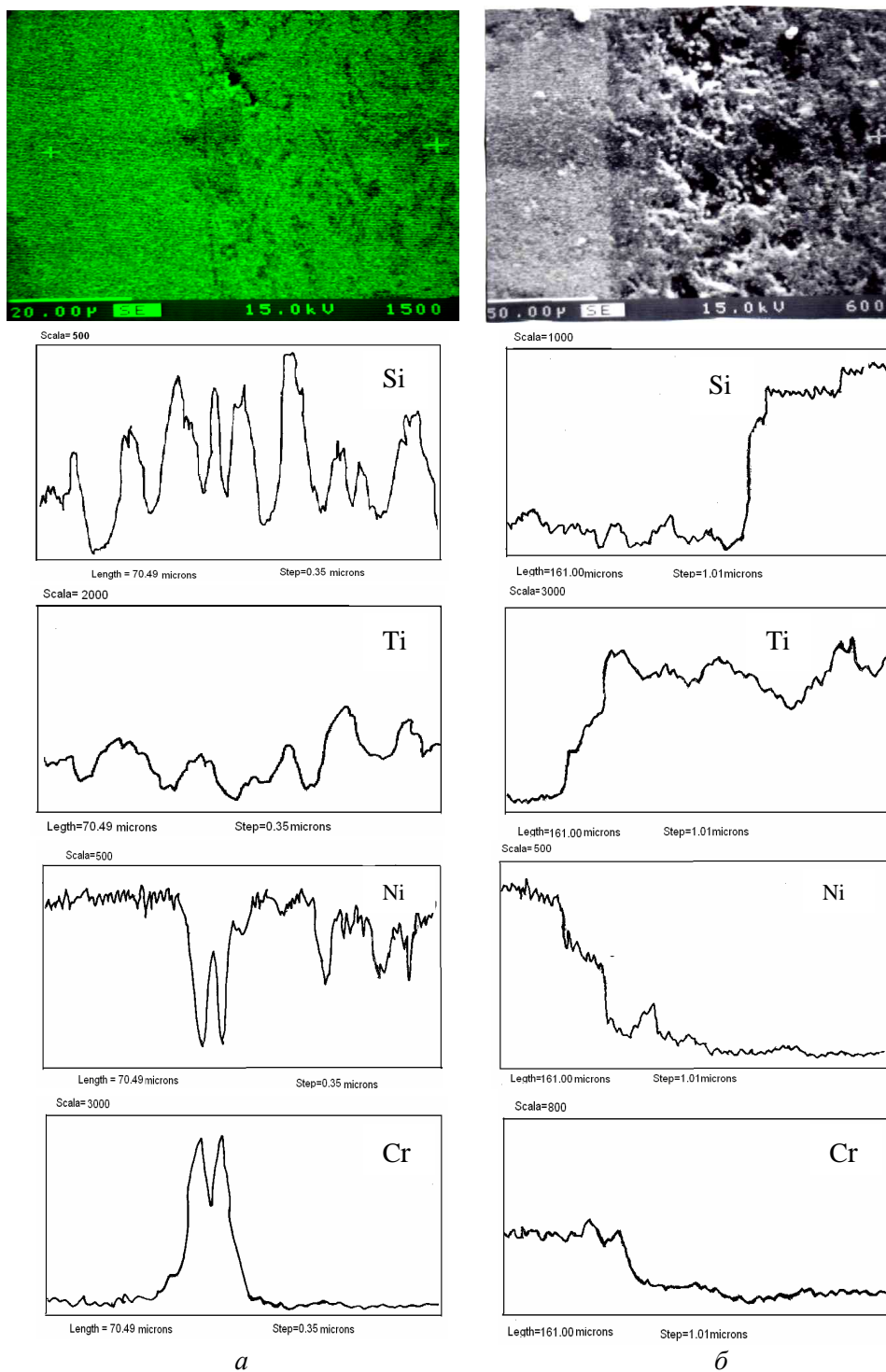


Рис. 5. Мікροструктура зон взаємодії $(\text{TiB}_2\text{—SiC})\text{—}(\text{Ni—5\% Cr})$ (а) і $(\text{TiB}_2\text{—SiC})\text{—}(\text{Ni—20\% Cr})$ (б) та розподіл в них елементів: кремнію, титану, нікелю, хрому

Fig. 5. Microstructure of interaction zone $(\text{TiB}_2\text{—SiC})\text{—}(\text{Ni—5\% Cr})$ (a) and $(\text{TiB}_2\text{—SiC})\text{—}(\text{Ni—20\% Cr})$ (b) distribution of elements in it: silumin, titanium, nickel, chromium

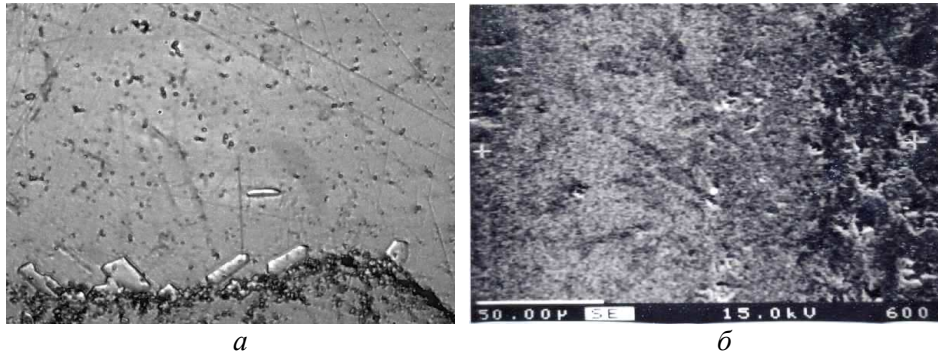


Рис. 6. Мікроструктура зон взаємодії $(\text{TiB}_2\text{—SiC})\text{—}(\text{Ni—20\% Cr})$ (а) та $(\text{TiB}_2\text{—SiC})\text{—}(\text{Ni—25\% Cr})$ (б)

Fig. 6. Microstructure of interaction zones $(\text{TiB}_2\text{—SiC})\text{—}(\text{Ni—20\% Cr})$ (a) and $(\text{TiB}_2\text{—SiC})\text{—}(\text{Ni—25\% Cr})$ (b)

$(\text{TiB}_2\text{—SiC})\text{—}(\text{Ni—25\% Cr})$. Крім того, в краплі виявлено підвищений вміст кремнію, що свідчить про утворення силіцидів нікелю. Тож, як і у випадку з чистим нікелем, має місце активна хімічна взаємодія між металевим розплавом та твердофазною складовою.

Висновки

Таким чином, на основі проведених досліджень можна зробити висновок, що система $(\text{TiB}_2\text{—SiC})\text{—Ni}$ характеризується великими контактними кутами та активною хімічною взаємодією, тому використання чистого нікелю в якості зв'язки в даній системі недоцільне. Домішки хрому (5—20% (мас.)) сприяють інтенсифікації змочування сплавом тугоплавкої фази та зменшують активність нікелю, тим самим знижують інтенсивність взаємодії сплаву з тугоплавкою складовою, запобігаючи утворенню хімічних сполук. При подальшому підвищенні вмісту хрому (25% (мас.)) в сплаві збільшується контактний кут змочування. Нульові контактні кути при змочуванні та відсутність активної хімічної взаємодії між компонентами спостерігаються при використанні сплаву Ni—20\% Cr , який є перспективною металевою зв'язкою для композиційних матеріалів на основі $\text{TiB}_2\text{—SiC}$.

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. Косолапова Т. Я., Андреева Т. В., Гнесин Г. Г. и др. Неметаллические тугоплавкие соединения. — М.: Металлургия, 1985. — 224 с.
3. Гнесин Г. Г. Карбидокремниевые материалы. — М.: Металлургия, 1977. — 216 с.
4. Уманский О. П. Наукові принципи вибору структурних складових і створення композиційних матеріалів на основі тугоплавких сполук титану і кремнію з підвищеною зносо- та корозійною стійкістю: Автореф. ... д-ра техн. наук. — К.: Ін-т пробл. матеріалознавства НАН України, 2003. — 39 с.

5. Єременко В. Н., Найдич Ю. В. Змочування рідкими металами поверхонь тугоплавких сполук. — Львів: Вид-во АН УРСР, 1958. — 60 с.
6. Самсонов Г. В., Панасюк А. Д., Белый В. А., Беломыльцев А. И. Изыскание защитных покрытий на волокнах из SiC в контакте с никелевыми сплавами // Порошковая металлургия. — 1975. — № 3. — С. 47—50.
7. Самсонов Г. В. Характер взаимодействия борида титана с металлами группы железа // Металловедение и обработка металлов. — 1958. — № 1. — С. 35—38.
8. Найдич Ю. В. Контактные явления в металлических расплавах. — К.: Наук. думка, 1972. — 196 с.
9. Ниженко В. И., Флока Л. И. Поверхностное натяжение жидких металлов и сплавов. — М.: Металлургия, 1981. — 208 с.

Надійшла 01.12.08

Umansky A. P., Storozhenko M. S., Panasyuk A. D., Konoval V. P.

Research of contact interaction of TiB₂—SiC with Ni—Cr alloys

The contact interaction of TiB₂—SiC 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 TiB₂—SiC because chromium is surface-active element and promotes reducing surface tension of melt Ni—Cr. The microstructure of interaction zone of TiB₂—SiC with Ni—Cr alloys have been studied. The optimum compositions of metallic binders for composite materials on the base of titanium diboride-silumin carbide are determined.