

Керметы на основе TiC для плазменного напыления

В. И. Калита, А. А. Радюк, Д. И. Комлев, А. Б. Михайлова,
А. В. Алпатов, Д. Д. Титов, М. И. Алымов

Выполнены исследования микроструктуры и микротвердости одиннадцати объемных керметов на основе TiC карбида с матрицами на основе никеля и кобальта после жидкофазного спекания при температуре 1400 °С. Результаты исследования предполагается использовать при получении порошков для плазменного напыления покрытий. Составы матрицы, содержание дополнительных упрочняющих фаз и углерода выбраны с учетом особенностей формирования плазменных покрытий: снижение содержания углерода и высокие скорости затвердевания напыляемых частиц с формированием дополнительных nano размерных карбидов и увеличением объемной доли карбидов с 70 до 88 %. В качестве матрицы использовали NiCr – Mo традиционный для керметов с TiC карбидом и промышленные порошки марки ПГ-CP2 (ПН-ХН80С2Р2) состава, в масс. %: Ni – 13,5 Cr – 2,7 Si – 4,5 Fe – 0,37 C – 1,65 В и марки TAFA 1241F состава, в масс. %: Co – 32 Ni – 21 Cr – 8 Al – 0,5 Y. Кольцевая зона на TiC карбиде формируется при спекании с участием WC, Cr₃C₂, TiN, матричных фаз и дополнительного от 1 до 2,8 масс. % углерода в составе керметов, в результате исходная объемная доля TiC карбида повышается с 70 до 88 %. Дополнительный углерод расходуется и для уменьшения содержания кислорода на стадии спекания, при восстановлении оксидов. Керметы после спекания имеют высокие значения микротвердости при нагрузке на индентор 20Г, 1940 – 3210 кг/мм², и меньшие значения при нагрузке на индентор 200Г, что можно объяснить масштабным фактором. Максимальный расчетный вклад твердости упрочняющих фаз в твердость кермета установили для керметов с Co матрицей 3681 кг/мм².

Ключевые слова: объемные керметы, TiC, WC, Cr₃C₂ и TiN, матрица на основе никеля, кобальта, твердость, содержание углерода, азота, кислорода.

DOI: 10.30791/1028-978X-2020-9-65-74

Введение

Существуют отдельные исследования керметных покрытий на основе TiC карбидов [1 – 7]. В этих исследованиях используется плазменное, высокоскоростное газопламенное и детонационное напыление. Составы этих керметов разные и не в полной мере учитывают процессы, происходящие при напылении. В дополнение к этим исследованиям требуется комплексный систематический анализ изменения химического состава покрытий и их механических свойств. Это, прежде всего, контроль за снижением содержания углерода.

Большая часть исследований посвящена объемным керметам на основе TiC, спеченным при

температурах 1350 – 1500 °С, когда матрица находится в жидком состоянии, в ней частично растворяется TiC карбид и при затвердевании вокруг него формируется кольцевая зона [8 – 20]. Эти последние исследования соответствуют ранее опубликованным работам, систематизированным в работе [21]. Керметы состоят из основного TiC карбида, фаз, предназначенных для формирования кольцевой зоны, и матричной фазы, как правило, имеющей определенный уровень пластичности. Дополнительное содержание углерода компенсирует его потери, в том числе на восстановление оксидов [15, 21]. В традиционном кермете TiC – Ni – Mo кольцевая зона формируется с активным участием Mo [21]. Кольцевая зона обеспечивает

формирование прочного соединения TiC карбида с матричной фазой [21]. Подробно исследованы дополнительные карбиды, участвующие в формировании кольцевой зоны, эффективность этих карбидов снижается в ряду: Mo₂C, WC, Cr₃C₂, NbC, TaC, HfC [10, 11, 16, 18, 19].

Цель настоящей работы — исследование объемных керметов на основе TiC карбида, с матрицами, применяемыми как для объемных керметов, так и при формировании плазменных покрытий.

В состав кермета включили дополнительное количество углерода для компенсации его потерь при спекании материала на стадии получения порошка и при плазменном напылении этого порошка [22, 23]. При определении содержания дополнительного углерода учитывали эффект формирования наноразмерных карбидов при плазменном напылении с участием дополнительных: углерода, Mo₂C, Cr₃C₂ карбидов и матричных фаз [23].

Материалы и методика

В работе исследовали одиннадцать видов керметов, в которых варьировали составы матриц, дополнительных упрочняющих фаз и содержание дополнительного углерода, который вводили в виде сажи в количестве от 1 до 2,8 масс. % (табл. 1).

В качестве упрочняющих фаз TiC, TiB₂, SiC, WC, Cr₃C₂, TiN использовали химические реактивы Донецкого завода Химреактивов. Матричные сплавы готовили с использованием промышленных порошков Ni с размером частиц менее 20 мкм (г. Норильск) и Mo (фирмы Plasma-Technik AG) с частицами размером менее 25 мкм, сажу с удельной поверхностью 120 м²/г, а также порошки промышленных сплавов: ПГ-СР2 (ПН-ХН80С2Р2) (предприятия Тула Чермет) состава, в масс. %: Ni – 13,5 Cr – 2,7 Si – 4,5 Fe – 0,367 C – 1,65 В и ТАФА 1241F состава, в масс. %: Co – 32 Ni – 21 Cr – 8 Al – 0,5 Y. Упрочняющие фазы имели размеры от 1 до 10 мкм, матричные фазы — от 10 до 40 мкм. Расчетные смеси керметов с массой до 50 г перемешивали в полиэтиленовых банках объемом 250 мл вращением в вертикальной плоскости. Банки располагали на диаметре 300 мм. Затем керметы обрабатывали в течение 10 мин в планетарной мельнице Pulverisette 5 фирмы Fritsch. Сосуды с порошком после герметизации три раза продували особо чистым азотом для уменьшения содержания кислорода. Механическое легирование (МЛ) вели с использованием WC – Co шаров диаметром 10 мм, скорость вращения нержавеющей чаш на диаметре 400 мм составляла 350 об/мин. Порошки

керметов после МЛ прессовали при комнатной температуре в виде таблеток диаметром 10 мм, при удельном давлении 30 кГ/мм². Полученные пресовки спекали в вакууме при температуре 1400 °С в течение 1 ч. Из спеков приготовили шлифы для определения микротвердости и металлографических исследований с использованием оптической микроскопии. Методом рентгеноструктурного анализа с использованием рентгеновского дифрактометра “UltimaIV Rigaku” (Япония), исследовали исходные порошки и измельченные в порошок образцы спеков, определяли в них фазовый состав и периоды решетки. Режимы съемки: Cu K_α -излучение по методу Брегга – Брентано, интервал по 2θ (град.): 9 – 125, шаг съемки 0,02, экспозиция на точку съемки 2 с. Содержание углерода в порошке и спеках определяли в анализаторе “LECO” CS-600 при окислительном плавлении порошка в керамическом тигле с последующим определением содержания углерода в газообразном CO₂ методом инфракрасной абсорбции. Содержание кислорода и азота определяли методом восстановительного плавления на анализаторе “LECO” TC-600 после взаимодействия расплавленных образцов с материалом графитовых тиглей, и последующим анализом выделяющихся N₂ и CO или CO₂. Стандартное отклонение от среднего значения не превышало при определении углерода 1 %, при определении кислорода 4 % и для азота 6 %. Расчетные значения содержания углерода, кислорода и азота получили исходя из предварительно найденного содержания этих элементов в порошках, используемых для приготовления керметов. Микротвердость спеков определили на шлифах по семи измерениям для каждого образца на приборе ПМТ-3 при нагрузках на индентор 20, 50 и 200 Г, для установления зависимости микротвердости от масштаба микроструктуры.

Результаты экспериментов

После жидкофазного спекания упрочняющие фазы относительно равномерно распределены в матрице кермета (рис. 1). Можно предположить, что темные области могут быть порами, сформировавшимися при изготовлении шлифа в результате выкрашивания, поскольку их объем был больше в образцах керметов с менее пластичной матрицей.

Содержание TiC карбида в керметах после жидкофазного спекания повышается на 4 – 22 % в образцах K1 – K7, K9 – K11, в K8 убыль на 7,7 % (табл. 1). Увеличение содержания TiC карбида происходит с одновременным снижением содержания

Таблица 1

Состав керметов исходный после смешения, механического легирования и спекания, расчетный объем упрочняющих фаз и их твердость

Table 1

Composition of cermets initially after mixing, mechanical alloying and sintering, wt. %, calculated volume of hardening phases and their hardness

Исходный состав, масс. %	№ кермета	TiC, масс. %	ДУ*, масс. %	M**, масс. %	ВУ***, масс. %	V _{ВУ} , об. %	Твердость ВУ, кг/мм ²
37 TiC – 10 Cr ₃ C ₂ –	K1.0	41,8	33,8	24,4	75,6	—	2921
5 WC – 5 TiB ₂ – 3 SiC –	K1.1	39,8	38,1	22,1	77,9	—	
38,1 ПГ-CP2 – 1,9 C	K1.2	46,2	40,6	13,2	86,8	86	
	Δ	+4,4	+6,8	-11,2	—	—	
45 TiC – 10 Cr ₃ C ₂ – 5 WC	K2.0	49,5	15,9	34,6	65,4	—	2841
– 28,6 ПГ-CP2 – 9,5 Mo –	K2.1	47,5	20,3	32,2	67,8	—	
1,9 C	K2.2	57,9	20	22,1	77,9	85	
	Δ	+8,4	+4,1	-12,5	—	—	
45 TiC – 15 Cr ₃ C ₂ –	K3.0	44,9	15,9	39,2	60,8	—	2888
26,2 (80 Ni – 20 Cr) –	K3.1	48,5	15,8	35,7	64,3	—	
11 Mo – 2,8 C	K3.2	62,2	16,9	20,9	79,1	86	
	Δ	+17,3	+1,0	-18,3	—	—	
45 TiC – 15 Cr ₃ C ₂ –	K4.0	45,8	14	40,2	59,8	—	2211
26,2 (80 Ni-20 Cr) –	K4.1	47,3	14,1	38,6	61,4	—	
12,8 Mo – 1 C	K4.2	62,9	13,2	23,9	76,1	84	
	Δ	+17,1	-0,8	-16,3	—	—	
45 TiC – 5 WC – 10 Cr ₃ C ₂ –	K5.0	48,2	13,7	38,1	61,9	—	2824
26,2 (80 Ni – 20 Cr) –	K5.1	43,2	21,3	35,5	64,5	—	
11 Mo – 2,8 C	K5.2	63,5	13,3	23,2	76,8	84	
	Δ	+15,3	-0,4	-14,9	—	—	
40 TiC – 10 TiN – 5 WC –	K6.0	45,9	18,9	35,2	64,8	—	2601
5 Cr ₃ C ₂ – 26,2 (Ni 20 Cr) –	K6.1	42,3	28	29,7	70,3	—	
11 Mo – 2,8 C	K6.2	66,8	13,7	19,5	80,5	87	
	Δ	+20,9	-5,2	-15,7	—	—	
40 TiC – 10 TiN – 5 WC –	K7.0	43,5	18,3	38,2	61,8	—	3681
5 Cr ₃ C ₂ – 26,2 (TAFA) –	K7.1	40,2	29	30,8	69,2	—	
11 Mo – 2,8 C	K7.2	65,7	12,1	22,2	77,8	85	
	Δ	+22,2	-6,2	-16,0	—	—	
58 TiCrC – 40 ПГ-CP2 –	K8.0	63,6	12,1	24,3	75,7	—	3331
2 C	K8.1	62,2	15,1	22,7	77,3	—	
	K8.2	55,9	26,9	17,2	82,8	88	
	—	-7,7	+14,8	-7,1	—	—	
58 TiCrC – 29 (80 Ni – 20	K9.0	59,6	0	40,4	59,6	—	2295
Cr) – 11 Mo + 2 C	K9.1	65,2	0	34,8	65,2	—	
	K9.2	66	12,9	21,1	78,9	86	
	Δ	+6,4	+12,9	-19,3	—	—	
38 TiCrC – 10 TiN – 5 WC –	K10.0	36,3	24,7	39	61	—	2973
5 Cr ₃ C ₂ – 29(80 Ni – 20 Cr)	K10.1	41,2	22,1	36,7	63,3	—	
– 11 Mo – 2 C	K10.2	55,8	14,4	29,8	70,2	79	
	Δ	+19,5	-10,3	-9,2	—	—	
60 TiC – 10 TiN – 5 WC –	K11.0	60,3	19,6	20,1	79,9	—	3001
5 Cr ₃ C ₂ – 12,2 (80 Ni –	K11.1	64	22,5	13,5	86,5	—	
20 Cr) – 5 Mo – 2,8 C	K11.2	70,9	17,1	12	88	92	
	Δ	+10,6	-2,5	-8,1	—	—	

* ДУ — дополнительные упрочняющие фазы, ** М — матричные фазы, *** ВУ — все упрочняющие фазы.

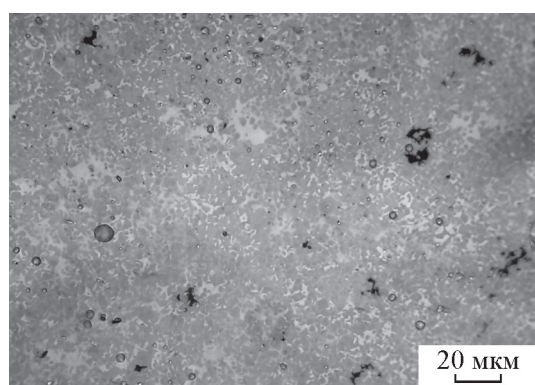


Рис. 1. Микроструктура K5 кермета после спекания.

Fig. 1. Microstructure of K5 cermet after sintering.

матричных фаз на 7 – 19 % и колебаниями количества дополнительных упрочняющих фаз в пределах $-6,2 + 14,8$ % (табл. 1). После спекания не фиксируются фазы Mo, WC и TiN, при сохранении Cr_3C_2 или формировании $Cr_{23}C_6$ карбидов.

На каждой стадии изготовления керметов было установлено содержание элементов C, N и O (табл. 2). Среднее содержание углерода для всех 11 керметов снижается на отдельных стадиях процесса получения кермета: “расчет – смесь”, “смесь – МЛ”, “МЛ – спекание”, соответственно на $-2,68$ %; $-2,07$ %; $-4,23$ % относительно исходных его содержаний. Среднее относительное изменение со-

держания углерода для 11 керметов составило на всех стадиях $-5,42$ %. Для кислорода изменения относительного содержания на тех же стадиях составили: $+47,2$ %; $+100,26$ %; $-66,42$ %. Изменение среднего относительного содержания кислорода на всех стадиях составило $-2,94$ %. Тенденция по изменению содержания азота на всех стадиях была аналогична той, что была зафиксирована для кислорода, но его среднее содержание для 11 керметов, после спекания на 7,4 % выше, чем было в исходных порошках по расчету. Относительные потери углерода были меньше в кермете K4 — $-2,8$ %, в исходную смесь которого вводили 1 % дополнительного углерода; для керметов K8, K9 и K10 средние относительные потери составили $-2,6$ %. Для большинства керметов после спекания характерна потеря кислорода, но отмечается его повышение в кермете K4 на 72,15 %, видимо из-за минимального содержания дополнительного углерода. Для кермета K7 содержание кислорода также возрастает на 70,22 %, видимо по другой причине, из-за формирования на стадиях перемешивания и МЛ более термодинамически устойчивых оксидов Al и Y. Его матричный сплав на основе Co разрабатывался, как жаростойкий подслои для теплозащитных покрытий. Среднее значения отношения убыли углерода к убыли кислорода на стадии спекания относительно стадии МЛ равно 0,18, что ниже значения 0,37 соответствующего формированию CO_2 при восстановлении оксидов. Можно предположить, что

Таблица 2

Содержание углерода, кислорода и азота в керметах, масс. %

Table 2

Content of carbon, oxygen and nitrogen in cermets

№ кермета	Содержание, масс. %									
	C						O		N	
	Исходное	Добавочное	Суммарное	Спекание	Относительные потери	Остаток добавочный	Исходное	Спекание	Исходное	Спекание
K1	9,28	1,9	11,18	10,1	-9,63	0,82	0,75	0,57	0,29	0,41
K2	9,8	1,9	11,7	10,6	-9,44	0,8	0,66	0,58	0,31	0,49
K3	9,99	2,8	12,79	11,7	-8,51	1,71	0,63	0,53	0,31	0,4
K4	10	1	11	10,7	-2,76	0,7	0,63	1,09	0,31	0,93
K5	9,69	2,8	12,49	11,8	-5,55	2,11	0,69	0,64	0,31	0,5
K6	8,25	2,8	11,05	10,5	-4,96	2,25	0,65	0,7	2,54	2,17
K7	8,27	2,8	11,07	10,7	-3,31	2,43	0,65	1,11	2,55	2,73
K8	10,29	2	12,29	11,8	-3,97	1,51	0,66	0,27	0,11	0,28
K9	10,14	2	12,14	11,8	-2,81	1,66	0,72	0,7	0,13	0,72
K10	7,55	2	9,55	9,45	-1,01	1,9	0,61	0,36	2,36	2
K11	11,92	2,8	14,72	13,6	-7,63	1,68	0,81	0,71	2,65	2,17

часть оксидов диссоциировали во время вакуумной обработки при температуре 1400 °С. При простом начальном смешивании исходных компонентов керметов теряется углерод и повышается содержание кислорода больше, чем при МЛ, видимо, надо исключать стадию смешения в том виде, как она была использована в этой работе.

В данном исследовании не установлена четкая зависимость потери содержания углерода от состава кермета. В тоже время, в первых двух керметах на основе матрицы сплава ПГ-СР2 относительные потери углерода больше, чем в других керметах — 9,5 %. Средние относительные потери углерода в керметах К3, К5 и К6 на основе NiCr–Mo матрицы равны 6,34 % при начальном содержании дополнительного углерода 2,8 % С. При дополнительном начальном содержании углерода 1 масс. % С, кермет К4, его относительные потери меньше 2,76 %. Небольшие относительные потери углерода 3,31 % в кермете К7, что можно объяснить его меньшим взаимодействием с оксидами Al и Y. Средние относительные потери углерода для керметов К8, К9 и К10 равны 2,6 % и их можно объяснить составом основного TiCrC карбида. Предполагалось, что хром в составе этого карбида будет противодействовать процессу окисления карбида.

Микротвердость всех керметов после спекания при измерениях с меньшими нагрузками на индентор имела более высокие значения, чем при больших нагрузках (табл. 3). Керметы К5 и К7 с WC карбидом и матрицами Ni₂₀Cr₁₁Mo и CoNiCrAlYMo имеют высокие значения твердости 1830 и

1970 кг/мм² при нагрузке на индентор 200 Г. Кермет с матрицей на основе Co имеет и максимальную твердость, 3210 кг/мм², при нагрузке на индентор 20 Г. Максимальное значение $H_{200} = 2153$ кг/мм² у кермета К11 с более высоким содержанием исходных карбидов — 80 %. Поскольку все образцы спекали одновременно, то их можно сравнивать между собой. Для повышения достоверности такого сравнения подсчитано среднее значение микротвердости по трем средним значениям при измерениях микротвердости при нагрузках 20, 50 и 200 Г. Базовым вариантом состава в этих экспериментах будем считать кермет К3, состав которого был исследован ранее (табл. 1) [23]. Твердость этого кермета, 1910 кг/мм², снижается до 1630 кг/мм² у кермета К4, при уменьшении содержания дополнительного углерода с 2,8 % до 1 % (табл. 3). Дополнительный ввод в состав кермета К5 5 % WC вместо 5 % Cr₃C₂ повышает твердость до 2090 кг/мм² при содержании дополнительного углерода 2,8 %. Дополнительный ввод в состав кермета К6 10 % TiN вместо 5 % TiC и 5 % Cr₃C₂ снижает твердость до 1930 кг/мм². Замена матрицы NiCrMo на более прочную CoNiCrAlY повышает твердость кермета К7 до 2480 кг/мм². Аналогичное повышение твердости в кермете К11 до 2490 кг/мм² было достигнуто при увеличении содержания TiC на 20 %. Относительно базового кермета К3 в составе К2 уменьшено содержание дополнительного углерода до 1,9% и одновременно заменена матрица на более твердую NiCrFeSiBC. Твердость кермета К2 снизилась до 1860 кг/мм². В

Таблица 3

Микротвердость керметов, H , кг/мм², после спекания

Table 3

Microhardness of cermets, H , kg/mm², after sintering

№ кермета	Микротвердость керметов, H , кг/мм ² , после спекания						Отношения микротвердости при нагрузках			Среднее значение микротвердости H
	200Г	+/-	50Г	+/-	20Г	+/-	200Г/50Г	200Г/20Г	50Г/20Г	
К1	1240	266	1790	371	2580	771	0,69	0,48	0,69	1870
К2	1410	333	1690	110	2490	460	0,83	0,57	0,68	1860
К3	1580	273	1630	223	2550	778	0,97	0,62	0,64	1910
К4	1560	251	1400	161	1940	527	1,11	0,80	0,72	1630
К5	1830	239	1980	377	2450	492	0,93	0,75	0,81	2090
К6	1670	170	1780	329	2330	592	0,94	0,72	0,77	1930
К7	1970	452	2270	518	3210	635	0,87	0,62	0,71	2480
К8	1540	489	2220	524	2990	399	0,70	0,52	0,74	2250
К9	1660	127	2280	433	2040	470	0,73	0,81	1,12	1990
К10	1580	404	1840	502	2450	869	0,86	0,64	0,75	1960
К11	2150	242	2530	541	2800	612	0,85	0,77	0,90	2490

кермете К1 часть TiC карбида заменена на 5 % TiB₂ – 3 % SiC, твердость практически не изменилась — 1870 кГ/мм². В кермете К8 сохранена матрица NiCrFeSiBC, но повышено содержание дополнительного углерода до 2,8 % и заменен TiC карбид на TiCrC карбид, твердость повысилась до 2250 кГ/мм². В результате обратной замены NiCrFeSiBC матрицы на NiCrMo при сохранении TiCrC карбида твердость уменьшилась до 1990 кГ/мм². В кермете К10 часть TiCrC карбида заменили на 10 % TiN – 5 % WC – 5 % Cr₃C₂, твердость не изменилась, 1960 кГ/мм².

Обсуждение

При спекании кермета при 1400 °С упрочняющие частицы могут растворяться, TiC карбид растворяется лишь частично. Повышение содержания TiC карбида в кермете после спекания объясняется формированием вокруг него кольцевой зоны за счет дополнительного углерода, упрочняющих WC, TiN фаз и матричных сплавов, содержащих Mo, Ni, Cr, а также формированием дисперсных карбидов в матричной фазе [10, 11, 16, 18, 19, 21]. В кермете К8 содержание TiC карбида снижается видимо из-за более низкой температуры плавления сплава ПГ-СР2 (большой процент TiC растворяется в матричной фазе), но общее содержание карбидов возрастает за счет повышения содержания Cr₃C₂ и Cr₂₃C₆, объемная доля всех упрочняющих фаз 88 % (табл. 1). Дополнительные карбиды Cr₃C₂, WC, SiC, введенные в состав исходных смесей, имеют в нашем исследовании еще одно назначение, они являются источником углерода при их растворении в жидкой матричной фазе. Этот углерод при плазменном напылении будет взаимодействовать с растворенным кислородом, предотвращая снижение содержания углерода в TiC карбида. Эти карбиды условно можно назвать “жертвенными”. Ввод дополнительного углерода в кермет с помощью этих карбидов может быть более эффективным по сравнению с его вводом в виде сажи.

Для большинства керметов период решетки TiC снижается после спекания с 0,43245 до 0,4316 нм, за исключением кермета К7, в котором период решетки снижается до меньшей величины — 0,4294 нм. Можно предположить несколько вариантов снижения периода решетки TiC для этих керметов. Предполагаем, что эти изменения связаны с формированием кольцевой зоны вокруг TiC, имеющей в своем составе W, Mo, Cr, понижающие период решетки [11, 13]. Нельзя исключить и наличие в кольцевой зоне кислорода и азота, понижаю-

щих период решетки TiC карбида [21]. У тройного карбида 64,8 % TiC – 2,8 % Cr₃C₂ – 12,4 % WC период решетки равен 0,425 нм [8]. Период решетки Ti – 20 % CrC карбида — 0,430 нм, что ниже периода решетки TiC [17]. Для керметов К9 и К10 период решетки TiCrC наоборот повышается в среднем с 0,426 до 0,4293 нм. Период решетки основной матричной фазы NiCr для всех 11 керметов также изменяется, что можно объяснить изменением ее химического состава при формировании кольцевой зоны из элементов матрицы. Составы дополнительных карбидов и матрицы в данном исследовании выбирали исходя из необходимости формирования кольцевой зоны.

Для всех керметов рассчитан остаток дополнительного углерода, как разница между содержанием углерода после спекания и его содержанием в компонентах исходной смеси кермета включая и дополнительный углерод (табл. 4). Можно предположить, что снижение содержания матричных элементов, Ni, Cr, Mo и Co, после спекания и остаток углерода взаимосвязаны, они определяют рост содержания TiC и дополнительных упрочняющих фаз. Содержание дополнительного углерода, относительно убыли матричной фазы для керметов К1 – К11, следующие, в масс. %: 6,7; 6,0; 8,6; 4,1; 12,4; 12,2; 13,0; 17,6; 8,1; 17,3 и 17,5. Можно предположить, что в этом случае формируются карбидные фазы, как в виде кольцевой зоны вокруг основного TiC карбида, так и в матричной фазе при затвердевании кермета. Эти процессы и определяют общее повышение содержания карбидов в керметах. Часть углерода будет истрачена при плазменном напылении для нейтрализации кислорода. В наших последних исследованиях относительные потери углерода при напылении керметов на основе TiC карбида составили 4 %, в более ранних наших исследованиях эти потери достигали 10 % [23]. В полученных в этом исследовании керметах остатки дополнительного углерода компенсируют потери углерода и могут дополнительно формировать наноразмерные карбиды при затвердевании матрицы при напылении [23] (табл. 4).

Средние значения вклада твердости упрочняющих фаз в твердость керметов подсчитали по правилу смесей исходя из твердости кермета при нагрузке на индентор 20Г (табл. 1). Для керметов К1 – К3, К5 и К10 с объемной долей упрочняющих фаз 70 – 86 об. % расчетный вклад твердости карбидов в твердость керметов лежит в пределах 2973 – 2888 кГ/мм². У кермета К4 это значение низкое, 2211 кГ/мм², видимо из-за пониженного содержания дополнительного углерода, 1%.

Максимальный вклад твердости упрочняющих фаз в твердость керметов имеет кермет K7, видимо из-за более прочной и пластичной матрицы на основе кобальта. Причина малой твердости карбидов в кермете K9 менее понятна, можно предположить неточность определения твердости этого кермета при нагрузке на индентор 20Г. Состав кермета K1 был контрольный в настоящем исследовании, значения твердости были близкими к ранее установленным: $H_{200} = 1991$ кГ/мм², $H_{20} = 2391$ кГ/мм². Состав 3 кермета тоже был контрольный в настоящем исследовании, его микротвердость близка к ранее полученным нами значениям микротвердости $H_{200} = 1486$ кГ/мм², $H_{20} = 2874$ кГ/мм² [23].

Вопрос реализации твердости упрочняющих фаз в керметах является важным, от него зависит поведение кермета при механическом нагружении. Для композитов с непрерывными волокнами при расчете прочности на растяжение успешно используется правило смесей, оно там реализуется. Для керметов это правило начинает работать при больших объемных долях упрочняющих частиц, когда упрочняющие частицы образуют жесткий каркас. Механические свойства объемных керметов приведены в работе [9]. Анализ этих данных следующий, при объемном содержании TiC 80,8 % их твердость в кермете составляет 1182 кГ/мм², а при 97 % их твердость — 3075 кГ/мм². Такое различие можно объяснить деформацией карбидов в матрице под действием индентора при измерении твердости. Твердость карбида в кермете при его большой объемной доле, 91 %, определяется и прочностью связи с матрицей. При введении 10 % Mo₂C в Ni матрицу твердость TiC в кермете равна 1974 кГ/мм² вместо 1227 кГ/мм² [10]. В нашем исследовании при измерении микротвердости с нагрузкой на индентор 20Г фиксируется высокая твердость карбидов в кермете, что определяется большой объемной долей упрочняющих фаз (карбидов). В нашем случае объемная доля карбидов состоит из двух частей: исходные карбиды — 70 об. %, и карбиды, формирующиеся при жидкофазном спекании с участием элементов матрицы, W, Cr, Mo, и оставшегося в кермете (от восстановления оксидов) дополнительного углерода.

В заключении следует отметить основные параметры, влияющие на твердость керметов в данном исследовании. Упрочняющие и матричные фазы были выбраны оптимальные, известные в литературе, поэтому больших изменений в твердости нет, но это относится к керметам с одинаковым содержанием дополнительного углерода. При минимальном содержании дополнительного углерода,

1 %, твердость минимальна, 1630 кГ/мм². Высокие значения твердости получены для кермета с более твердой матрицей, ПГ-CP2, 2250 кГ/мм² при содержании дополнительного углерода 2 % и для кермета с кобальтовой матрицей при содержании дополнительного углерода 2,8 %, 2450 кГ/мм².

Выводы

1. При жидкофазном спекании при 1400 °С кермета содержание TiC карбида повышается с 70 до 88 об. % за счет формирования кольцевой зоны из дополнительных упрочняющих WC, Cr₃C₂ и TiN и матричных фаз и дополнительного углерода до 2,8 %.

2. При минимальном содержании дополнительно введенного углерода, 1%, твердость кермета минимальна, 1630 кГ/мм². Высокие значения твердости получены для кермета с более твердой матрицей, ПГ-CP2, 2250 кГ/мм² при введении 2 % дополнительного углерода и для кермета с матрицей на основе кобальтового сплава при содержании дополнительного углерода 2,8 %, 2450 кГ/мм². Расчетный вклад твердости упрочняющих фаз в твердость этих керметов изменяется от 2211 до 3681 кГ/мм².

Авторы выражают благодарность И.П. Боровинской за изготовление порошка TiCrC карбида.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Фонда Фундаментальных Исследований № 20-08-00059 А. Исследование содержания углерода, кислорода и азота в керметах выполнено в рамках инициативной темы исследований ИМЕТ РАН 075-00947-20-00.

Литература

1. Фальковский В.А., Клячко Л.И. Твердые сплавы. М.: Издательский дом "Руда и металлы", 2005, 400 с.
2. Толстобров А.К., Митрофанов Б.В., Зашляпин М.Ю. Влияние металла связки на прочность и износостойкость плазменных покрытий на основе карбонитридов титана и титан – циркония. Порошковая металлургия (Киев), 1992, № 11, с. 53 – 57.
3. Подчерняева И.А., Кисель В.М., Евдокименко Ю.И., Лавренко В.А., Пасичный В.В. Напыление керметов TiC_{0,14}N_{0,86} – 70 % NiCrBSi. Порошковая металлургия (Киев), 1999, № 7 – 8, с. 40 – 44.
4. Li-Hui Tian, Cheng-Xin Li, Chang-Jiu Li, Guan-Jun Yang. Effect of dispersed tic content on the microstructure and thermal expansion behavior of shrouded-plasma-sprayed FeAl/TiC composite

- coatings. *Journal of Thermal Spray Technology*, 2012, v. 21(3–4), p. 689–694
5. Цицулко А.Г., Русанов В.М., Бобров Г. В., Докукина И.А., Тимофеев И.И., Шапошникова Т.И. Потери углерода при напылении плакированных порошков карбидов. *Порошковая Металлургия*, 1992, № 10, с. 75–78.
 6. Lutz-Michael Berger. Application of hardmetals as thermal spray coatings. *Int. Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 2015, v. 49, p. 350–364.
 7. Hussainova I., Antonov M. Assessment of cermets performance in erosive media. *Int. J. Materials and Product Technology*, 2007, v. 28, nos. 3/4, pp. 361–376.
 8. Rödiger O. Zur Kenntnis des Systems Wolframkarbid-Titankarbid-Chromkarbid. *Metall*, 1953, v. 7, p. 967–969.
 9. Chenxin Jin, Chukwuma C. Onuoha, Zoheir N. Farhat, Georges J. Kipouros, K.P. Plucknett. Reciprocating wear behaviour of TiC-stainless steel cermets. *Tribology International* 2017, v. 105, p. 250–263
 10. Weicai Wana, Ji Xiong, Mengxia Liang. Effects of secondary carbides on the microstructure, mechanical properties and erosive wear of Ti(CN)-based cermets. *Ceramics International*, 2017, v. 43, p. 944–952.
 11. Yong Zheng, Min You, Weihao Xiong, Wenjun Liu, and Shengxiang Wang. Effect of Cr₃C₂ on valence-electron structure and plasticity of rim phase in Ti(C,N)-based cermets. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2004, v. 87, p. 460–464.
 12. Huiwen Xiong, Zhiyou Li, Kechao Zhou TiC whisker reinforced ultra-fine TiC-based cermets: Microstructure and mechanical properties. *Ceramics International*, 2016, v. 42, p. 6858–6867.
 13. Qingqing Yang, Weihao Xiong, Man Zhang, Bin Huang, Shan Chen Microstructure and mechanical properties of Mo-free Ti(C,N)-based cermets with Ni-xCr binders. *Journal of Alloys and Compounds*, 2015, v. 636, p. 270–274.
 14. Wei Zhoua, YongZhenga, Yijie Zhaoa, Yiping Maa, Weihao Xiong. Microstructure characterization and mechanical properties of Ti(C,N)-based cermets with AlN addition. *Ceramics International*, 2015, v. 41, p. 5010–5016.
 15. Yixin Zhang, Yong Zheng, Jie Zhong, Quan Yuan, Peng Wu. Effect of carbon content and cooling mode on the microstructure and properties of Ti(C,N)-based cermets. *Int. Journal of Refractory Metals & Hard Materials*, 2009, v. 27, p. 1009–1013.
 16. Zhan Bin, Liu Ning, Jin Zhi-Bo, Li Qi-Long, Shi Jin-Gang. Effect of VC/Cr₃C₂ on microstructure and mechanical properties of Ti(C,N)-based cermets. *Trans. Nonferrous Met. Soc. China*, 2012, v. 22, p. 1096–1105.
 17. Zhang W.N., Wang H.Y., Wang P.J., Zhang J., He L., Jiang Q.C. Effect of Cr content on the SHS reaction of Cr-Ti-C system. *Journal of Alloys and Compounds*, 2008, v. 465, p. 127–131.
 18. Weicai Wan, Ji Xiong, Mei Yang, Zhixing Guo, Guangbia Dong, Chenghong Yi. Effects of Cr₃C₂ addition on the corrosion behavior of Ti(CN)-based cermets. *Int. Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 2012, v. 31, p. 179–186.
 19. Manoj Kumar B.V., Basuw Bikramjit. Erosion wear behavior of TiCN-Ni Cermets Containing Secondary Carbides WC/NbC/TaC. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2006, v. 89, iss. 12, p. 3827–3831.
 20. Pirso Ju., Viljus M., Letunovits S. Friction and dry sliding wear behaviour of cermets. *Wear*, 2006, v. 260, p. 815–824.
 21. Кипарисов С.С., Левинский Ю.В., Петров А.П. Карбид титана. Получение, свойства, применение. М.: Металлургия, 1987, 216 с.
 22. Калита В.И., Радюк А.А., Комлев Д.И., Иванников А.Ю., Михайлова А.Б., Алпатов А.В., Касимцев А.В., Чуева Т.Р., Умнова Н.В., Титов Д.Д. Керметные плазменные покрытия TiC-Ni-Mo-C. *Физика и химия обработки материалов*, 2018, № 5, с. 21–30, DOI: 10.30791/0015-3214-2018-5-21-30
 23. Калита В. И., Радюк А.А., Комлев Д.И., Иванников А.Ю., Михайлова А.Б., Алпатов А.В. Керметные плазменные покрытия TiC–Cr₃C₂–NiCr–Mo–C. *Перспективные материалы*, 2018, № 10, с. 35–46. DOI: 10.30791/1028-978X-2018-10-35-46.

References

1. Fal'kovskii V.A., Cliachko L.I. *Tverdye splavy* [Hard alloys]. Moscow, Izdatelskii dom Ruda i metally Publ., 2005, 400 p.
2. Tolstobrov A.K., Mitrofanov B.V., Zashliapin M.Iu. Vliianie metalla sviazki na prochnost' i iznosostoi'kost' plazmennyy'kh pokry'tii' na osnove karbonitridov titana i titan – tcirkoniia [The effect of metal binder on the strength and wear resistance of plasma coatings based on titanium and titanium – zirconium carbonitrides]. *Poroshkovaya metallurgiya* (Kiev) — *Powder Metallurgy* (Kiev), 1992, no11, pp. 53–57.
3. Podcherniaeva I.A., Kisel V.M., Evdokimenko Iu.I., Lavrenko V.A., Pasichnyi V.V. Napylenie kermetov TiC_{0,14}N_{0,86}-70%NiCrBSi [Spraying of cermet TiC_{0,14}N_{0,86}-70%NiCrBSi]. *Poroshkovaya metallurgiya* (Kiev) — *Powder Metallurgy* (Kiev), 1999, no. 7–8, pp. 40–44.
4. Li-Hui Tian, Cheng-Xin Li, Chang-Jiu Li, and Guan-Jun Yang. Effect of dispersed TiC content on the microstructure and thermal expansion behavior of shrouded-plasma-sprayed FeAl/TiC composite coatings. *J. of Thermal Spray Technology*, 2012, vol. 21, iss. 3–4, pp. 689–694.
5. Tcidulko A.G., Rusanov V.M., Bobrov G.V., Dokukina I.A., Timofeev I.I., Shaposhnikova T.I. Poteri ugleroda pri napylenii plakirovannykh poroshkov karbidov [Loss of carbon during spraying of clad carbide powders] *Poroshkovaya metallurgiya* (Kiev) — *Powder Metallurgy* (Kiev), 1992, no 10, pp. 75–78.
6. Berger L.-M. Application of hard metals as thermal spray coatings. *Int. Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 2015, vol. 49, pp. 350–364.

7. Hussainova I., Antonov M. Assessment of cermets performance in erosive media. *Int. J. Materials and Product Technology*, 2007, vol. 28, nos. 3/4, pp. 361 – 376.
8. Rödiger O. Zur kenntnis des systems wolframkarbid-titankarbid-chromkarbid. *Metall*, 1953, vol. 7, pp. 967 – 969.
9. Chenxin Jin, Chukwuma C. Onuoha, Zoheir N. Farhat, Georges J. Kipouros, Plucknett K.P. Reciprocating wear behaviour of TiC-stainless steel cermets. *Tribology International*, 2017, vol. 105, pp. 250 – 263.
10. Weicai Wana, Ji Xiong, Mengxia Liang. Effects of secondary carbides on the microstructure, mechanical properties and erosive wear of Ti(CN)-based cermets. *Ceramics International*, 2017, vol. 43, pp. 944 – 952.
11. Yong Zheng, Min You, Weihao Xiong, Wenjun Liu, Shengxiang Wang. Effect of Cr₃C₂ on valence-electron structure and plasticity of rim phase in Ti(C,N)-based cermets. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2004, vol. 87, pp. 460 – 464.
12. Huiwen Xiong, Zhiyou Li, Kechao Zhou. TiC whisker reinforced ultra-fine TiC-based cermets: Microstructure and mechanical properties. *Ceramics International*, 2016, vol. 42, pp. 6858 – 6867.
13. Qingqing Yang, Weihao Xiong, Man Zhang, Bin Huang, Shan Chen. Microstructure and mechanical properties of Mo-free Ti(C,N)-based cermets with Ni-xCr binders. *Journal of Alloys and Compounds*, 2015, vol. 636, pp. 270 – 274.
14. Wei Zhoua, YongZhenga, Yijie Zhaoa, Yiping Maa, Weihao Xiong. Microstructure characterization and mechanical properties of Ti(C,N)-based cermets with AlN addition. *Ceramics International*, 2015, vol. 41, pp. 5010 – 5016.
15. Yixin Zhang, Yong Zheng, Jie Zhong, Quan Yuan, Peng Wu. Effect of carbon content and cooling mode on the microstructure and properties of Ti(C,N)-based cermets. *Int. Journal of Refractory Metals & Hard Materials*, 2009, vol. 27, pp. 1009 – 1013.
16. Zhan Bin, Liu Ning, Jin Zhi-bo, Li Qi-long, Shi Jin-gang. Effect of VC/Cr₃C₂ on microstructure and mechanical properties of Ti(C,N)-based cermets. *Trans. Nonferrous Met. Soc. China*, 2012, vol. 22, pp. 1096 – 1105.
17. Zhang W.N., Wang H.Y., Wang P.J., Zhang J., He L., Jiang Q.C. Effect of Cr content on the SHS reaction of Cr-Ti-C system. *Journal of Alloys and Compounds*, 2008, vol. 465, pp. 127 – 131.
18. Weicai Wan, Ji Xiong, Mei Yang, Zhixing Guo, Guangbia Dong, Chenghong Yi. Effects of Cr₃C₂ addition on the corrosion behavior of Ti(CN)-based cermets. *Int. Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 2012, vol. 31, pp. 179 – 186.
19. Manoj B.V. Kumar, Bikramjit Basuw. Erosion wear behavior of TiCN-Ni cermets containing secondary carbides WC/NbC/TaC. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2006, vol. 89, vol. 12, pp. 3827 – 3831.
20. Pirso Ju., Viljus M, Letunovit's S. Friction and dry sliding wear behaviour of cermets. *Wear*, 2006, vol. 260, pp. 815 – 824.
21. Kiparisov S.S., Levinskii Iu.V., Petrov A.P. Karbid titana. *Poluchenie, svoi'stva, primenenie* [Titanium carbide. Obtaining, properties, application.]. Moscow, Metallurgiya Publ., 1987. 216 p.
22. Kalita V.I., Radiuk A.A., Komlev D.I., Ivannikov A.Iu., Mihai'lova A.B., Alpatov A.V., Kasimtcev A.V., Chueva T.R., Umnova N.V., Titov D.D., Kermetny'e plazmennye pokry'tiia TiC – Ni – Mo – C [Cermet plasma coatings TiC – Ni – Mo – C]. *Fizika i Khimiya Obrabotki Materialov — Physics and Chemistry of Materials Treatment* (in Russ), 2018, no. 5, pp. 21 – 30. DOI: 10.30791/0015-3214-2018-5-21-30.
23. Kalita V.I., Radiuk A.A., Komlev D.I., Ivannikov A.Iu., Mihai'lova A.B., Alpatov A.V. Kermetny'e plazmennye pokry'tiya TiC – Cr₃C₂ – NiCr – Mo – C [Cermet plasma coatings TiC – Cr₃C₂ – NiCr – Mo – C]. *Perspektivnye Materialy — Advanced Materials* (in Russ), 2018, no. 10, pp. 35 – 46. DOI: 10.30791/1028-978X-2018-10-35-46.

*Статья поступила в редакцию — 6.02.2020 г.
после доработки — 26.02.2020 г.
принята к публикации — 27.02.2020 г.*

Калита Василий Иванович — Институт металлургии и материаловедения им. А.А.Байкова РАН (119334, Москва, Ленинский проспект, 49), доктор технических наук, главный научный сотрудник, специалист в области плазменного напыления. E-mail: vkalita@imet.ac.ru.

Радюк Алексей Александрович — Институт металлургии и материаловедения им. А.А.Байкова РАН (119334, Москва, Ленинский проспект, 49), младший научный сотрудник, специалист в области плазменного напыления. E-mail: imet-lab25@yandex.ru.

Комлев Дмитрий Игоревич — Институт металлургии и материаловедения им. А.А.Байкова РАН (119334, Москва, Ленинский проспект, 49), кандидат технических наук, ведущий научный сотрудник, специалист в области плазменного напыления. E-mail: imet-lab25@yandex.ru.

Михайлова Александра Борисовна — Институт металлургии и материаловедения им. А.А.Байкова РАН (119334, Москва, Ленинский проспект, 49), кандидат технических наук, старший научный сотрудник, специалист в области рентгенофазового анализа. E-mail: sasham1@mail.ru.

Алпатов Александр Владимирович — Институт металлургии и материаловедения им. А.А.Байкова РАН (119334, Москва, Ленинский проспект, 49), кандидат технических наук, старший научный сотрудник, специалист в области элементного анализа порошков (кислород, азот и углерод). E-mail: alpat72@mail.ru.

Титов Дмитрий Дмитриевич — Институт металлургии и материаловедения им. А.А.Байкова РАН (119334, Москва, Ленинский проспект, 49), кандидат технических наук, научный сотрудник, специалист в области анализа и технологии получения керамических материалов. E-mail: mitytitov@gmail.com.

Алымов Михаил Иванович — Институт металлургии и материаловедения им. А.А.Байкова РАН (119334, Москва, Ленинский проспект, 49), член-корреспондент РАН, доктор технических наук, главный научный сотрудник, специалист в области ультрадисперсных порошковых материалов. E-mail: alymov@imet.ac.ru.

TiC plasma spray cermets

**V. I. Kalita, A. A. Radyuk, D. I. Komlev, A. B. Mikhailova,
A. V. Alpatov, D. D. Titov, M. I. Alymov**

The microstructure and microhardness of eleven volumetric cermets based on TiC carbide with nickel and cobalt based matrices after liquid-phase sintering at a temperature of 1400 °C were studied. It is supposed to use the research results for the subsequent formation of a powder for plasma spraying of coatings. The compositions of the matrix, additional hardening phases, and carbon were selected taking into account the specific features of the formation of plasma coatings: a decrease in the carbon content and high solidification rates of the sprayed particles with the formation of additional nanosized carbides and an increase in the volume fraction of carbides from 70 % to 88 %. As the matrix, we used the traditional composition for cermets with TiC carbide, NiCr – Mo, and industrial powders, PGSR brands, Ni – 13.5 Cr – 2.7 Si – 4.5 Fe – 0.37 C – 1.65 B, and TAF A 1241F Co – 32 Ni – 21 Cr – 8 Al – 0.5 Y. The ring zone on TiC carbide is formed with the participation of WC, Cr₃C₂, TiN, matrix phases and additional carbon in the composition of cermets, 1 – 2.8 %, as a result, the initial volume fraction of TiC carbide increases 70 to 88 %. Additional carbon is consumed to reduce oxygen content at the stage of sintering (reduction of oxides). After sintering, cermets have high microhardness values at a load on an indenter of 20 G, 1940 – 3210 kgf/mm², and lower values at a load on an indenter of 200 G, which was explained by a scale factor. The maximum calculated contribution of the hardness of the hardening phases to the hardness of the cermet was established for cermets with a Co matrix of 3681 kgf/mm².

Keywords: bulk cermets, TiC, WC, Cr₃C₂ and TiN, a matrix based on nickel, cobalt, hardness, carbon, nitrogen, oxygen content

Kalita Vasilii — Baikov Institute of Metallurgy and Material Science RAS (Moscow, 119334, Leninsky Prospect, 49), Dr Sci (Eng), chief scientific officer, specialist in the field of plasma spraying. E-mail: vkalita@imet.ac.ru.

Radiuk Aleksei — Baikov Institute of Metallurgy and Material Science RAS (Moscow, 119334, Leninsky Prospect, 49), junior researcher, specialist in the field of plasma spraying. E-mail: imet-lab25@yandex.ru.

Komlev Dmitry — Baikov Institute of Metallurgy and Material Science RAS (Moscow, 119334, Leninsky Prospect, 49), PhD, leading researcher, specialist in the field of plasma spraying. E-mail: imet-lab25@yandex.ru.

Mikhajlova Aleksandra — Baikov Institute of Metallurgy and Material Science RAS (Moscow, 119334, Leninsky Prospect, 49), PhD, senior researcher, specialist in the field of X-ray analysis specialist. E-mail: sasham1@mail.ru.

Alpatov Alexander — Baikov Institute of Metallurgy and Material Science RAS (Moscow, 119334, Leninsky Prospect, 49), PhD, senior researcher, specialist in the field of diagnostics of materials for the content of light elements. E-mail: alpat72@mail.ru.

Titov Dmitrii — Baikov Institute of Metallurgy and Material Science RAS (Moscow, 119334, Leninsky Prospect, 49), Ph.D, senior researcher, specialist in the field of analysis and technology for the production of ceramic materials. E-mail: mitytitov@gmail.com.

Alymov Mihail — Baikov Institute of Metallurgy and Material Science RAS (Moscow, 119334, Leninsky Prospect, 49), Dr Sci (Eng), corr-member RAS, chief scientific officer, specialist in the field of ultrafine powder materials. E-mail: alymov@imet.ac.ru.