

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  $\text{TiCrB}_2$  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  $\text{TiCrB}_2$  образуются оксидные пленки  $\text{TiO}_2$  и  $\text{V}_2\text{O}_3$ , а на композиционном материале  $\text{TiCrB}_2\text{–NiAlCr}$  дополнительно формируется небольшое количество  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .*

**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 ( $\text{TiCrB}_2$ ). Данный материал представляет собой твердый раствор хрома в дибориде титана, который получают совместным восстановлением карбидом бора оксидов  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  и  $\text{TiO}_2$  при температуре 1800–1900 °С в среде водорода. В сравнении с простыми боридами ( $\text{TiB}_2$ ,  $\text{CrB}_2$ ) 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  $\text{TiCrB}_2$  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  $\text{TiCrB}_2$  металлических добавок увеличивает прочность и износостойкость материала. Данные о влиянии металлических добавок на жаростойкость таких керметов практически отсутствуют, хотя они представляют

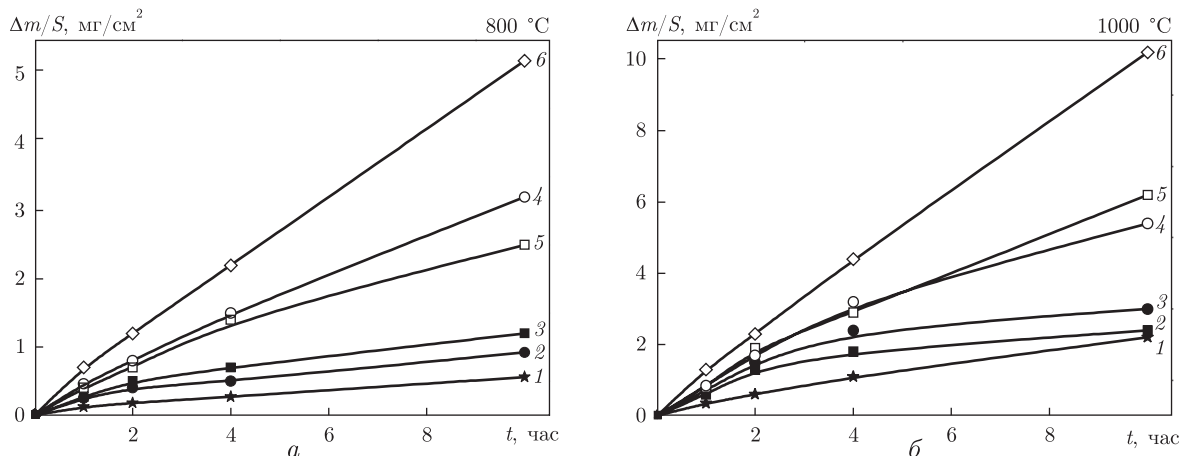


Рис. 1. Кинетика окисления материалов и покрытий при  $800\text{ }^\circ\text{C}$  (а) и  $1000\text{ }^\circ\text{C}$  (б): 1 –  $\text{TiCrB}_2$ ; 2 – КМ  $\text{TiCrB}_2$ -25%  $\text{NiAlCr}$ ; 3 – КМ  $\text{TiCrB}_2$ -50%  $\text{NiAlCr}$ ; 4 – ДП  $\text{TiCrB}_2$ -25%  $\text{NiAlCr}$ ; 5 – ДП  $\text{TiCrB}_2$ -50%  $\text{NiAlCr}$ ; 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  $\text{NiAlCr}$ . Этот сплав хорошо смачивает  $\text{TiCrB}_2$  с образованием близких к нулевым контактных углов и при этом не взаимодействует с ним [8].

Исследуемые композиционные материалы  $\text{TiCrB}_2$ - (25 и 50% (об.))  $\text{NiAlCr}$  и чистый  $\text{TiCrB}_2$  были получены методом спекания порошковых смесей в вакууме и имели пористость 2–6%. Из композиционных материалов  $\text{TiCrB}_2$ - $\text{NiAlCr}$  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  $1000\text{ }^\circ\text{C}$  с выдержкой до 10 ч.

Полученные кинетические кривые изотермической выдержки при температурах 800 и  $1000\text{ }^\circ\text{C}$  (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  $\text{NiAlCr}$ -сплав до  $1000\text{ }^\circ\text{C}$  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  $1000\text{ }^\circ\text{C}$  (см. рис. 1, б). Также с увеличением температуры преимущество чистого  $\text{TiCrB}_2$  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  $1000\text{ }^\circ\text{C}$  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 высоко-температурного 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 TiCrB<sub>2</sub>-25% NiAlCr, в покрытии лучше ведет себя композит TiCrB<sub>2</sub>-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 <sub>2</sub>	$8,62 \cdot 10^{-10}$	$1,35 \cdot 10^{-8}$
КМ TiCrB <sub>2</sub> -25% NiAlCr	$2,36 \cdot 10^{-9}$	$1,6 \cdot 10^{-8}$
КМ TiCrB <sub>2</sub> -50% NiAlCr	$4 \cdot 10^{-9}$	$2,5 \cdot 10^{-8}$
ДП TiCrB <sub>2</sub> -25% NiAlCr	$2,85 \cdot 10^{-8}$	$1,07 \cdot 10^{-7}$
ДП TiCrB <sub>2</sub> -50% NiAlCr	$1,74 \cdot 10^{-8}$	$8,11 \cdot 10^{-8}$
X18H10T	$7,52 \cdot 10^{-8}$	$2,89 \cdot 10^{-7}$
TiO <sub>2</sub> (формирование) [10]	$1,3 \cdot 10^{-8}$	$6,7 \cdot 10^{-7}$

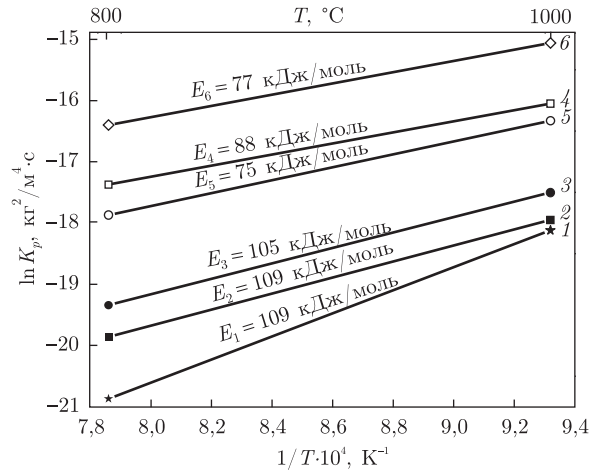


Рис. 2. Зависимость логарифма констант скорости окисления от обратной температуры для исследуемых материалов и покрытий: 1 — TiCrB<sub>2</sub>; 2 — КМ TiCrB<sub>2</sub>-25% NiAlCr; 3 — КМ TiCrB<sub>2</sub>-50% NiAlCr; 4 — ДП TiCrB<sub>2</sub>-25% NiAlCr; 5 — ДП TiCrB<sub>2</sub>-50% NiAlCr, 6 — X18H10T

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

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

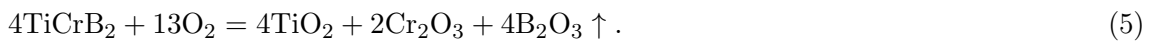
Предэкспоненциальный множитель  $\ln A$  — это так называемый стерический фактор реакции. Фактически величина  $E$  является энергией активации реакции окисления в том или ином температурном интервале [11].

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 TiCrB<sub>2</sub>-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 TiB<sub>2</sub> [12, 13] взаимодействия TiCrB<sub>2</sub> с кислородом воздуха протекают по реакции



При температуре 800 °С на поверхности образца формируется оксидная пленка, состоящая из TiO<sub>2</sub>, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и небольшого количества Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, которая достаточно хорошо защищает

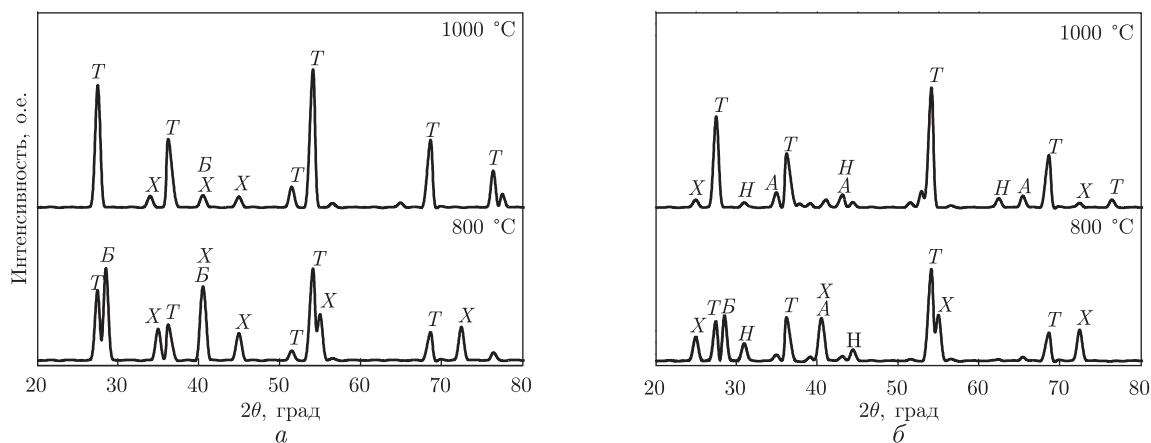


Рис. 3. Рентгенограмма окисленных при 800 и 1000 °С поверхностей материалов TiCrB<sub>2</sub> (а) и TiCrB<sub>2</sub>-25% NiAlCr (б): Т – TiO<sub>2</sub>; В – V<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; Х – Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; А – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; Н – NiCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>

материал от окисления. При повышении температуры до 1000 °С вследствие испарения V<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и разрыхления оксидной пленки жаростойкость материала снижается. Хром, вероятнее всего, образует внутренний оксидный слой, а на поверхности образца формируется оксидная пленка на основе TiO<sub>2</sub> (см. рис. 3, а).

В процессе окисления композиционного материала TiCrB<sub>2</sub>-25% NiAlCr при 800 °С также формируется оксидная пленка на основе TiO<sub>2</sub>, V<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. При 1000 °С V<sub>2</sub>O<sub>3</sub> испаряется, а оксидная пленка в основном состоит из TiO<sub>2</sub>, хотя также обнаружены следы оксидов Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и NiCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. (см. рис. 3, б). С повышением температуры и выдержки количество Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> должно увеличиваться, способствуя увеличению защитных свойств пленки. Также возможно формирование сложных оксидных фаз, таких как Cr<sub>2</sub>TiO<sub>5</sub>, Al<sub>2</sub>TiO<sub>5</sub>, 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 TiCrB<sub>2</sub>-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. Контактне взаємодія подвійного дибориду титана і хрому со сплавами Fe-Cr // Порошк. металургія. – 2007. – № 1–2. – С. 109–115.

5. *Коновал В. П.* Зносостійкість металокерамічних покриттів при фретгінг-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., Жунковський 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 детонационных композиционных покрытий на основе TiCrB<sub>2</sub> и ZrB<sub>2</sub> // 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 TiB<sub>2</sub> and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiB<sub>2</sub> composite // J. Mater. Sci. – 1993. – **28**. – P. 649–653.
13. *Tampieri A., Landi E., Bellosi A.* On the oxidation behaviour of monolithic TiB<sub>2</sub> and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiB<sub>2</sub> and Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-TiB<sub>2</sub> composites // J. Therm. Anal. – 1992. – **38**. – P. 2657–2668.
14. *Бережной 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 25933, 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., Ochkas 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. *Berezhnoy A. S.* Multicomponent systems of oxides, Kiev: Naukova Dumka, 1970 (in Russian).

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  $\text{TiCrB}_2$  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  $\text{TiCrB}_2$  утворюються оксидні плівки  $\text{TiO}_2$  та  $\text{B}_2\text{O}_3$ , а на композиційному матеріалі  $\text{TiCrB}_2\text{–NiAlCr}$  додатково формується невелика кількість  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .*

**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  $\text{TiCrB}_2$  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  $\text{TiO}_2$  and  $\text{B}_2\text{O}_3$  are formed on the surface of oxidized  $\text{TiCrB}_2$  specimens. On the  $\text{TiCrB}_2\text{–NiAlCr}$  composite surface, a small amount of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  has been additionally formed.*

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