

А. Е. Терентьев, В. П. Красовский, М. С. Стороженко,  
А. П. Уманский, И. С. Марценюк\*

## ИССЛЕДОВАНИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТЕЙ СМАЧИВАНИЯ БОРИДОВ ЦИРКОНИЯ, ТИТАНА, ХРОМА И КАРБИДА ТИТАНА САМОФЛЮСУЮЩИМСЯ СПЛАВОМ НА НИКЕЛЕВОЙ ОСНОВЕ

Исследовано контактное взаимодействие горячепрессованной керамики из боридов циркония, титана, хрома и карбида титана с эвтектическим самофлюсующимся сплавом на никелевой основе Ni—Cr—Si—B—C марки ПР-НХ16СР3. Изучена кинетика и определены краевые углы смачивания в этих системах. Выявлено, что самофлюсующийся сплав смачивает карбид титана с образованием контактного угла смачивания 49°. Система ZrB<sub>2</sub>—(Ni—Cr—Si—B) характеризуется контактным углом смачивания 40°. Сплав Ni—Cr—Si—B—C растекается по поверхности бориды титана с образованием контактного угла 34°. Установлено, что оптимальной при создании композиционного материала для износостойких газотермических покрытий является система ПГ-НХ16-СР3—TiB<sub>2</sub>.

*Ключевые слова:* самофлюсующийся сплав, смачивание, контактный угол, контактная зона, диборид титана, диборид циркония, диборид хрома, карбид титана, газотермические покрытия.

### Введение

Создание новых композиционных порошковых материалов для защитных газотермических покрытий с повышенным сопротивлением износу является актуальной и важной задачей для авиационной, нефтегазовой, машиностроительной и других отраслей промышленности. Покрытия из композиционных материалов, в которых в качестве матрицы используются эвтектические самофлюсующиеся сплавы системы Ni—Cr—Si—B—C, а в качестве упрочняющей фазы — добавки карбидов и боридов титана, циркония и хрома, позволяют сочетать высокие физико-механические свойства карбидов и боридов с высокой вязкостью и пластичностью сплавов и значительно повысить стойкость к износу узла трения в целом [1, 2]. Эвтектические сплавы применяются в качестве матрицы благодаря сравнительно невысокой температуре плавления (950—1080 °С), они также позволяют регулировать твердость в широких пределах (от 90 HRB до 62 HRC), изменяя соотношение компонентов в химическом составе [3]. Существует ряд композиционных материалов для напыления, выпускаемых различными фирмами, которые являются механическими смесями или конгломерированными на различных связках порошками и состоят из никель-хромовой матрицы и упрочняющих фаз в виде карбидов вольфрама, хрома, титана [4]. Недостатком таких

---

\* А. Е. Терентьев — научный сотрудник, Институт проблем материаловедения им. И. Н. Францевича НАН Украины, г. Киев; В. П. Красовский — кандидат химических наук, старший научный сотрудник, там же; М. С. Стороженко — кандидат технических наук, научный сотрудник, там же; А. П. Уманский — доктор технических наук, старший научный сотрудник, там же; И. С. Марценюк — младший научный сотрудник, там же.

© А. Е. Терентьев, В. П. Красовский, М. С. Стороженко, А. П. Уманский, И. С. Марценюк, 2012

порошковых материалов является различие плотности и формы частиц ингредиентов в смесях, что приводит к их сегрегации во время нанесения покрытия и отрицательно влияет на качество покрытия.

Более приемлемыми для нанесения покрытий являются композиционные порошки, полученные высокотемпературным спеканием в защитной атмосфере с последующим измельчением. При жидкофазном спекании композитов системы металлическая матрица—тугоплавкая составляющая происходит взаимодействие их компонентов, улучшается когезионная связь между матричным сплавом и частицами упрочняющей фазы и уменьшается склонность к выкрашиванию в покрытиях при эксплуатации. Поэтому необходимо изучение физико-химической совместимости металлической матрицы и тугоплавких добавок при получении композиционного порошкового материала и формировании газотермических покрытий из него, а также при подборе для него компонентов.

Выбирая металлическую связку при создании композиционных материалов, необходимо учитывать два основных условия:

она должна смачивать тугоплавкое соединение с образованием в процессе межфазного взаимодействия контактных углов смачивания  $\theta \ll 90^\circ$ ;

не вступать в активное взаимодействие с тугоплавким соединением с образованием новых химических соединений.

Цель данной работы — исследовать контактное взаимодействие самофлюсующегося эвтектического сплава на никелевой основе системы Ni—Cr—Si—B—C с боридами циркония, титана, хрома и карбидом титана в вакууме при температурах 1000—1100 °С, что позволит сделать выбор оптимальной пары компонентов композиционного порошкового материала для газотермических покрытий повышенной износостойкости.

### *Материалы и постановка исследования*

В качестве матрицы в композитах системы (Ni—Cr—Si—B—C)—тугоплавкое соединение выбран серийный материал марки ПР-НХ16СР3 (ОАО "Полема", Россия) состава, % (мас.): Cr — 16, В — 2,7, Si — 3,2, С — 0,75, Fe — < 5, Ni — ост. Навески порошка массой 0,5—1 г сплавляли в алундовых тиглях при  $T = 1050\text{—}1100$  °С в электропечи СНО-1,6,2,5.1/12,5. Пластинки из TiC, ZrB<sub>2</sub>, TiB<sub>2</sub> и CrB<sub>2</sub> получали горячим прессованием с последующим шлифованием и обезжириванием.

Кинетику смачивания и краевого угол смачивания определяли методом лежащей капли в вакууме  $2 \cdot 10^{-3}$  Па при  $T = 1050$  °С [5]. Структуру, микротвёрдость и состав фаз, которые образуются при контактном взаимодействии тугоплавкой подложки и сплава, изучали с помощью растрового электронного микроскопа РЭМ-106, оптического микроскопа ММР-4 и микротвердомера ПМТ-3.

### *Результаты исследований и их обсуждение*

Результаты исследований кинетики краевых углов смачивания  $\theta$  представлены на рис. 1. Начальные углы смачивания в системах ПР-НХ16СР3—TiC, ZrB<sub>2</sub> и TiB<sub>2</sub> имеют близкие значения и находятся в пределах 100—130°. При увеличении времени выдержки их значения

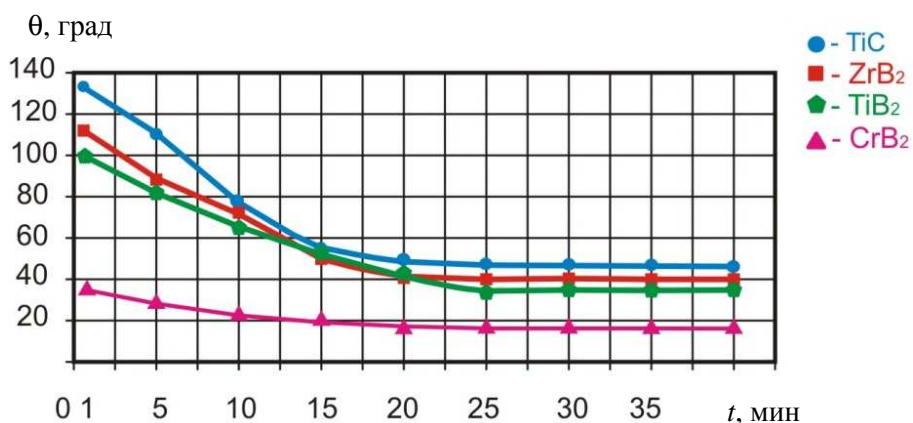


Рис. 1. Кинетика смачивания в системах (Ni—Cr—B—Si)—тугоплавкое соединение при температуре 1050 °С

Fig. 1. Kinetics of wetting systems (Ni—Cr—B—Si)—refractory compound at a temperature of 1050 °C

довольно резко снижаются и через 15 мин становятся равными 51—54°. После 20 мин происходит полное растекание сплава по поверхности керамических пластин и краевые углы смачивания принимают свои равновесные значения. При этом наибольший угол ( $\theta = 49^\circ$ ) — в системе ПР-НХ16СР3—TiC, наименьший ( $\theta = 34^\circ$ ) — в системе ПР-НХ16СР3—TiB<sub>2</sub>

В системе ПР-НХ16-СР3— CrB<sub>2</sub> угол смачивания имеет в несколько раз меньшие значения. Так, уже на первой минуте  $\theta = 32^\circ$ , а на 15 мин капля практически полностью растеклась по поверхности подложки и краевой угол смачивания равен  $17^\circ$ .

По критерию краевого угла смачивания диборид хрома может рассматриваться как перспективный материал для использования в качестве упрочняющей добавки в композиционном порошковом материале для получения износостойких газотермических покрытий.

Для изучения микроструктуры капли и переходной зоны взаимодействия из образцов были приготовлены поперечные шлифы, фотографии которых представлены на рис. 2—5. На рисунках видно, что во всех случаях капля из сплава ПР-НХ16-СР3 имеет гетерофазную структуру. Очевидно, при медленном охлаждении капли (вместе с вакуумной печью) создаются благоприятные условия для взаимодействия хрома, бора и углерода, входящих в состав исходного материала, с образованием при кристаллизации фаз различной геометрической формы и высокой твердости ( $H_u = 16—18$  ГПа), которые представляют собой карбиды, бориды и карбобориды хрома [3, 6, 7]. Это приводит к обеднению хромом исходного сплава и снижению его микротвердости. Микротвердость металлической составляющей примерно одинакова во всех случаях, незначительно выше у границы зоны контактного взаимодействия и находится в пределах 3,9—6,1 ГПа (у исходного материала  $H_u = 7—9$  ГПа.). Наличие пор и включений сферической формы

характерно для самофлюсующихся сплавов и вызвано процессами газовыделения и образования шлаков при флюсовании в процессе плавления. Шлаки обладают меньшей плотностью и всплывают к поверхности капли. Разное их количество и размер, вероятнее всего, свидетельствуют о различной интенсивности и скорости процессов газовыделения и флюсования в различных системах. Максимальный размер и количество пор наблюдаются в системе ПР-НХ16-СР3—TiB<sub>2</sub>, а в системе ПР-НХ16-СР3—TiC они отсутствуют. В этой системе процессы газовыделения проходили очень интенсивно. При  $T = 1100$  °С капля пульсировала и к началу охлаждения успела очиститься от растворенных в ней газов.

Зона контактного взаимодействия во всех рассматриваемых системах многофазная (рис. 3, 4). В системах ПГ-НХ16-СР3—TiC и ПГ-НХ16-СР3—ZrB<sub>2</sub> она довольно широкая (180—250 мкм), в ней наблюдается изменение структуры и снижение микротвердости (22,2 и 16,6 ГПа соответственно). Хорошо просматриваются три фазы. Для системы ПГ-НХ16-СР3—TiC — темно-серая, светло-серая и светлая, предположительно

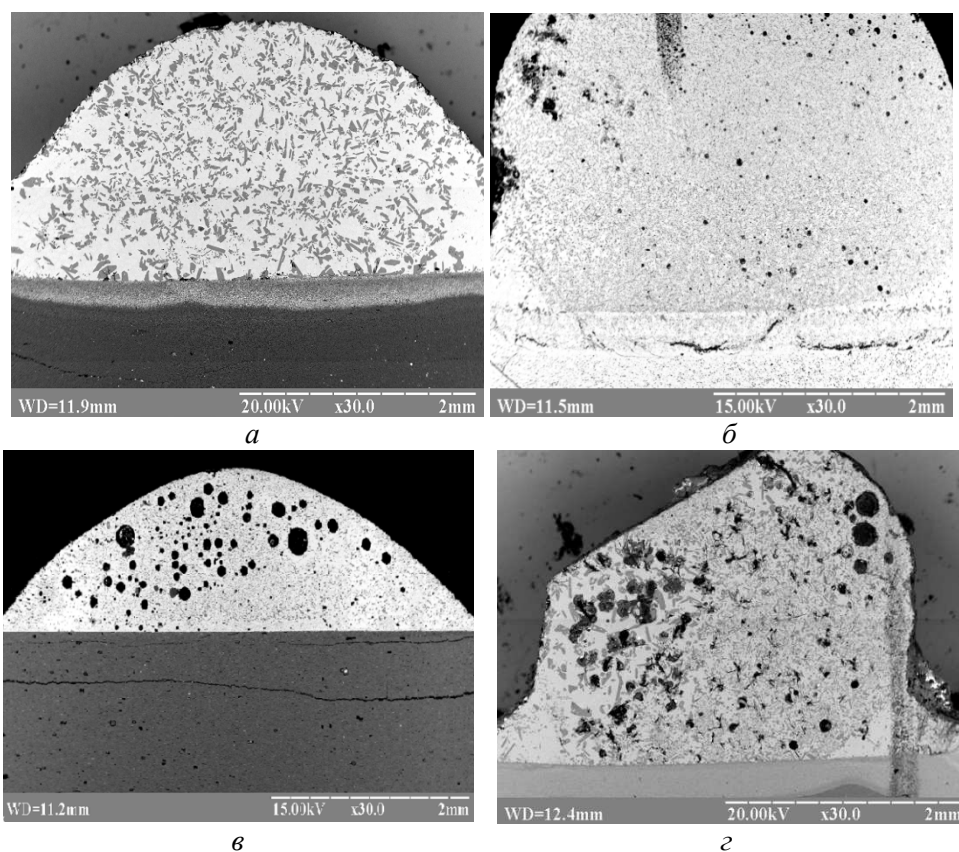


Рис. 2. Структура капли сплава Ni—Cr—B—Si на керамической подложке: *а* — TiC; *б* — ZrB<sub>2</sub>; *в* — TiB<sub>2</sub>; *г* — CrB<sub>2</sub>

Fig. 2. Structure drops alloy Ni—Cr—B—Si on a ceramic substrate: *a* — TiC; *б* — ZrB<sub>2</sub>; *в* — TiB<sub>2</sub>; *г* — CrB<sub>2</sub>

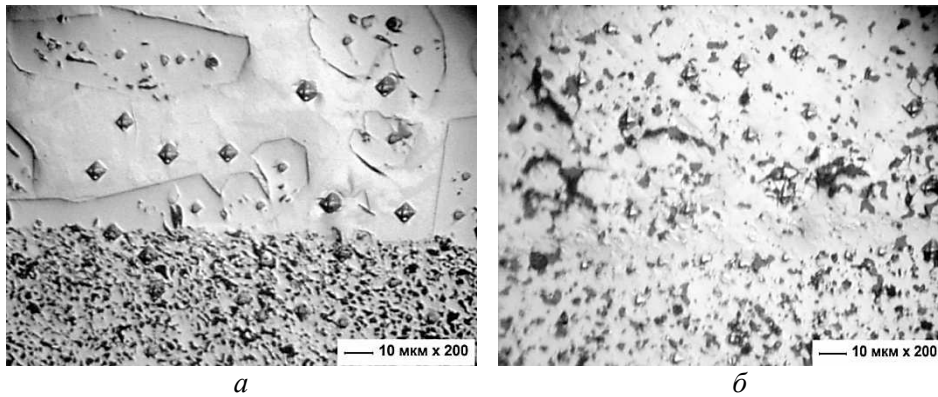


Рис. 3. Структура (x200) переходной зоны взаимодействия сплава Ni—Cr—V—Si с керамикой: *a* — TiC; *б* — ZrB<sub>2</sub>

Fig. 3. The structure (x200) of the transition zone of interaction alloy Ni—Cr—V—Si with ceramics: *a* — TiC; *б* — ZrB<sub>2</sub>

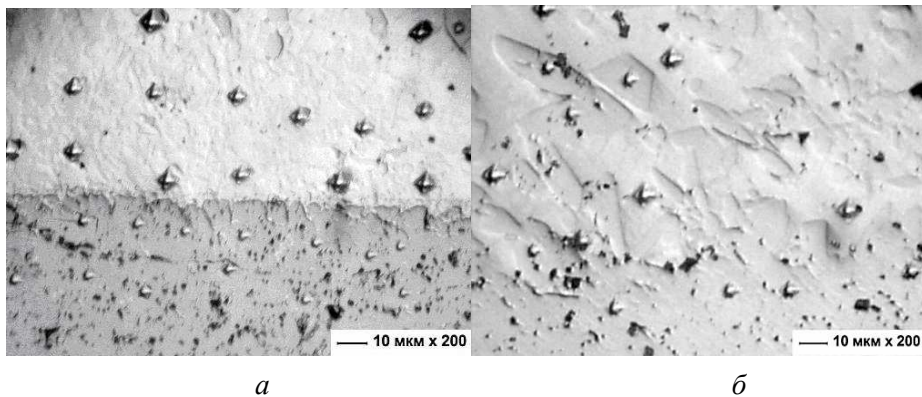


Рис. 4. Структура (x200) переходной зоны взаимодействия сплава Ni—Cr—V—Si с керамикой: *a* — TiB<sub>2</sub>; *б* — CrB<sub>2</sub>

Fig. 4. The structure (x200) of the transition zone of interaction alloy Ni—Cr—V—Si with ceramics: *a* — TiB<sub>2</sub>; *б* — CrB<sub>2</sub>

карбид титана, карбоборид хрома и сплав на основе никеля, обогащенный титаном, соответственно. Для системы ПГ-НХ16-СР3—ZrB<sub>2</sub> это диборид циркония, борид хрома и никелевый сплав, обогащенный цирконием. Эти результаты требуют более детальной проверки и являются предметом дальнейших исследований авторов.

Наиболее оптимальной с точки зрения создания композиционного порошкового материала является система ПГ-НХ16-СР3—TiB<sub>2</sub>. При температурах 970—1050 °С и краевом угле смачивания  $\theta = 34^\circ$  компоненты системы слабо взаимодействуют между собой. Об этом свидетельствует и структура контактной зоны. Её глубина составляет 20—40 мкм. В ней две фазы — темно-серая и светлая. Диборид титана (темно-серая фаза) незначительно растворился по границам зерен и керамика пропиталась сплавом на основе никеля (светлая фаза).

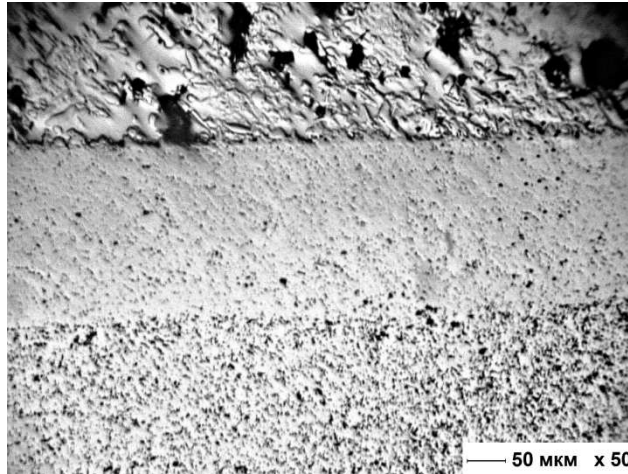


Рис. 5. Структура (x50) переходной зоны контактного взаимодействия системы Ni—Cr—B—Si)—CrB<sub>2</sub> с керамикой

Fig. 5. The structure (x50) of the transition zone of interaction alloy Ni—Cr—B—Si)—CrB<sub>2</sub> with ceramics

Более детальное рассмотрение зоны контактного взаимодействия системы ПГ-НХ16-СР3—CrB<sub>2</sub> (рис. 5) показало, что она имеет измененную гетерофазную структуру и наибольшую глубину (300—360 мкм).

Микротвёрдость переходной зоны ниже, чем у подложки (18—21 ГПа) и находится в пределах 14—15 ГПа. Это свидетельствует об активном взаимодействии компонентов системы с образованием новых химических соединений.

### **Выводы**

Установлено, что при высокотемпературном смачивании во всех рассматриваемых системах ПГ-НХ16-СР3—тугоплавкое соединение краевой угол смачивания  $\theta < 90^\circ$ . Наименьшее его значение — в системе ПГ-НХ16-СР3—CrB<sub>2</sub> ( $\theta = 34^\circ$ ), однако обнаружено, что между компонентами этой системы при температурах 970—1050 °С возникает активное взаимодействие, что является нежелательным при создании композиционных материалов.

Минимальное взаимодействие между компонентами наблюдается в системе ПГ-НХ16-СР3—TiB<sub>2</sub>, при этом краевой угол смачивания  $\theta = 34^\circ$ , что удовлетворяет основным критериям при создании композиционных материалов. Таким образом, эта система может быть рекомендована к использованию в композиционном порошковом материале для получения износостойких газотермических покрытий.

**РЕЗЮМЕ.** Досліджено контактну взаємодію гарячепресованої кераміки з боридів цирконію, титану, хрому і карбіду титану з евтектичним самофлюсівним сплавом на нікелевій основі Ni—Cr—Si—B—C марки

ПР-НХ16СРЗ. Вивчено кінетику та визначено крайові кути змочування в цих системах. Виявлено, що самофлюсівний сплав змочує карбід титану з утворенням контактного кута змочування 49°. Система  $ZrB_2-(Ni-Cr-Si-B-C)$  характеризується контактним кутом змочування 40°. Сплав  $Ni-Cr-Si-B-C$  розтікається по поверхні дибориду титану з утворенням контактного кута 34°. Встановлено, що оптимальною при створенні композиційного матеріалу для зносостійких газотермічних покриттів є система ПГ-НХ16-СРЗ— $TiB_2$ .

**Ключові слова:** самофлюсівний сплав, змочування, контактний кут, контактна зона, диборид титану, диборид цирконію, диборид хрому, карбід титану, газотермічні покриття.

1. *Клинская-Руденская Н. А.* О влиянии тугоплавких добавок на структуру и свойства покрытий из самофлюсующихся сплавов ПГ-10К-01 и ПГСР-3 / Н. А. Клинская-Руденская, Б. П. Кузьмин // Физика и химия обработки материалов. — 1996. — № 1. — С. 55—61.
2. *Клинская-Руденская Н. А.* Особенности композиционных покрытий на основе  $Ni-Cr-B-Si$  сплавов. Исследование износостойкости покрытий / Н. А. Клинская-Руденская, В. А. Копысов, С. В. Коцот // Там же. — 1994. — № 6. — С. 52—57.
3. *Гадалов В. Н.* Электроискровые покрытия из самофлюсующихся материалов на никельхромовой основе на быстрорежущей стали/ В. Н. Гадалов, В. В. Самойлов, А. И. Лыткин // Успехи современного естествознания. — 2009. — № 5. — С. 43—45.
4. *Борисов Ю. С.* Газотермические покрытия из порошковых материалов: (Справ.) / [Ю. С. Борисов, О. А. Харламов, С. Л. Сидоренко, Е. Н. Ардатовская] // К.: Наук. думка, 1983. — 568 с.
5. *Найдич Ю. В.* Контактные явления в металлических расплавах. — К.: Наук. думка, 1972. — 196 с.
6. *Иванько А. А.* Твердость: (Монография). — К.: Наук. думка, 1968. — 128 с.
7. *Самсонов Г. В.* Тугоплавкие соединения: (Справ.) / Г. В. Самсонов, И. М. Винницкий. — М.: Металлургия, 1976. — 557 с.

Поступила 09.09.12

**Terentjev A. Ye., Krasovsky V. P., Storozhenko M. S., Umansky A. P.,  
Martzenyuk I. S.**

#### **Investigation of zirconium, titanium, chromium borides and titanium carbide with Ni-based self-fluxing alloy**

The wettability of titanium, zirconium, chromium diboride and titanium carbide with melted Ni-based self-fluxing alloy of  $Ni-Cr-Si-B$  system has been investigated. The contact angle of the  $TiC$  wetting with melted alloy is equal to 49°. The contact angle in the  $ZrB_2-(Ni-Cr-Si-B)$  system is equal to 40°. The Ni-based alloy wets  $TiB_2$  with the formation of contact angle of 34°. The alloy is spread along the  $CrB_2$  surface with formation of contact angle equal to 17°. The  $TiB_2-(Ni-Cr-Si-B)$  system was chosen for the new gas-thermal coatings production because of good wetting and minimal interaction between the components of melted drop and hard boride.

**Keywords:** self-fluxing alloy, wetting, contact angle, titanium boride, zirconium boride, chromium boride, titanium carbide, gas-thermal coatings.