

---

## Отримання композиційних порошкових матеріалів та покриттів на основі дибориду титану

**Вячеслав Сироватка**

Відділ матеріалознавства та інженерії високостійких поверхневих шарів, Інститут проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича Національної академії наук України, Київ, Україна  
ORCID 0000-0001-5034-2656

### Для цитування цієї статті:

Сироватка Вячеслав. Отримання композиційних порошкових матеріалів та покриттів на основі дибориду титану. International Science Journal of Engineering & Agriculture Vol. 2, No. 3, 2023, pp. 10-17. doi:10.46299/j.isjea.20230203.02.

**Надійшла до редакції:** 03 травня 2023 р.; **Схвалено:** 08 травня 2023 р.;

**Опубліковано:** 01 червня 2023 р.

---

**Анотація:** Досліджено структуру та властивості композиційних порошкових матеріалів і детонаційних покриттів в залежності від їх складу і методу отримання. Встановлено, що при детонаційному напиленні отримання покриттів не відбувається поділ компонентів, що сприяє утворенню рівномірної дрібнодисперсної структури покриттів, подібній структурі композиційних матеріалів. Проведено порівняльні дослідження поведінки композиційних детонаційних покриттів в умовах сухого тертя в парі зі сталлю. Проаналізовано структуру композиційних порошків та покриттів залежно від їх складу. Встановлено, що детонаційні покриття володіють високою зносостійкістю, ніж покриття отримані по методу 2. Ймовірно причина полягає в тому, що структура складається з зерен дибориду титану, складних боридів титану, молібдену та заліза, а також металевої фази, яка є твердим розчином молібдену в залізі та наявності у структурі детонаційних покриттів складних боридів титану. Борид титану сприяє формуванню тонкокристалічної структури, а також зменшує схильність к утворенню оксидів металів та інтерметалідів. Оцінюючи ступінь однорідності структури отриманих порошкових матеріалів, необхідно відмітити те, що вона в значній мірі залежить від розміру вихідних часток порошкового сплаву. Структура порівняно крупних часток може успадковуватися структурою спеченого матеріалу. В процесі спікання при більш високій температурі матеріалу видні світлі титанові часточки з оболонками з алюмінію. В процесі спікання при високій температурі алюміній з оболонки може дифундувати в матрицю, але титанові ділянки залишаються. Порівняльними дослідженнями на зносостійкість детонаційних покриттів встановлено, що розроблені композиційні покриття можуть бути рекомендовані для використання у вигляді підшипників ковзання за важких умов роботи.

**Ключові слова:** композиційний порошковий матеріал, покриття, легуючий елемент, коефіцієнт тертя, знос.

---

### 1. Вступ

Відомо, що дибориду титану має високу твердість і задовільну стійкість до окислення, він є перспективною альтернативою традиційно використовуваному в зносостійких композиціях, що працюють при високих температурах, карбиду хрому ( $\text{Cr}_3\text{C}_2$ ). Основні способи синтезу боридних фаз титану є наступні: синтез з елементів (спікання або сплавлення), карботермічний метод, карбідоборний, боротермічний методи, осадження з газової фази, електроліз розплавлених середовищ. Найбільш поширеними способами синтезу дибориду титану є

спікання або сплавлення спресованих сумішей порошоків титану та бору. Зазвичай синтез боридів титану з елементів проводять у вакуумній печі за високих температур (порядку 1100-1200<sup>0</sup>C) [1-4].

## 2. Мета та задачі дослідження

Метою даної роботи є дослідження особливостей формування структури покриттів детонаційно-газовим методом напылення композиційних порошоків TiB<sub>2</sub>-(Fe-Mo).

Детонаційне напылення покриттів полягає в прискоренні і одночасному нагріванні частинок, що напылюються, за допомогою вибуху і подальшим контактом частинок порошку і зміцнюваної деталі. В результаті відбувається стійке механічне зчеплення підкладки та матеріалу, що наноситься. До існуючих переваг детонаційного методу напылення відноситься висока щільність та адгезія покриттів, незначне нагрівання підкладки в порівнянні з іншими методами. У разі детонаційно-газового напылення композиційних порошоків з добавками тугоплавкою складовою, важливим є вибір металевої зв'язки. Вона має забезпечити адгезійний зв'язок у системі «тугоплавка складова – металева зв'язка», а також достатній рівень механічних властивостей покриття.

## 3. Аналіз літератури

Серед зносостійких композиційних порошкових матеріалів на основі дибориду титану найбільше застосування нині знайшли композиції TiB<sub>2</sub>-Fe та TiB<sub>2</sub>-NiCr. Обидві композиції успішно отримують синтезом дибориду титану з елементів у присутності металу зв'язки. Можливість реалізації такого процесу забезпечується високим тепловим ефектом реакції утворення TiB<sub>2</sub> (320 кДж/моль).

Перспективним матеріалом з погляду поєднання комплексу експлуатаційних властивостей (висока зносостійкість та корозійна стійкість, висока твердість, тепло- та елетропровідність) є диборид титану-карбід кремнію. Узагальнені властивості цього матеріалу найповніше представлені в [5-11]. Диборид титану має більш високу твердість, жаро- та зносостійкість. Основною перевагою порівняно з широко поширеними матеріалами на основі карбиду вольфраму є його найбільш висока корозійна стійкість, а також значно менша питома вага, і відповідно вартість дозволяє підвищити міцність матеріалу [12-14].

Встановлено, що як металева зв'язка для нових композиційних матеріалів на основі дибориду титану доцільно використовувати сплав Fe-13% мас. Мо. При цьому в зоні взаємодії системи TiB<sub>2</sub>-(Fe-13% мас.Мо) утворюються складні бориди титану, молібдену та заліза, які додатково зміцнюють композиційний матеріал [15-23].

## 4. Методи досліджень

Методом МАСВС (попередня механоактивація порошку з подальшим високотемпературним синтезом, що самопоширюється) були отримані порошки – метод 1 [24,25]. Також у роботі отримували композиційні порошки системи TiB<sub>2</sub>-(Fe-13% мас. Мо) з різним вмістом металевої фази: 60, 80 мас.% (Fe-13% мас.Мо). Для цього вихідні порошки дибориду титану, заліза та молібдену в потрібній пропорції змішували в планетарному млині протягом трьох годин в середовищі ацетону. Отриману шихту пресували, а потім спікали при 1450-1500<sup>0</sup>C вакуумної печі. Спіки дробили і просіювали через сито для отримання порошоків розміром частинок - 63± 40 мкм – метод 2. В таблиці 1 представлені фізико-механічні властивості порошку для напылення. З представлених даних про порошки, отриманих за різними технологіями, - суттєвих відмінностей нема.

**Таблиця 1.** Фізико-механічні властивості порошка.

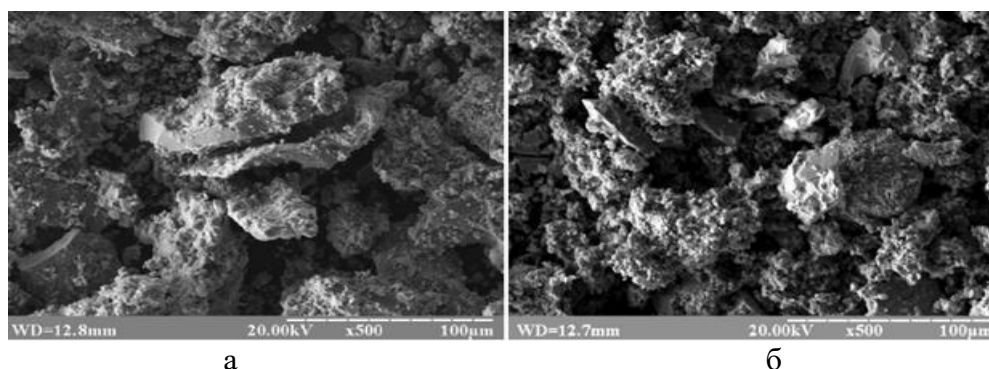
Метод отримання порошку	Питома поверх., м <sup>2</sup> /г	H <sub>ц</sub> порошку, ГПа	Щільність порошку, г/см <sup>3</sup>
1	0,41	15-20	5,71
2	0,37	16-18	5,52

Детонаційні покриття отримували на установці марки «Дніпро – 5М», розробленій ІПМ НАНУ (Інститут проблем матеріалознавства).

Порівняльні випробування отриманих детонаційних покриттів на тертя ковзання без мастила порівнювали з детонаційними покриттями, отриманими з порошку методом МАСВС (попередня механоактивація порошку з подальшим високотемпературним синтезом, що самопоширюється) [24,25]. Триботехнічні випробування проводили машиною тертя ВМТ-75 при торцевому терті циліндричного зразка (h =15 мм, d =10 мм) по кільцевому контртілу. Швидкість ковзання становила 8 м/с при навантаженні 2,5 кг та шляху тертя 2 км. Як контртіло використовувалася сталь марки ШХ-15.

## 5. Результати досліджень

Композиційні порошки з різним співвідношенням металевою та тугоплавкою складовою є конгломерати (рис.1). За даними мікрорентгеноспектрального аналізу кожна частка порошку містить зерна дибориду титану і складного бориду молібдену-титану-заліза, а також металеву фазу на основі заліза.



**Рис.1.** Мікроструктура порошку: а – 80 мас. %; б - 60 мас. %.

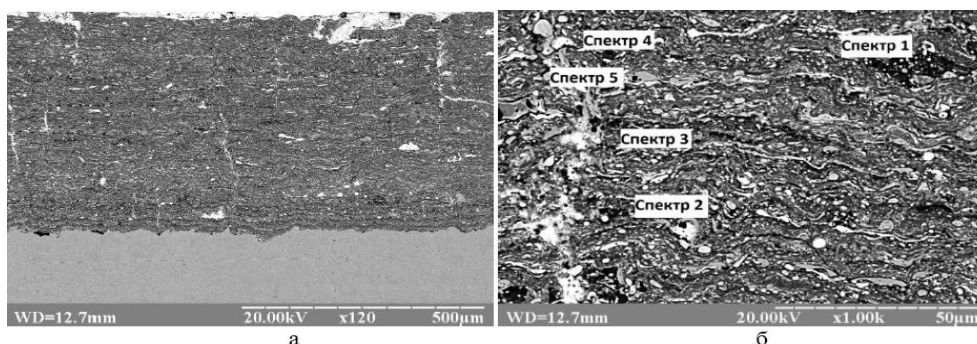
В результаті комплексних досліджень детонаційно-газового напилення порошків було обрано оптимальні режими напилення (табл.2): склад робочої газової суміші, дистанція напилення, частота пострілів. Візуально оцінювали якість поверхні на наявність тріщин, відшарування та інших дефектів. За відсутності дефектів вивчали мікроструктуру та фазовий склад покриттів.

За режимами табл.2 були отримані детонаційні покриття завтовшки від 350 до 500 мкм. Всі отримані покриття мають високу щільність - кількість пір до 2%. Кордон покриття – основа рівна, без видимих дефектів. При нанесенні композиційних порошків детонаційним методом у покриттях утворюється структурно-фазова однорідність складу покриття. Це пов'язано з тим, що при напиленні конгломерованих порошків не відбувається поділу компонентів через різну питому вагу і швидкість, що сприяє отриманню рівномірної геторафазної структури детонаційних покриттів. За даними хімічного та мікрорентгеноспектрального аналізу структура детонаційних покриттів складається з зерен дибориду титану (чорні зерна), складних боридів титану, молібдену та заліза (включення білого кольору) та металевої фази, яка є твердим розчином молібдену в залізі.

**Таблиця 2.** Технологічні параметри напилення композиційних порошоків з різним вмістом металевої зв'язки.

Параметри напилення порошку	80%мас.(Fe-13мас.%Mo)	60%мас.(Fe-13мас.%Mo)
Відстань напилення(мм)	160	160
Повітря(продувка)(атм.)	1,7	2,0
Витрати газів, показники ротаметрів:	-	-
-ацетилен	20	30
-кисень	40	70
-повітря(подача порошка)	30	25
Час напилення, сек.	20	25
Циклічність,Гц	4	4

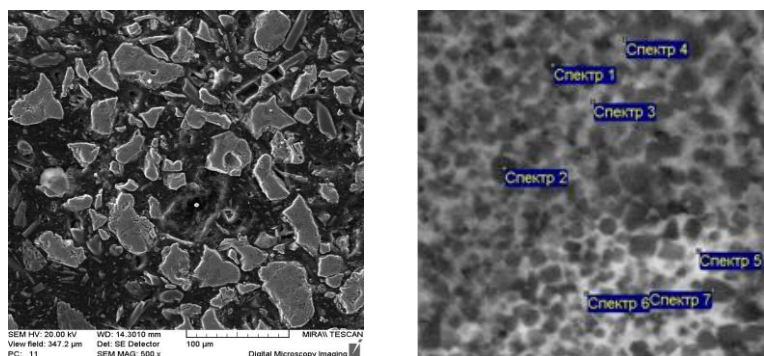
Покриття 80 мас. % металевої зв'язки має яскраво виражену ламельну структуру. Це пов'язано з тим, що частинки порошку через високий вміст металевої фази (80 мас.%) схильні до пластичного деформування, відповідального за утворення ламелей у процесі напилення покриттів. Гетерофазна структура покриття з 80мас.% металевої зв'язки є металевою матрицею на основі заліза (рис.2 б, табл.3-спектр3), в якій рівномірно розподілені зерна дибориду титану (рис.2б, табл.3-спектр4) і складних боридів молібдену-заліза-титану (рис.2 б, табл.3-спектр 2). Бориди молібдену-заліза-титану (рис.2б, табл.3-спектр2), що утворилися під час спікання композиційного матеріалу, мають мікротвердість  $H_{\mu}=20-22$  ГПа і додатково зміцнюють покриття. Зерна  $TiB_2$  мають розмір 3-5 мкм, що відповідає розміру частинок вихідного порошку титану дибориду. Мікротвердість фази на основі дибориду титану становить  $H_{\mu}=30-35$  ГПа, металевої фази  $H_{\mu}=4-6$  ГПа, сталевій підкладки  $H_{\mu}=3$  ГПа.

**Рис. 2.** Мікроструктура покриття з порошку з 80 мас.% металевої зв'язки.**Таблиця 3.** Розподіл компонентів у покритті із композиційного порошку з 80 мас.%. 

Спектр	Форма	Склад фази,мас.%		
		Ti	Fe	Mo
1	Темна фаза	23,1	71,5	5,4
2	Білі вclusions	6,8	33,2	60
3	Сіра фаза	10,3	81,1	8,6
4	Темні вclusions	94,3	3,7	2
5	Сірі вclusions	2,7	79,7	17,6

Зі зменшенням у композиційному порошку вмісту металевої фази з 80% до 60% структура детонаційних покриттів переходить від дисперсно-зміцненого матеріалу до металокераміки, зменшується кількість ламелів.

Діяльність досліджували зносостійкість детонаційних покриттів з детонаційними покриттями, отриманими з порошку методом МАСВС [24,25]. Мікроструктура та мікрорентгенівський аналіз порошку представлений на рис.3.



Спектр	В	Ті	Fe	Мо
	%	%	%	%
Спектр1	55,44	21,18	19,83	3,56
Спектр2	58,85	20,82	17,37	2,96
Спектр3	58,66	12,34	25,17	3,84
Спектр4	59,44	14,19	23,39	2,99
Спектр5	50,98	15,17	13,47	20,38
Спектр6	53,32	16,94	12,45	18,29
Спектр7	51,82	24,27	8,38	15,53

**Рис. 3.** Мікроструктура та мікрорентгенівський аналіз отриманого порошку методом МАСВС.

Отримані порошкові матеріали характеризуються однорідною структурою розміром зерен диборид титану від 1 до 6 мкм, причому розмір і морфологія істотно залежать від складу реакційної суміші.

Показано, що до найбільш перспективного методу нанесення захисних покриттів (на основі дибориду титану) відноситься технологія детонаційно-газового нанесення покриттів. Додатковою перевагою зазначеного процесу є можливість збереження фазового складу та дрібнозернистої (аж до нано-) структури композиції. При використанні реакційних сумішей з надлишком бору понад стехіометричний склад, частка твердої фази в покриттях істотно вище. Найкраща стійкість до зношування досягається при вмісті боридної фази композиціях від 60 до 80 мас.%.

У таблиці 4 наведено результати випробувань на зносостійкість розроблених композиційних детонаційних покриттів.

**Таблиця 4.** Фізико-механічні властивості детонаційних покриттів.

Метод отримання порошку	$H_c$ покриття, ГПа	Темпер. тертя, $^{\circ}C$	Коеф. тертя, f
1	16±0,85	49	0,21
2	21±0,9	60	0,25

## 6. Перспективи подальшого розвитку досліджень

Отримані результати показують доцільність подальшої роботи в цьому напрямку та дослідженні у майбутньому покриттів з цього класу в якості матеріалів для триботехнічного призначення в машинобудівній галузі.

## 7. Висновки

1. У роботі досліджено структуру та властивості композиційних порошкових матеріалів та детонаційних покриттів залежно від їх складу та методу отримання.

2. Встановлено, що при детонаційному напиленні одержаних композиційних порошків не відбувається поділу компонентів, що сприяє утворенню рівномірної дрібнодисперсної структури покриттів, подібної до структури композиційних матеріалів.

3. Ефективна робота покриттів у парах тертя забезпечується через утворення між поверхнями, що труться, тонкої плівки, що виконує функцію твердого мастила.

4. Проаналізовано структуру композиційних порошків та покриттів залежно від їх складу. Структура складається з зерен диборид титану, складних боридів титану, молібдену та заліза, а також металевої фази, яка є твердим розчином молібдену в залізі.

5. Порівняльними дослідженнями на зносостійкість детонаційних покриттів встановлено, що розроблені композиційні покриття можуть бути рекомендовані для використання у вигляді підшипників ковзання за важких умов роботи.

---

## Список літератури:

- 1) Мамыкин Е. Т. Комплекс машин и методика определения антифрикционных свойств при трении скольжения. Порошковая металлургия. 1973. №1. с. 67–72.
- 2) Панасюк А.Д. и др. Контактное взаимодействие карбида титана со сплавами на основе железа. Порошковая металлургия. 1981. №4. с. 66–72.
- 3) Уманский А. П., Стороженко М. С., Акопян В. В. Дослідження контактної взаємодії  $TiB_2$  з сплавами Fe–Mo. Адгезія расплавов и пайка материалов. 2011. Вып. 44. с. 38–45.
- 4) Уманський О. П., Стороженко М. С., Акопян В. В. Дослідження закономірностей змочування та контактної взаємодії в системах  $TiB_2$ –(Fe–Mo). Інженерна механіка та транспорт: матеріали II Міжнародної конференції молодих вчених (Львів, 24-26 листопада 2011 р). – Львів, 2011. с. 628.
- 5) Yu H., Liu W., Zheng Y. Effect of carbon content on the microstructure and mechanical properties of  $Mo_2FeB_2$  based cermets. Int. Journal of Refractory Metals and Hard Materials. 2011. №29. p. 724–728.
- 6) Storozhenko M. et. al. Effect of molybdenum additions on the structure of  $TiB_2$ –(Fe–Mo) Composite Materials. Powder Metallurgy and Metal Ceramics. 2018. Vol. 57, № 3–4. p. 200–208.
- 7) Уманский А. П., Стороженко М. С., Стельмах А. У., Костенко А. Д. Формирование структурно-фазового состава композиционных материалов системы  $TiB_2$ –(Fe–13мас.%Mo). Наукові нотатки. 2017. Випуск 59. с. 294–299.
- 8) Композиційний зносостійкий матеріал на основі дибориду титану : пат. на корисну модель №78156 Україна : МПК C22C 29/14. № u 201210411; заявл. 03.09.2012; опубл. 11.03.2013, Бюл. №5.
- 9) Уманский А. П., Стороженко М. С., Терентьев А. Е., Акопян В. В. Плазменные покрытия системы  $TiB_2$ –(Fe–Mo). Авиационно-космическая техника и технология. 2014.- № 7 (114). – с.6–11.
- 10) Уманский А. П., Акопян В. В., Стороженко М. С. и др. Структура и свойства детонационных покрытий из композиционных порошков системы  $TiB_2$ –(Fe–Mo). Наукові нотатки 2013. Випуск 41, частина 1. с.247–253.

11) Уманский А. П., Стороженко М. С., Акопян В. В. Упрочнение деталей авиационной наземной техники газотермическими покрытиями системы  $TiB_2-(Fe-Mo)$ . Авіа-2013: матеріали XII міжнародної науковотехнічної конференції. Київ, 2013. с. 13.9–13.12.

12) Уманский А. П., Терентьев А. Е., Стороженко М. С., Кисель В. М., Евдокименко Ю. И., Варченко В. Т. Влияние дисперсных добавок диборида титана на структуру и свойства HVOF-покрытий системы  $(Ni-Cr-B-Si)-TiB_2$ . Авиационно-космическая техника и технология. 2013. № 9 (106). с.188–194.

13) Стороженко М. С. Механізми зношування плазмових покриттів системи  $NiCrSiB-TiB_2$  в умовах тертя ковзання без мастила. Проблеми трибології. 2013. № 4. с. 121–128.

14) Композиційний зносостійкий матеріал на основі дибориду титану : пат. Україна №86595 : МПК С22С 32/00 № 201306383; заявл. 23.05.2013; опубл. 10.01.2014, Бюл. №10.

15) Ткаченко Ю.Г., Юрченко Д.З., Ковальченко М.С. Высокотемпературное трение тугоплавких соединений. Порошковая металлургия. 2008. №6/7. с.167–178.

16) Стороженко М. С. Композиционные материалы на основе  $TiB_2-SiC$  с никельхромовой связкой. Порошковая металлургия. 2011. №11/12. с. 54–63.

17) Борисов, Ю.А. Харламов, С.Л. Сидоренко. Газотермические покрытия из порошковых материалов. – Киев „Наукова думка”, 1987. – 550с.

18) О.П. Уманський, В.В. Акопян, М.С. Стороженко. Дослідження закономірностей змочування та контактної взаємодії в системах  $TiB_2-(Fe-Mo)$ .-Адгезія расплавов и пайка матеріалов, 2011, №44.-с.34-41.

19) П.А. Витязь, А.Ф. Ильющенко, А.И. Шевцов. Основы нанесения износостойких, коррозионностойких и теплозащитных покрытий. – Мн.: Бел. Наука, 2006. – 363с.

20) Уманский А.П., Акопян В.В., Стороженко М.С., Марценюк И.С. Формирование износостойких ЭИЛ покрытий системы  $TiB_2-(Fe-13\%Mo)$ . Седьмая международная конференция „Материалы и покрытия в экстремальных условиях” 24-28 сентября 2012 г. г. Кацивели, Крым, Украина.

21) Pyuschenko, A., Letsko, A., Talako, T., Yakovleva, M., Sirovatka, V. Nanocomposite SHS-Powders  $TiB_2/Fe-Mo$  for wear resistant thermal spray coatings. Proceedings Euro PM 2015: International Power Metallurgy Congress and Exhibition, 2015

22) Sirovatka, V.L. Study of Abrasive Wear Resistance of Detonation Coatings Made of Mechanically Alloyed Powders  $Ti-Al-B$ . Journal of Friction and Wear 2011, 32(2), pp. 91–94.

23) Olikier, V.E., Sirovatka, V.L., Grechishkin, E.F., Gridasova, T.Ya. Abrasive wear resistance of detonation coatings from mechanochemically alloyed  $Ti-Al-B$  powders. Powder Metallurgy and Metal Ceramics 2010, 49(1-2), pp. 61–65.

24) П.А. Витязь, Т.Л. Талако, А.И. Лецко, Н.М. Парницкий, М.С. Яковлева. Исследование структуры и механизма  $FeAlCr/Al_2O_3$  полученных детонационным напылением. – Порошковая металлургия и функциональные покрытия.– №1– 2018. – с.67-76.

25) Т.Л. Талако, А.В. Беляев, А.Ф. Ильющенко, А.И. Лецко. Порошковый материал на основе моноалюминида железа и способ его получения. Пат. 6545(РБ). 2004.

---

## Obtaining composite powder materials and coatings based on titanium diboride

### Viacheslav Sirovatka

Department of highly-persistent surface layers material science and engineering Frantsevich Institute for Problems of Materials Science National Academy of Science of Ukraine, Kyiv, Ukraine

---

**Abstract.** The structure and properties of composite powder materials and detonation coatings were studied depending on their composition and method of production. It was established that during the detonation sputtering of coatings, there is no separation of components, which contributes to the formation of a uniform finely dispersed structure of coatings, similar to the structure of composite



materials. Comparative studies of the behavior of composite detonation coatings under conditions of dry friction in a pair with steel were carried out. The structure of composite powders and coatings was analyzed depending on their composition. It was found that the detonation coatings have higher wear resistance than the coatings obtained by method 2. The probable reason is that the structure consists of titanium diboride grains, complex borides of titanium, molybdenum and iron, as well as a metal phase, which is a solid solution of molybdenum in iron and the presence of complex titanium borides in the structure of detonation coatings. Titanium boride contributes to the formation of a fine crystalline structure, and also reduces the tendency to the formation of metal oxides and intermetallics. Evaluating the degree of homogeneity of the structure of the obtained powder materials, it should be noted that it largely depends on the size of the initial particles of the powder alloy. The structure of relatively large particles can be inherited by the structure of the sintered material. In the process of sintering at a higher temperature of the material, light titanium particles with aluminum shells are visible. In the process of sintering at a high temperature, aluminum from the shell can diffuse into the matrix, but the titanium areas remain. Comparative studies on the wear resistance of detonation coatings have established that the developed composite coatings can be recommended for use as sliding bearings under severe operating conditions.

**Key words:** composite powder material, coating, alloying element, coefficient of friction, wear.

---