

Керметы на основе $\text{TiC} - \text{Cr}_3\text{C}_2 - \text{WC} - \text{TiB}_2 - \text{SiC}$

**В. И. Калита, А. А. Радюк, Д. И. Комлев, А. Б. Михайлова,
А. В. Алпатов, Т. Р. Чуева, Н. В. Гамурар, Д. Д. Титов**

Выполнен анализ современных подходов при выборе составов керметов на основе TiC карбида и Ni матрицы, легированных дополнительными карбидами Mo, W, Cr, Nb и Ta. Твердость и поперечная прочность керметов на основе TiC карбида и Ni матрицы повышается при использовании дополнительных карбидов Mo, W, Cr за счет формирования кольцевой зоны вокруг TiC. Расчетный вклад микротвердости карбидов в микротвердость кермета растет с увеличением их объемной доли и при использовании карбидов Mo, W, Cr. На основе анализа литературы, предложены и исследованы керметы $\text{TiC} - \text{Cr}_3\text{C}_2 - \text{WC} - \text{TiB}_2 - \text{SiC} - \text{Mo} - \text{B} - \text{Si} - \text{Ni}$ с дополнительным содержанием углерода для плазменных покрытий. Механическое легирование и жидкофазное спекание кермета при температурах 950, 1250 и 1450 °C использовали для равномерного распределения карбидов в матричной фазе и установления между ними прочной связи с высокими значениями микротвердости, до 2438 кг/мм² при нагрузке на индентор 20 Г и 2030 кг/мм² при нагрузке на индентор 200 Г. Максимальные значения микротвердости получены при более высоких температурах спекания, при которых фиксируется минимальное содержание кислорода. Экспериментально подтверждено положительное влияние карбидов на основе W, Mo и Cr на организацию прочного соединения карбида титана с матричной фазой, что подтверждается расчетным значением вклада микротвердости TiC карбида в микротвердость кермета. При объемной доли карбидов 77 % и нагрузке на индентор 20 Г, вклад микротвердости карбида равен 2906 кг/мм², что близко к твердости TiC, 3200 кг/мм². Для нагрузки на индентор 200 Г, этот вклад микротвердости равен 2145,5 кг/мм².

Ключевые слова: керметы, карбид титана, механическое легирование, жидкофазное спекание, кольцевая зона.

DOI: 10.30791/1028-978X-2020-5-61-80

Введение

Наибольшую износостойкость при температурах менее 540 °C имеют керметные WC – Co покрытия [1]. Керметные покрытия с TiC карбидами с более высокой твердостью и меньшей стоимостью перспективны для применения при более высоких температурах эксплуатации. Составы керметных покрытий с TiC карбидами достаточно широкие. Высокие механические свойства были получены на покрытия: 50 % $\text{TiC}_{0,5}\text{N}_{0,5} - 25\% \text{Ni} - 25\% \text{Mo}$, 35 % $\text{Ti}_{0,9}\text{Zr}_{0,1}\text{C}_{0,5} - 49\% \text{Ni} - 16\% \text{Mo}$, 35 % $\text{TiC}_{0,5}\text{N}_{0,5} - 49\% \text{Ni} - 16\% \text{Mo}$, 35 % $\text{Ti}_{0,9}\text{Zr}_{0,1}\text{N}_{0,5}\text{C}_{0,5} - 53\% \text{Fe} - 9\% \text{Ni} - 3\% \text{Mo}$ [2]. Смесь порошков Fe – (C – Ni – Cr – B – Si – Mo – Mn – V) – FeTi и графита использовали для

формирования покрытия наплавкой при которой формировался TiC карбид размером 3 – 5 мкм. Твердость поверхности полученного покрытия высокая, до 1200 кг/мм², у подложки 600 кг/мм² [3]. Покрытие полученное высокоскоростным газотермическим напылением (high velocity oxygen fuel — HVOF) TiCN – 70 % NiCrBSi имело слоистую структуру с чередованием преимущественно тугоплавкой и матричной фаз. В сравнении со сплавом WC – 8 % Co исследуемое покрытие имеет более низкие значения линейного износа — < 5 мкм/км, коэффициент трения 0,1 и на порядок более высокую стойкость к высокотемпературной коррозии [4]. Плазменное керметное покрытие с 35 – 45 об. % TiC – FeAl напыляли в защитной атмосфере азота [5]. Покрытие TiC – Cr, напыленное из конгломери-

рованных порошков, имело хорошую износостойкость [6], а композиционное керметное покрытие TiC – FeNiCr – NiAl — высокое сопротивление окислению и износу [7]. При плазменной сфероидизации TiC с размером 20 – 90 мкм в среде аргона потери углерода небольшие — 1,76 % [8]. Потери углерода повышались при металлизации TiC никелем до 11,3 %. Потери углерода в TiC карбиде при плазменном напылении в атмосфере воздуха достигают 26,9 %, при напылении лакированного никелем TiC карбида потери снижаются до 16,4 % [9]. При плазменном напылении с насадкой кермета с TiC средние потери углерода 11 %, а при оптимизации структуры напыляемого порошка потери углерода снижаются до 4 % [10, 11]. Максимальную износостойкость имели керметные WC – Co покрытия и меньшую — TiMoCN – NiCo покрытия [12]. Покрытие из лакированного TiCrC₂ карбида имело в 50 раз меньший износ, по сравнению с Cr₃C₂ покрытием [13]. Скорость эрозии покрытия уменьшалась в ряду: Cr₃C₂ – 30 % Ni, Cr₃C₂ – 10 % Ni, TiC – 20 % NiMo, WC – 8 % Co соответственно, мм³/кГ: 20; 6; 5,5; 1 [14]. Испытания были выполнены с использованием абразивных частиц кремнезема размером 0,1 – 0,3 мм (HV = 1100) и карбида кремния (HV = 3000) при угле удара 75° и скорости частиц 60 м/с [14]. Керметные TiCrZrB₂ – NiAl покрытия имели высокую твердость, термостойкость и износостойкость [15]. При высокой температуре на их поверхности образуются оксидные пленки на основе Ni, Al, Cr, Ti или Zr при участии боридных добавок. Эти пленки работают как твердый смазочный материал [15]. Износостойкость покрытий WC – 10 % (Ni – 7,6 % Cr – 3,6 % Si – 2,4 % Fe – 1,6 % B – 0,25 % C) была повышена при прессовании покрытий при температурах 800 и 1200 °C [16]. При этом уменьшался износ и контр тел.

В настоящее время при напылении керметных покрытий используют порошки твердосплавной промышленности, имеющие пористую структуру. Основное требование к таким порошкам — определенный насыпной вес, поскольку при горячем прессовании достигается монолитное состояние с определенными механическими свойствами. Пористость этих порошков при газотермическом напылении определяет их взаимодействие с кислородом.

Исследования авторов данной статьи ранее были направлены на установление основных закономерностей плазменного напыления с местной защитой керметных покрытий на WC – Co и TiC – NiMo, содержащих дополнительный углерод, для компенсации его потерь как при получении

порошка, так и при напылении [10, 11]. При получении порошка для напыления активно использовали механическое легирование (МЛ), холодное прессование и твердофазное спекание при температуре 1100 °C [10, 11]. В данном исследовании уменьшили время МЛ и проводили жидкофазное спекание. Предположили, что в этом случае уменьшится содержание оксидов, как на стадии МЛ, так и спекания. А также, что при жидкофазном спекании будет проходить полноценное взаимодействие карбидной и матричной фаз с образованием кольцевой зоны вокруг TiC карбида и восстановление оксидов, что может не проходить в полной степени при плазменном напылении в следствие малого времени пребывания в жидком состоянии матричной фазы (большой объем TiC карбида остается в твердом состоянии). В качестве матрицы использовали сплавы Ni – Cr – Fe – C – Si – B, активно противодействующие окислению при напылении покрытий. Сплавы этого состава имеют высокую твердость и хорошую износостойкость. Выбор составов керметов основывался на литературных данных составов объемных керметов на основе TiC карбида [17 – 28]. Для уменьшения содержания кислорода в этих керметах, формирования кольцевой зоны вокруг TiC карбида и дополнительного легирования матричной фазы, в керметы дополнительно вводили WC, Cr₃C₂, SiC, TiB₂ и углерод.

Цель настоящей работы — исследование по оптимизации технологии получения объемных керметов на основе TiC карбида и Ni матрицы, легированных дополнительными карбидами Mo, W, Cr, Nb и Ta для последующего изготовления из них порошков для напыления.

Анализ современных подходов при выборе составов керметов на основе TiC карбида и Ni матрицы

Наибольшее распространение получили газотермические покрытия на основе WC – 12 % Co, что, видимо, обусловлено их максимально высокой износостойкостью и широким распространением этого кермета в твердосплавной промышленности. При плазменном напылении этот кермет деградирует, WC карбид растворяется при напылении в жидкой матричной фазе с последующим взаимодействием углерода с растворившимся в жидкой матричной фазе кислородом, потери углерода при напылении в воздушной атмосфере достигают 45 %. Такое поведение карбида определяется его малой энергией образования и самой диаграммой состояния WC – Co. Состав WC – 12 % Co является заэвтектическим,

разница между температурой солидуса и ликвидуса составляет 1000 °С, но при плазменном напылении температура частиц может превышать 2000 °С и исходные WC карбиды могут раствориться в жидкой фазе. Для формирования керметных покрытий используют и Cr₃C₂ карбид, хотя имеет меньшую износостойкость, его введение в кермете повышает сопротивление окислению при напылении и коррозии при эксплуатации покрытия.

Объемные керметы с TiC имеют в своем составе до 80 масс. % карбидов (примерно 88 об. %). Такие керметы имеют высокую твердость, в том числе и при повышенных температурах, и низкую стоимость. Особенность TiC фазы — более широкий диапазон гомогенности при изменении содержания в ней углерода и более высокая хрупкость при максимальном содержании углерода. TiC_{0,6} карбид имеет твердость в 2 раза меньше чем TiC карбид, поэтому на стадии изготовления порошка и его напыления необходимо контролировать содержание углерода и кислорода в покрытии. Большая часть керметов на основе TiC спекается при температуре 1400 – 1500 °С в течение 1 ч в вакууме. Порошки предварительно подвергают размолу в мало окислительных жидких средах или в инертных газах шарами диаметром от 1,6 до 10 мм длительностью до 72 часов. Содержание кислорода при такой обработке повышается, в некоторых исследованиях такие данные есть [29]. Высокое содержание кислорода уменьшает смачивание карбидов матрицей и это приводит к низким механическим свойствам кермета после спекания.

В первом приближении исходные составы таких керметов имеют три группы порошков: первая группа — TiC карбид, как основная упрочняющая фаза, вторая группа — карбиды Mo₂C, WC, VC, Cr₃C₂, TaC, NbC и TiN нитрид, которые формируют кольцевую зону вокруг TiC, ограничивая рост TiC карбида и определяют более прочное его соедине-

ние с матричной фазой и порошки третьей группы, формирующие матричную фазу. В матричную фазу входят и упрочняющие элементы (карбиды) при их частичном растворении в жидкой матричной фазе. Положительный эффект от введения Mo₂C – WC – Cr₃C₂ карбидов подтверждается вхождением этих элементов в состав кольцевых зон. От 20 до 30 % W и Mo остается в матричной фазе (табл. 1). W, Mo и Ti повышают механические свойства матрицы и кермета в целом. Для объемных керметов печенных при 1400 °С в течение 1 часа кольцевая зона вокруг TiC карбида имеет микронные размеры.

В табл. 2 приведены наиболее характерные и лучшие по механическим свойствам составы объемных керметов на основе TiC карбида, которые могут быть использованы при оптимизации составов порошков для напыления керметных покрытий [22, 26]. Выполнен анализ их твердости, поперечной прочности (изгиб), величины ударной вязкости K_{1C}. Дополнительно по правилу смесей рассчитан вклад твердости упрочняющих фаз (карбидов) в твердость керметов. Такие расчеты необходимы для установления поведения упрочняющих фаз в кермете в зависимости от их объемной доли и организации их соединения с матричной фазой.

В работе [17] в керметах на основе TiC с тремя различными нержавеющей стали с их объемным содержанием от 5 до 30 %, полученных спеканием при 1500 °С, в течение 1 ч, коэффициент трения повышается с увеличением содержания стали. Высокое значение твердости, 3060 кг/мм², при нагрузке 1 кг получили при объемной доле матрицы 2,7 об. % и 1020 кг/мм² — при 19,2 об. %. При расчете по правилу смесей вклад твердости карбида в твердость кермета равен 3075 кг/мм² при их объемной доле 97,3 об. % и только 1182 кг/мм² при 80,8 об.%. Эти результаты можно объяснить деформацией TiC карбидов в матрице под действием индентора. Правило смесей в этом случае не

Таблица 1

Содержание основных элементов (масс.%) в керметах состава 1 (46 TiC – 11 Mo₂C – 20 WC – 5 TiN – 10 Ni – 8 Co) [22] и состава 2 (42 TiC – 15 WC – 8 TiN – 0,25 VC – 0,75 Cr₃C₂ – 14 Mo – 20 Ni – 1 C) [26]

Table 1

The content of the main elements (wt. %) in cermets No. 1 (46 TiC – 11 Mo₂C – 20 WC – 5 TiN – 10 Ni – 8 Co) [22] and No. 2 (42 TiC – 15 WC – 8 TiN – 0,25 VC – 0,75 Cr₃C₂ – 14 Mo – 20 Ni – 1 C) [26].

Состав	Содержание, масс. %											
	Внутреннее кольцо				Внешнее кольцо				Матрица			
	Ti	W	Mo	NiCo	Ti	W	Mo	NiCo	Ti	W	Mo	NiCo
1	74	16	10	—	80	11	9	—	22	7	6	65
2	—	—	—	—	34	20	16	5	8	4	6	61

Таблица 2

Сводная таблица механических свойств объемных керметов из литературных источников [17 – 20, 22 – 28, 30]

Table 2

A summary table of the mechanical properties of bulk cermets from literary sources [17 – 20, 22 – 28, 30]

Литература	Содержание TiC, масс. %	Дополнительные фазы	Матрица	TRS, МПа	H, кГ/мм ²	K _{1C} , МПа/м ^{1/2}	3×TRS/H	V _f , об. %	H/V _f
17	95	—	5 % нерж. сталь	—	3000	—	—	97,3	3075
	70	—	30 % нерж. сталь	—	1000	—	—	80,8	1182
18	80	—	10 NiB – 10 Ni	—	2759	8,98	—	87,1	3171,3
	80	—	20 Ni	—	1850	7,75	—	87,7	2075,3
19	~ 82,5	Mo ₂ C	7,5 % Ni	1200	1862,4	—	0,19	96	1936
		Mo ₂ C, VC, TiN	7,5 % Ni	2000	1601	—	0,37	—	—
		Mo ₂ C	25%Ni	1910	1320	—	0,43	—	—
		Mo ₂ C, VC, TiN	25%Ni	2065	1400	—	0,44	84,2	1649,5
20	75 TiC _{0,7} N _{0,3}	10 Mo ₂ C	15% Ni	1580	1796,5	10,10	0,26	91	1974,2
	85 TiC _{0,7} N _{0,3}	—	15% Ni	920	1116,5	5,3	0,25	91	1226,6
22	35	10TiN, 6,9WC, 0,6Cr ₃ C ₂ , 1,5C	32 Ni – 16 Mo	1831,6	90,3	—	—	67	—
	35	10TiN, 7,5WC, 1,5C	32 Ni – 16 Mo	860,9	89,8	—	—	67	—
23	46 нано	11Mo ₂ C, 20WC, 5TiN, 1C	10 Ni – 8 Co	1850	1710	8,54	0,32	89,2	1900
	46	11Mo ₂ C, 20WC, 5TiN, 20TiC(yc), 1C	10 Ni – 8 Co	1580	1620	12,43	0,29	89,2	1793
	46мик	11Mo ₂ C, 20WC, 5TiN, 1C	10 Ni – 8 Co	1630	1530	9,87	0,32	89,2	1698
24	32,7	9TiN, 19,5WC, 0,5Cr ₃ C ₂ , 0,3C	38Ni20Cr	2200	1068	—	0,61	73,8	1448
25	45,5	7,2WC, 0,6Cr ₃ C ₂ , 1,2C	28 Ni – 16 Mo	1954	1288	—	0,46	—	—
26	32,6	10TiN8,4WC1C	32 Ni – 16 Mo	2023	1193	—	0,51	—	—
	32,6	10TiN, 8,4WC	32 Ni – 16 Mo	1860	1139	—	0,47	—	—
27	42	15WC, 8TiN, VC Cr ₃ C ₂ , 1C	20 Ni – 14 Mo	1470	1542	8,40	0,29	78,4	1393
28	60	—	FeCr7Si1,5	2000	1360	—	0,44	69	1971
30	50	—	48 об. % TiNi – 2 об. % B	1700	1051	—	0,49	50	2102

Обозначения: TRS — Поперечная прочность, МПа; H — твердость, H, кГ/мм²; K_{1C} — ударная вязкость, МПа/м^{1/2}; V_f — объем упрочняющей фазы, об. %

выполняется, расчетная твердость карбида будет ниже его истинного значения [17].

В работе [18] кермет TiC – 10 NiB – 10 Ni после спекания при 1400 °C имел следующие механические свойства: твердость 2759 ± 43 кГ/мм², модуль упругости 470 кГ/мм², K_{1C} = 8,98 МПа/м^{1/2}, а кермет без NiB: твердость 1850 кГ/мм², модуль 460, K_{1C} = 7,75 МПа/м^{1/2}. В работе [19] высокие значе-

ния твердости кермета 82,5 % TiC – Mo₂C – VC – TiN – 7,5 % Ni — 1862,4 кГ/мм², получены при малой объемной доли матрицы (4 %). Повышение содержания матрицы в четыре раза снижает твердость до 1400 кГ/мм², но повышается поперечная прочность кермета с 1200 до 2065 МПа. При расчете по правилу смесей твердость карбида равна 1936 кГ/мм² при объемной доли карбидов 96 об. %

и только 1650 кГ/мм^2 при 16 об. % матрицы. Такие результаты можно объяснить смещением карбидов в матрице под действием индентора. Аналогичные результаты по расчету вклада карбидов в твердость керметов получены и для других данных табл. 2. В [20] керметы 75 % $TiC_{0,7}N_{0,3} - 10\% X$, где $X - Mo_2C, WC, TaC, NbC + 15\% Ni$ спекали при $1450^\circ C$ в течение 1,5 ч в атмосфере Ag при давлении 5 МПа. Результаты по твердости, ударной вязкости и поперечной прочности существенно зависели от наличия дополнительных карбидов — Mo_2C, WC, TaC, NbC . Влияние дополнительных карбидов на повышение механических свойств снижалось в ряду металлов их образующих: $Mo > W > Ta > Nb$. Воздействие Mo_2C на твердость, поперечную прочность и эрозионные свойства было самое высокое. Добавка Mo_2C значительно очищает керамическое зерно и усиливает твердость, вязкость разрушения и поперечную прочность (TRS) кермета [20]. Объемная доля кольцевой зоны увеличивается, а размер ядра TiC карбида уменьшается в керметах, содержащих TaC и NbC . Растворимость карбидов WC и Mo_2C в Ni матрице повышает ее механические свойства и уменьшает толщину кольцевой зоны, что предотвращает ее охрупчивание. Механические свойства кермета легированного Mo_2C следующие: $HV = 1796,5 \text{ кГ/мм}^2$, $K_{IC} = 10,1 \text{ МПа/м}^{1/2}$ и $TRS = 1580 \text{ МПа}$. Без второго карбида (только Ni матрица) механические свойства низкие: $HV = 1116,5 \text{ кГ/мм}^2$, $K_{IC} = 5,3 \text{ МПа/м}^{1/2}$ и $TRS = 920 \text{ МПа}$. Твердость кермета при нагрузке 30 кГ при добавках: $Mo_2C - 1796,5 \text{ кГ/мм}^2$, $WC - 1698,7 \text{ кГ/мм}^2$, $TaC - 1661,7 \text{ кГ/мм}^2$, $NbC - 1626,5 \text{ кГ/мм}^2$; а без добавок карбидов, для 85 масс. % $TiC_{0,7}N_{0,3}$ — равна $1116,5 \text{ кГ/мм}^2$. Значения ударной вязкости K_{IC} ($\text{МПа/м}^{1/2}$) при добавках: $Mo_2C - 10,1$, $WC - 9,8$, $TaC - 9,2$, $NbC - 8,6$, а без добавок для 85 масс. % $TiC_{0,7}N_{0,3}$ — 5,3. Для поперечной прочности наблюдали аналогичную тенденцию (TRS), МПа при добавках: $Mo_2C - 1580$, $WC - 1540$, $TaC - 1510$, $NbC - 1470$; без добавок для 85 масс. % $TiC_{0,7}N_{0,3}$ — 920. После спекания кермета на основе $TiCN$ при $1400^\circ C$ формируется кольцевая зона $(Ti_{0,7}Mo_{0,2}Cr_{0,1})(C_{0,8}N_{0,2})$, которая при наличии хрома более пластична, чем без него [21]. В работе [22] предприняли попытку повышения механических свойств кермета 11 % $Mo_2C - 20\% WC - 5\% TiN - 20\% TiC$ (усы) дополнительным введением TiC усов, но без положительного результата. В [23] для кермета 46 % $TiC - 5\% TiN - 20\% WC - 11\% Mo_2C - 10\% Ni - 8\% Co - 1\% C$ порошок TiC был подготовлен высокоэнергетическим размолом с дополнительными 2,5 % C . Содержание

кислорода при размоле увеличилось с 0,4 % до 4,32 %, которое уменьшилось до 0,24 % после спекания при $1450^\circ C$ в вакууме. Размер частиц TiC после спекания вырос до 0,2 – 0,8 мкм. Высокое содержание матричной $Ni - Mo - Co$ фазы — 48 – 58 % определяет высокие значения поперечной прочности 1860 – 2200 МПа в кермете $TiC - 9\% TiN - 19,5\% WC - 0,5\% Cr_3C_2 - Ni - Mo - Co$, при не высоких значениях твердости — 1068 – 1288 кГ/мм^2 . Эти тенденции изменения твердости и поперечной прочности в зависимости от объемной доли упрочняющих фаз можно заметить и для других данных табл. 9, например, в [24 – 27]. В [28] наличие в кермете 60 % $TiC - 31,5\% Fe - 7\% Cr - 1,5\% Si$ кремния обеспечивает смачивание жидкой матричной фазой карбида, фиксируются высокие значения поперечной прочности — 2000 МПа и отношения $3 \times TRS/H = 0,44$, при средних значениях твердости кермета, 1360 кГ/мм^2 . Расчетное значение твердости карбидов в этом кермете — 1971 кГ/мм^2 при их объемной доли 69 об. % [28]. В исследовании [30] установлено положительное влияние бора на поперечную прочность кермета 50 % $TiC - TiNi - B - 1700 \text{ МПа}$ и отношение $3 \times TRS/H = 0,49$, что, видимо, связано с повышением смачиваемости карбида матричной фазой, в том числе по причине восстановления оксидного слоя на карбиде бором. Твердость и поперечная прочность керметов на основе $TiCN$ повышаются после введения 5 % Cr_3C_2 за счет ограничения роста толщины кольцевой зоны. В растворе HNO_3 коррозионная стойкость этого кермета заметно повышается после введения Cr_3C_2 [32]. Кермет $TiCN - 10\% WC - 20\% Ni$ имел более высокую эрозионную стойкость по сравнению с базовым вариантом $TiCN - 20\% Ni$ или с керметами с дополнительными NbC или TaC карбидами [33]. Кермет 80 % $TiC - 10\% Ni - 10\% Mo$ (88,63 об. % TiC) имеет твердость 1650 кГ/мм^2 при нагрузке 10 кГ, $TRS = 730 \text{ МПа}$. Для $WC - 6\% Co$ кермета (89,85 об. % WC) твердость при 10 кГ составляет 1380 кГ/мм^2 , $TRS = 1370 \text{ МПа}$ [34].

Из анализа литературных данных следует, что при увеличении объемной доли TiC в керметах от 74 до 84 – 96 об. % повышается твердость с 1068 до 1400 – 1862 кГ/мм^2 . При этом уменьшается как поперечная прочность с 220 до 120 – 207 кГ/мм^2 , так и отношение $3 \times TRS/H$ с 0,61 до 0,19 – 0,44. Снижение отношения $3 \times TRS/H$, видимо, определяется ростом относительной площади границ карбид – матрица, имеющих прочность ниже прочности матрицы, а также повышением концентрации напряжений в кермете. Аналогичные результаты были систематизированы и для $WC - Co$ кермета: при увеличе-

нии твердости от 1000 до 1400 – 1800 кг/мм², TRS снижалась с 275 до 110 – 230 кг/мм², а отношение $3 \times TRS/H$ — с 0,825 до 0,18 – 0,49 [19]. Следует особо отметить, что высокая объемная доля TiC карбида — 9 об. %, не гарантирует высокую твердость кермета без организации прочной связи карбида с Ni матрицей. Добавка 10 % Mo₂C повышает твердость кермета с 1116,5 до 1796,5 кг/мм², а поперечную прочность — с 920 до 1580 МПа [20]. Отношение $3 \times TRS/H$ для этих керметов примерно одинаково — 0,25 – 0,26 (определяется высокой объемной долей карбида), но расчетная твердость карбидов в кермете выше при наличии в составе 10 масс. % Mo₂C — 1974,2 вместо 1226,6 кг/мм². Выполненный анализ механических свойств объемных керметов позволяет точнее выбирать их состав, как для объемных керметов (твердых сплавов), так для газотермических покрытий.

Материалы и методика

В работе исследовали керметы двух составов (масс. %), первый, 37 % TiC – 10 % Cr₃C₂ – 5 % WC – 5 % TiB₂ – 3 % SiC – 40 % сплав 1 – 1,9 % C и второй состав, 37 % TiC – 10 % Cr₃C₂ – 5 % WC – 5 % TiB₂ – 3 % SiC – 16 % сплав 2 – 4,7 % Mo – 19,3 % Ni – 1,9 % C. Углерод в состав смесей вводили в виде сажи. Оба состава керметов исследовали также и без дополнительного углерода. В качестве матричного сплава 1 использовали порошок промышленного сплава ПГ-CP2 (ПН-ХН80С2Р2) предприятия Тула Чермет состава: Ni – 13,5 % Cr – 2,7 % Si – 4,5 % Fe – 0,367 % C – 1,65 % В – 0,056 % O₂, а в качестве матрично-

го сплава 2 — порошок промышленного сплава Castolin Eutectic №12496: Ni – 15 % Cr – 4,1 % Si – 3,1 % В – 0,682 % C – 0,087 % O₂. Применяли упрочняющие фазы с размерами от 1 до 10 мкм производства Донецкого завода Химреактивов. Порошки матричных фаз имели размеры от 10 до 40 мкм. Дополнительно использовали промышленные порошки Ni менее 20 мкм (г. Норильск), Mo производства Plasma-Technik AG размером менее 25 мкм и сажу с удельной поверхностью 120 м²/г. Расчетные смеси керметов с массой до 50 г перемешивали в полиэтиленовых банках объемом 250 мл вращением в вертикальной плоскости, при этом банки располагали на диаметре вращения 300 мм. Часть керметных порошков после такого смешивания использовали для спекания. Другую часть образцов обрабатывали в планетарной мельнице Fritsch Pulverisette 5 в течение 10 – 120 мин в атмосфере особо чистого азота. 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 350 об/мин на диаметре 400 мм. На первом этапе МЛ отдельно обрабатывали матричные фазы для анализа изменения их размеров (табл. 3). На следующем этапе с этой же целью обрабатывали керметы. Керметы первого и второго составов для прессования и последующего спекания обрабатывали в планетарной мельнице в течение 10 мин, поскольку уже при данном времени достигали минимальных размеров порошков (табл. 4). Первый состав кермета использовали для прессования и спекания и без обработки

Таблица 3

Размол матричных порошков, их размеры и содержание в масс.%

Table 3

Grinding matrix powders, their sizes and content in wt.%

№ образца	Время, мин	Размер, мкм	Содержание, масс. %				
			Сплав 1, ПГ-CP2	Сплав 2, 12496	Mo	Ni	Сажа
1.1	30	6,38	—	100	—	—	—
1.2	30	4,36	—	100	—	—	3
1.3	120	4,81	—	100	—	—	—
1.4	120	3,33	—	100	—	—	3
2.1	120	5,21	100	—	—	—	—
2.2	120	4,28	100	—	—	—	3
3.1	30	27,18	—	—	20	80	—
3.2	30	7,95	—	—	20	80	3
4.1	30	11,82	—	40	12	48	—
4.2	30	6,12	—	40	12	48	3

Таблица 4

Размол керметных порошков, их размер и содержание в масс. %

Table 4

Grinding cermet powders, their size and content in wt. %

№ образца	Время, мин	Размер, мкм	Содержание, масс. %									
			Сплав 1, ПГ-CP2	Сплав 2, 12496	Mo	Ni	SiC	TiC	WC	Cr ₃ C ₂	TiB ₂	Сажа
5.1	30	4,63	—	25,5	7,5	30,25	4,75	—	8	16	8	—
5.2	30	2,66	—	25,5	7,5	30,25	4,75	—	8	16	8	3
6.1	30	4,83	63,25	—	—	—	4,75	—	8	16	8	—
6.2	30	3,28	63,25	—	—	—	4,75	—	8	16	8	3
7.1	10	2,76	—	16	4,7	19,3	3	37	5	10	5	—
7.2	10	2,53	—	16	4,7	19,3	3	37	5	10	5	1,9
8.1	10	3,54	40	—	—	—	3	37	5	10	5	—
8.2	10	2,44	40	—	—	—	3	37	5	10	5	1,9
9.1	0	—	40	—	—	—	3	37	5	10	5	—
9.2	0	—	40	—	—	—	3	37	5	10	5	1,9
10.1	0	—	40	—	—	—	3	37	5	10	5	—
10.2	0	—	40	—	—	—	3	37	5	10	5	1,9
SiC	—	3,83	—	—	—	—	100	—	—	—	—	—

Примечание: Матричные порошки в кермете 9.1 и 9.2 имели размер 50 – 71 мкм, а в кермете 10.1 и 10.2 — менее 25 мкм.

в планетарной мельнице для уменьшения содержания кислорода. Порошки керметов прессовали в виде таблеток диаметром 10 мм при удельном давлении 300 МПа при комнатной температуре. Прессовки спекали в вакууме при температурах 950, 1250 и 1450 °С в течение 1 ч.

Из спеков были приготовлены шлифы для определения микротвердости и металлографических исследований с использованием оптической микроскопии. Содержание углерода в порошке и спеках изучали на оборудовании фирмы “LECO”, модель CS-600 при окислительном плавлении порошка в керамическом тигле с последующим определением содержания углерода в газообразном CO₂ методом инфракрасной абсорбции, а 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 %, кислорода — 4 % и азота — 6 %. Начальное содержание углерода, кислорода и азота рассчитывали исходя из значений предварительно найденных для этих элементов в исходных порошках, используемых для приготовления керметов. Микротвердость покрытий определили на шлифах по семи изме-

рениям на приборе ПМТ-3 при нагрузках на индентор 20 и 200 Г для установления зависимости микротвердости от масштаба микроструктуры. Термический анализ порошков проводили в керамических тиглях при непрерывном нагреве со скоростью 20 °С/мин в защитной атмосфере Ag в интервале температур от 20 до 1400 °С на установке Setaram Setsys Evolution.

Результаты экспериментов

По результатам обработки порошков в планетарной мельнице установили следующие тенденции. При размол матричных порошков:

Образцы 1.1 – 1.2, после МЛ в течение 30 мин порошки сплава 2 и сплава 2 + 3 % сажи равномерно распределялись на стенках чаш и шаров в виде корки. В углах чаш формировалась более толстая и плотная корочка.

Образцы 1.3 – 1.4, увеличение времени МЛ сплава 2 до 120 минут значительных изменений не принесло. Зафиксировали уменьшения размера частиц с 4,36 – 6,38 мкм до 3,33 – 4,81 мкм.

Образцы 2.1 – 2.2, после 120 мин МЛ сплава 1 весь порошок равномерно распределён по чаше и шарам.

Образцы 3.1 – 3.2, после 30 минут МЛ Ni и Mo примерно 80 % порошка находилось в рыхлом

состоянии на дне чаши, шары чистые, корочки не образовались. В порошке без дополнительного углерода частицы визуально более крупные, возможно происходило формирование конгломератов и последующее их дробление. С углеродом Ni и Mo порошок более рыхлый.

Образцы 4.1 – 4.2, после 30 минут МЛ сплава 2, Ni и Mo 80% порошка находилось на дне чаши в рыхлом состоянии. Крупных частиц более 100 мкм нет, но отдельные частицы до 500 мкм все же присутствуют. Как и в эксперименте с размолотым Ni + Mo предполагаем, что в процессе размола происходит формирование конгломератов и их разрушение, но в образце 4.1 наличие сплава 2 не позволяет частицам порошка вырасти до крупных размеров, как в образце 3.1. В случае наличия сажи отличия по среднему размеру частиц в образцах 3.2 и 4.2 небольшие. Размер частиц в образцах 4.1 и 4.2 больше чем в образцах 1.1 и 1.2 видимо из-за присутствия пластичных Ni и Mo.

Размол керметных порошков:

Образцы 5.1 – 5.2, после 30 минут размола порошка без дополнительной сажи рыхлого порошка осталось 40 %, остальной порошок сформировал твердую корочку в углах чаши. В порошке с сажой рыхлого порошка больше — 60 %. Оставшийся порошок равномерно распределён по стенкам чаши и шарам, имеет рыхлое строение. Наличие 60 % твердых фаз в кермете привело к снижению содержания рыхлого порошка. Размер частиц в этих образцах уменьшился в 2 раза по сравнению с образцами 4.1 и 4.2, что объясняется работой твердых фаз в качестве дополнительных размольных тел.

Образцы 6.1 – 6.2, 60 % порошка осталась в виде рыхлой массы, 40 % порошка было распределено в виде корки на стенках сосудов и шаров. Небольшая плотная корочка формировалась в углу чаши.

Образцы 7.1 – 7.2, порошок после МЛ имеет высокую дисперсность видимо из-за уменьшения времени МЛ с 30 до 10 мин, не достигнута стадия активного формирования конгломератов. На стенках чаш и шаров сформировалась корочка из 50 % порошка, в не зависимости от наличия дополнительной сажи, 50 % сформировало рыхлую массу на дне чаш.

Образцы 8.1 – 8.2, после МЛ 60 % порошка находилось в виде рыхлой корочки на стенках чаши и шарах, оставшиеся 40 % — на дне чаши. Влияния дополнительной сажи на внешний вид порошков в чаше после МЛ незаметно. Поведение порошков 8.1 – 8.2 и 7.1 – 7.2 при МЛ одинаково, в том числе по размеру частиц, что, видимо, объясняется примерно одинаковым содержанием C, B, Si в матричной фазе (одинаковая пластичность). Следует отметить, что после МЛ порошки с сажой имеют меньший средний размер частиц, сажа действует как анти адгезив. При минимальном времени размола, 10 минут, получили минимальный средний размер частиц для обоих керметов (табл. 4).

Перед спеканием у керметных порошков установили температуры солидуса и ликвидуса, как на стадии плавления, так и на стадии затвердевания. Температура солидуса T_S керметов при нагреве находится в диапазоне температур 962 – 976 °C (табл. 5). Интервал между температурами лик-

Таблица 5

Температуры солидуса и ликвидуса для исследуемых материалов

Table 5

Solidus and liquidus temperatures for the studied materials

Образец	ΔT_{L-S}	Температура, °C								
		Нагрев					Охлаждение			
		T_S	T_{Ls}	T_{p1}	T_{p2}	T_{p3}	T_L	T_{p1}	T_{p2}	T_{p3}
7.1	86	962	1048	999	~ 1020	—	1015	988	942	—
7.2	67	967	1034	990	1017	—	995	990	934	—
8.1	96	976	1072	992	1027	1050	1040	1031	986	936
8.2	111	962	1073	975	1057	—	1037	1031	927	—
9.1	97	974	1071	991	1008	1036	1032	1019	976	940
10.1	86	973	1059	990	1035	—	1017	1005	971	941
10.2	109	962	1071	985	1019	—	1027	1013	939	—
Сплав 1	200	1017	1217	1074	1087	1170	1186	1180	995	—
						1202				

Обозначения: T_S — температура солидуса, T_{Ls} — температура ликвидуса, T_{p1} , T_{p2} , T_{p3} — температуры 1, 2 и 3 пиков на диаграмме ДСК на стадиях нагрева и охлаждения, соответственно.

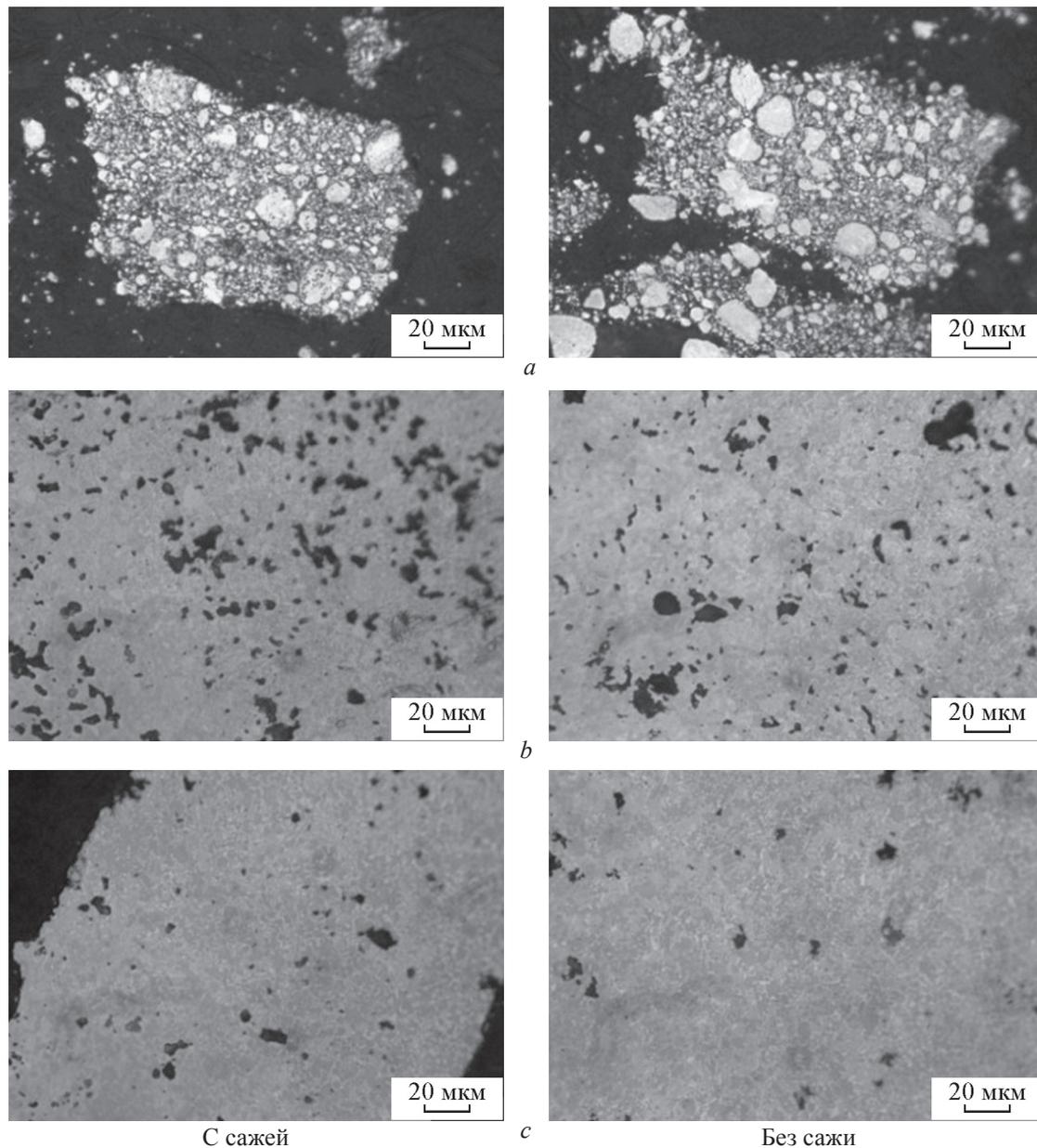


Рис. 1. Кермет 7.1 и 7.2 после спекания при разных температурах, °С: *a* — 950, *b* — 1250, *c* — 1450.

Fig. 1. Kermets 7.1 and 7.2 after sintering at different temperatures, °C: *a* — 950, *b* — 1250, *c* — 1450.

видуса T_{Ls} и солидуса T_S для керметов на основе сплава 1 составляет 67 °С, для керметов на основе сплава 2 — 86 °С. Можно предположить, что эти интервалы относятся к плавлению эвтектики “матричная фаза – частично растворившиеся упрочняющие фазы”. Для самого сплава 1 эти значения выше: $T_S = 1017$ °С, $T_{Ls} = 1217$ °С, интервал 200 °С (состав сплава близкий к эвтектическому составу (табл. 3)). Для кермета $TiC - NiMo$ T_S равна 1280 °С, интервал — 62 °С [10].

После спекания образцы дробили для изготовления шлифов для оптической микроскопии, рентгеновских исследований и анализа содержания кислорода, азота и углерода. Образцы, спекленные при 950 °С, дробились легко. Микроскопия этих образцов подтверждает сделанные при дроблении выводы, структура спёков близка к структуре до спекания, рыхлая, без заметных признаков плавления основной массы матричной фазы (рис. 1 – 4, табл. 6). В образце имеются лишь отдельные вкра-

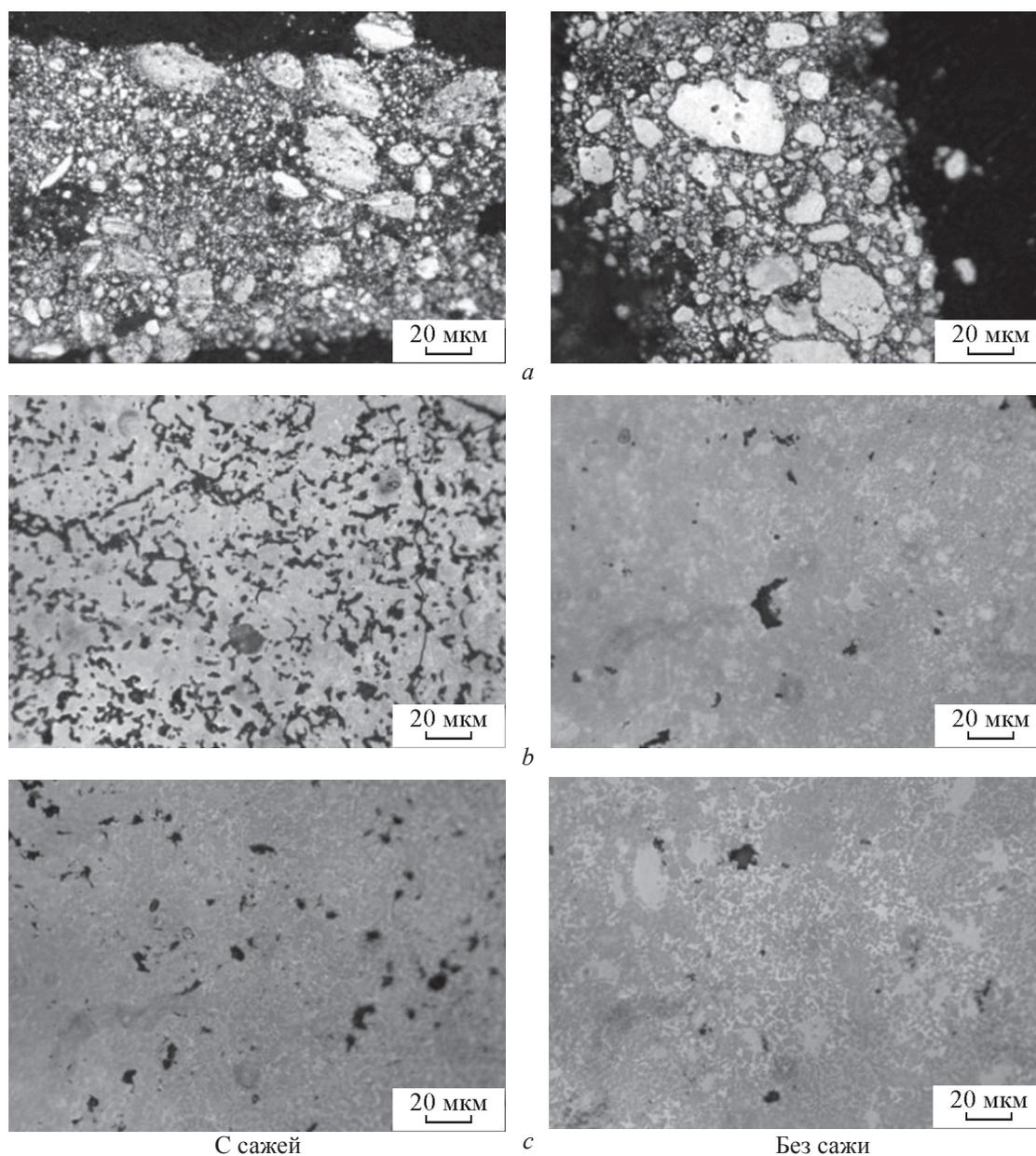
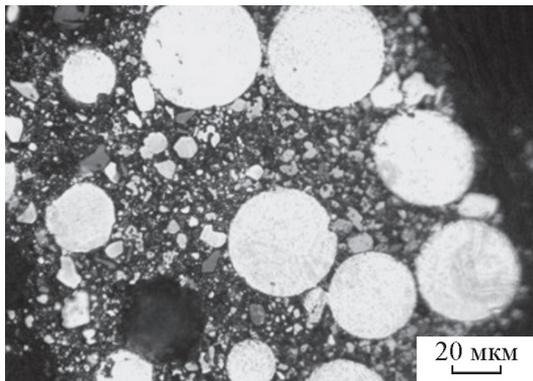


Рис. 2. Керметы 8.1 и 8.2 после спекания при разных температурах, °С: *a* — 950, *b* — 1250, *c* — 1450.

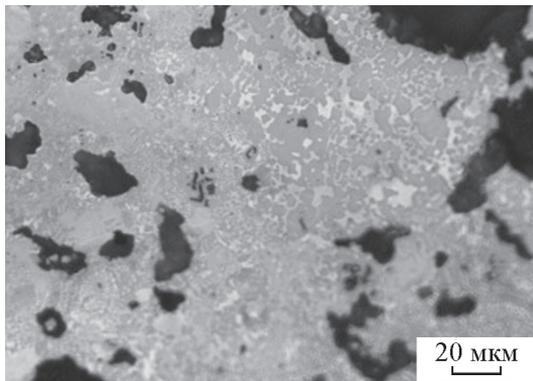
Fig. 2. Cermets 8.1 and 8.2 after sintering at different temperatures, °С: *a* — 950, *b* — 1250, *c* — 1450.

пления, начавших плавиться частиц. Образцы после спекания при 1250 °С дробились значительно труднее, спек был прочным. При исследовании шлифов образцов методом оптической микроскопии наблюдали однородную пористую структуру с количеством пор до 20 %. Такие поры могли сформироваться при изготовлении шлифов в результате выкрашивания отдельных фаз. В микроструктуре спека зафиксировали две основные фазы: более

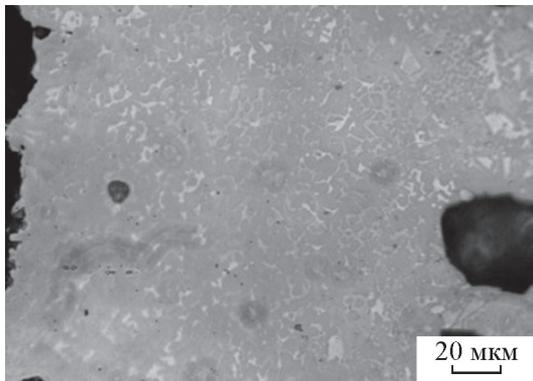
тёмные карбиды в светлой матрице. Реально фазовый состав более сложный, что установлено методом рентгеноструктурного анализа на дифрактометре Ultima IV Rigaku (Япония). Образцы, спеченные при 1450 °С, дробились примерно с таким же усилием, как и образцы, спеченные при 1250 °С (рис. 1 – 4). Микроструктура образцов, спеченные при 1450 °С, более плотная, пор не более 5 %. Снижение пористости может быть объяснено боль-



a



b



c

Рис. 3. Кермет 9.1 без сажи после спекания при разных температурах, °С: *a* — 950, *b* — 1250, *c* — 1450.

Fig. 3. Kermet 9.1 after sintering at different temperatures, °С: *a* — 950, *b* — 1250, *c* — 1450

шей прочностью соединения упрочняющих и матричной фаз.

При повышении температуры спекания содержание углерода и кислорода снижается, что, видимо, связано с повышением активности углерода при восстановлении оксидов и с формированием газообразных продуктов CO и CO_2 (табл. 7). Отношения, полученных в экспериментах значе-

Таблица 6
Анализ микроструктуры спёков

Table 6
Analysis of the microstructure of the cakes

Образец	Температура спекания, °С	Особенности микроструктуры
7.1 и 7.2	950	Пористая, как при спекании без жидкой фазы
	1250	Поры при изготовлении шлифа
	1450	Дополнительные фазы в виде шпал
8.1 и 8.2	950	Пористая, как при спекании без жидкой фазы
	1250	Поры при изготовлении шлифа. Структура с сажей более однородная
	1450	Структура с сажей более однородная
9.1 и 9.2	950	Пористая, как при спекании без жидкой фазы. Исходные размеры ПГ-СР2 порошка
	1250	Неоднородность есть, поры от выкрашивания
	1450	Укрупнение микроструктуры, неоднородность
10.1 и 10.2	950	Пористая, как при спекании без жидкой фазы. Исходные размеры ПГ-СР2 порошка
	1250	Есть однородная структура
	1450	Укрупнение микроструктуры

ний, потери углерода к кислороду лежат в пределах от 0,4 до 1,56, что близко к теоретическим значениям 0,38 и 0,72 при формировании CO_2 и CO . Меньшие экспериментальные значения отношения — 0,4, соответствуют спеканию при более высоких температурах, при которых активность углерода по отношению к кислороду более высокая.

Методом рентгеноструктурного анализа образца 7.2 показано увеличение размера кристаллитов TiC при увеличении температуры термической обработки с 950 до 1450 °С. После МЛ размер кристаллитов TiC составлял 26,9 нм, после спекания при 950 °С — 30,7 нм, при 1250 °С — 45,6 нм, при

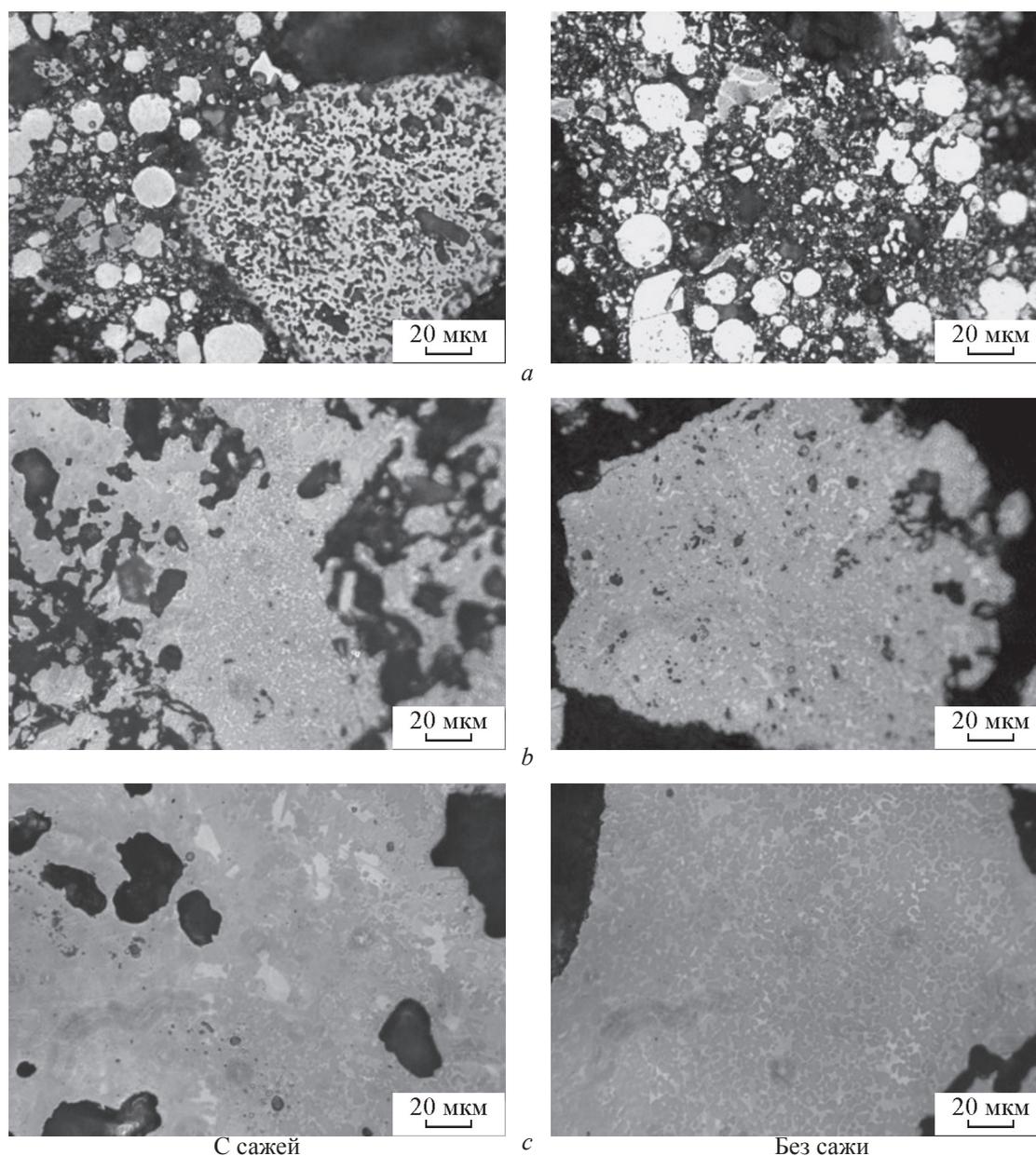


Рис. 4. Керметы 10.1 и 10.2 после спекания при разных температурах, °С: *a* — 950, *b* — 1250, *c* — 1450.

Fig. 4. Cermets 10.1 and 10.2 after sintering at different temperatures, °C: *a* — 950, *b* — 1250, *c* — 1450.

1450 °С — 78,1 нм. В образце 10.2 (без МЛ) при термической обработке 1450 °С размер кристаллитов для TiC равен 68,5 нм. У исходного TiC карбида размер кристаллитов составлял 201 нм.

Сплавы 1 и 2 имеют в своем составе боридные и силицидные фазы $Ni_{23}B_6 - CrNi_3 (FeNi)_3B - Ni_{31}Si_{12}$, которые с NiCr формируют эвтектику (табл. 8). Уже после спекания при 950 °С в кермете 7.2 не обнаружены $SiC - TiB_2 - Ni$ фазы, хотя новые фазы тоже отсутствуют (табл. 8). После спекания

при 1250 °С Mo не обнаружен, сформировалась Mo_2VC фаза, а после спекания при 1450 °С не обнаружены $Cr_3C_2 - WC$ и формируются новые фазы $Mo_2VC - Cr_2Ni_3B_6 - W_2C - Cr_{23}C_6 - Cr_3Ni_2Si$. После спекания при 1450 °С остается исходный TiC карбид, однако, несмотря на инертную атмосферу спекания уменьшается период решетки TiC карбида с 0,4326 до 0,4306 нм, что может быть не только вследствие убыли углерода из периферийных областей TiC, но и в результате формирования коль-

Таблица 7

Изменение содержания углерода, кислорода, азота в керметах, масс. %

Table 7

Changes in the content of carbon, oxygen, nitrogen in cermets, wt. %

№ образца	Расчет, обработка, температура спекания	Содержание, масс. %							C/O
		C			O			N	
		А	Изменения на этапе		А	Изменения на этапе		А	
			А	О		А	О		
7.2	расчет	11,114*	—	—	0,802	—	—	0,278	—
	МЛ	10,6	—	-4,62	2,59	—	+222,94	0,084	—
	950	10,1	-0,5	-4,72	2,02	-0,57	-22,01	0,092	0,88
	1250	9,44	-1,16	-10,94	0,013	—	—	0,0036	—
	1450	9,61	-0,99	-9,34	0,403	-2,19	-88,44	0,01	0,45
8.2	расчет	11,069**	—	—	0,738	—	—	0,277	—
	МЛ	11	—	-0,62	2,44	—	+230,62	0,038	—
	950	10,5	-0,5	-4,55	2,12	-0,32	-13,11	0,1	1,56
	1250	9,96	-1,04	-9,45	0,424	-2,2	-82,62	0,1	0,47
	1450	10,2	-0,8	-7,27	0,505	-1,94	-79,30	0,11	0,41
10.2	расчет	11,069**	—	—	0,738	—	—	0,277	—
	МЛ	10,9	—	-1,53	0,816	—	+10,57	0,061	—
	950	11,4	—	+2,99	0,567	-0,25	-30,51	0,088	—
	1250	10,7	-0,2	-3,33	0,32	-0,50	-39,22	0,094	0,4
	1450	10,4	-0,5	-6,04	0,23	-0,59	-71,81	0,1	0,84

Примечание: А — абсолютное значение, О — относительное значение. * — для образцов 7.2, расчетное содержание углерода 11,114 % = 9,314% С (в исходных порошках) + 1,9 % С (саже). ** — для образцов 8.2, и 10.2 расчетное содержание углерода 11,069 % = 9,269 % С (в исходных порошках) + 1,9 % (в саже).

Таблица 8

Изменение фазового состава керметов

Table 8

Change in phase composition of cermets

№ образца	Температура спекания, °С	Исходные упрочняющие	Новые упрочняющие	Новые матричные	Исходные матричные	Не обнаружены исходные фазы
Сплав 2		—	—	—	(FeNi) ₃ B – Ni ₃₁ Si ₁₂ – Ni	—
7.2	Исходное состояние	TiC – Cr ₃ C ₂ – WC – SiC – TiB ₂	—	—	(Fe,Ni) ₃ B – Ni ₃₁ Si ₁₂ – Ni – Mo	—
7.2	950	TiC – Cr ₃ C ₂ – WC	—	—	(FeNi) ₃ B – Ni ₃₁ Si ₁₂ – Mo	SiC – TiB ₂ – Ni
7.2	1250	TiC – Cr ₃ C ₂ – WC	Mo ₂ BC	—	(FeNi) ₃ B – Ni ₃₁ Si ₁₂	SiC – TiB ₂ – Ni – Mo
7.2	1450	TiC	Mo ₂ BC – Cr ₂ Ni ₃ B ₆ – W ₂ C – Cr ₂₃ C ₆	Cr ₃ Ni ₂ Si	Ni ₃ B – Ni ₃₁ Si ₁₂	SiC – TiB ₂ – Ni – Mo – Cr ₃ C ₂ – WC
Сплав 1		Cr ₃ C ₂	—	—	Ni ₂₃ B ₆ – CrNi ₃	—
10.2	1450	TiC – Cr ₃ C ₂ – WC – SiC – TiB ₂	Mo ₂ BC – Cr ₂ Ni ₃ B ₆ – W ₂ C – (CrFe) ₂₃ C ₆	Cr ₃ Ni ₂ Si – Ni ₃ B – Ni ₃₁ Si ₁₂	—	SiC – TiB ₂ – Cr ₃ C ₂ – WC – Ni ₂₃ B ₆ – CrNi ₃

Микротвердость керметов, кГ/мм²

Table 9

Microhardness of cermets, kgf/mm²

№ образца	Температура спекания, °С	Микротвердость, кГ/мм ² при нагрузке, Г		H_{200}/H_{20}
		200	20	
7.2	950	—	468±122	—
7.2	1250	1626±426	1728±275	0,94
7.2	1450	1713±157	1972±545	0,87
8.1	1450	1828±298	2063±738	0,88
8.2	950	—	626±189	—
8.2	1250	1726±484	2047±432	0,85
8.2	1450	1841±189	2533±741	0,73
10.2	950	—	589±156	—
10.2	1250	1618±214	1625±173	1,00
10.2	1450	2030±173	2438±457	0,83

цевой карбидной зоны с участием Ti, Mo, W, Cr с меньшим периодом решетки, чем у TiC. Можно предположить, что значение периода решетки TiC карбида определяется периодом решетки внутренней части TiC карбида и кольцевой зоны вокруг него. Период решетки карбида Ti – 20 масс. % CrC равен 0,430 нм, что ниже периода решетки TiC [30]. Тройной карбид на основе 64,8 масс. % TiC – 22,8 масс. % Cr₃C₂ – 12,4 масс. % WC имеет период решетки 0,425 нм [31].

Микротвердость керметов повышается с ростом температуры спекания (табл. 9). Микротвердость кермета 7.2 с предварительной обработкой в планетарной мельнице при нагрузке на индентор 20 Г выше на 15 % микротвердости при нагрузке 200 Г. Микротвердость кермета 8.2 выше микротвердости кермета 7.2.

Обсуждение

В предыдущих исследованиях установлено [10], что для восстановления оксидов в керметах можно ограничиться температурой спекания 1100 °С. В нашем случае содержание кислорода и углерода уменьшалось и при температуре спекания 1450 °С, что может быть связано, как с составом кермета, так и с режимами спекания. При повышении температуры спекания отмечается тенденция увеличения потерь углерода и кислорода, что, видимо, обусловлено повышением активности углерода при восстановлении оксидов с формированием газообразных продуктов CO и CO₂ (табл. 7). Экспериментальные отношения потерь углерода

к кислороду лежат в пределах от 0,4 до 1,56, что близко к значениям от 0,38 до 0,72 при формировании продуктов взаимодействия CO₂ и CO. Причем меньшие экспериментальные значения отношения — 0,4, соответствуют спеканию при более высоких температурах, при которых активность углерода по отношению к кислороду более высокая. При отсутствии данных по изменению содержания Si и В, мы не можем определить степень их участия в процессе восстановления оксидов. В тоже время Si и В вместе с Ni уже при спекании даже без жидкой фазы приняли участие в процессе синтеза новых фаз, поскольку эти компоненты SiC – TiB₂ – Ni отсутствовали после спекания при 950 °С. Мы предполагали, что Si и В вместе с дополнительным содержанием углерода в виде сажи и карбидами Cr₃C₂ – WC – SiC, должны стать “жертвенными” фазами, предназначенными для сохранения химического состава и твердости основного TiC карбида. Эти карбиды в большей степени растворяются в жидкой матричной фазе, увеличивая в ней содержание углерода, способного взаимодействовать с растворяющимся в матрице кислородом при напылении покрытия. После спекания при 1450 °С дополнительные фазы образуют новые фазы и, прежде всего, кольцевую зону вокруг TiC (табл. 8). Часть W, Mo, Cr формируют наноразмерные карбиды при затвердевании матричной фазы, другая часть при формировании покрытия будет оставаться в пересыщенном твердом растворе матрицы или даже в виде аморфной фазы [11]. Содержание углерода после спекания выше его содержания в исходной смеси порошков, однако, мы не знаем как

распределяется углерод между карбидами и матрицей. Если исходить из снижения периода решетки TiC карбида, то можно предположить уменьшение содержания углерода в этом карбиде, но ситуация вероятно сложнее, снижение периода решетки происходит и вследствие формирования TiCNO, при чем в большей степени на поверхности TiC карбида. Есть еще одна существенная причина — снижение периода решетки основного TiC карбида вследствие формирования вокруг него кольцевой зоны толщиной более одного микрометра с периодом решетки равным 0,425 нм, то есть меньшим, чем у TiC карбида (0,4327 нм), что снижает период решетки основного TiC карбида [31].

В данной работе составы керметов разрабатывали и исследовали с целью получения из них порошка для плазменного напыления. Составы керметов 1 и 2 близки друг другу, что повышает достоверность исследования в целом. Известно, что наличие В и Si обеспечивает смачивание TiC жидкой матричной фазой [18, 28, 30], поэтому влияние Мо было не заметно. Согласно литературным данным [1] более прочную связь TiC карбида с матрицей формируют Mo₂C, WC и Cr₃C₂, которые были использованы в этом исследовании. Следует отметить большой доверительный интервал для среднего значения твердости, что может быть связано с меньшей однородностью керметов из-за ограничения времени МЛ, что делали для ограничения содержания кислорода в керметах. В наших экспериментах значения микротвердости при нагрузках на индентор 20 и 200 Г становятся выше после спекания при 1450 °С. Более высокие значения микротвердости у кермета 1, видимо, следствие большего содержания Si и В в исходном составе матрицы 2,7 % Si – 1,65 % В, вместо 1,57 % Si – 1,19 % В для кермета 2. Содержание углерода в матрицах в обоих керметах (в исходном состоянии) составляет 4,9 % С. С учетом содержания С, Si и В в этих керметах, матрица в начале ее плавления при спекании имеет заэвтектический состав, растворение дополнительного углерода в которой будет определяться превышением температуры спекания над температурой солидуса.

Оценен вклад микротвердости упрочняющих фаз в микротвердость кермета для образца 8.2 (температура спекания 1450 °С) при нагрузках 20 Г — 2399 кГ/мм², и 200 Г — 1805 кГ/мм² при соблюдении правила смесей. Этот расчет выполнен с учетом избыточного содержания углерода 1 % (по отношению к его содержанию в исходных карбидах), после спекания при 1450 °С. Сделано предположение, что формируются дополнитель-

ные карбиды из избыточного углерода с элементами матричной фазы. В этом случае общая объемная доля упрочняющих фаз повышается с 70 % (для исходной смеси) до 77 %. Для нагрузки на индентор 20 Г, эта расчетная твердость равна 2906 кГ/мм², что близко к твердости TiC (3200 кГ/мм²), а для нагрузки на индентор 200Г, эта расчетная твердость равна 2145,5 кГ/мм². Последнее значение соизмеримо со значением 1974,2 кГ/мм² для кермета с более высокой объемной долей карбида TiC — 91 об. % (табл. 9) [20]. Надо учесть, что в нашем случае содержание TiC карбида составляет только половину от общего содержания упрочняющих фаз. Отдельно надо отметить значения отношения H_{200}/H_{20} , которые меньше единицы, видимо из большой вероятности попадания дефектов структуры керметов в зону отпечатка (масштабный фактор) (табл. 7). Отношение H_{200}/H_{20} уменьшается с 0,93 до 0,81 при повышении температуры спекания от 1250 до 1450 °С, из-за большего роста значений при нагрузке на индентор 20 Г. Это видимо происходит из-за повышения прочности связи карбида с матричной фазой, а снижение структурных дефектов типа пористости идет медленнее, что определяет значения микротвердости при 200 Г нагрузке на индентор.

Исследователи, занимающиеся напылением керметных покрытий, пришли к выводам, что при напылении надо использовать плотные порошки, когда напыляемый порошок в меньшей степени взаимодействует с кислородом атмосферы, в этом случае формируются более прочные покрытия с меньшей потерей углерода [35]. Плотный порошок для напыления надо получать, например, дроблением объемного кермета, сформированного жидкофазным спеканием. В этом случае можно сформировать прочную границу между упрочняющей и матричной фазами, это будет кольцевая зона ограниченной толщины. Дополнительно надо учесть снижение содержания оксидов при жидкофазном спекании. Оксиды в порошках на границах фаз будут снижать прочность покрытия [35]. При плазменном напылении пористых порошков, используемых в твердосплавной промышленности, оптимальная кольцевая зона может и не сформироваться вследствие кратковременности пребывания матричной фазы в расплавленном состоянии. Это замечание делает актуальным, изложенное в данной статье, исследование.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Фонда Фундаментальных Исследований № 20-08-00059 А. Исследование со-

держания углерода, кислорода и азота в керметах выполнено в рамках инициативной темы исследований ИМЕТ РАН 075-00947-20-00

Выводы

1. На основании анализа современных составов объемных керметов на основе TiC карбида и Ni матрицы предложены и исследованы керметы состоящие из TiC – Cr₃C₂ – WC – TiB₂ – SiC – Mo – Cr – Si – B – Ni, полученные механическим легированием и жидкофазным спеканием в вакууме при температурах 950, 1250 и 1450 °С.

2. Минимальное значение содержания кислорода в кермете (0,23 масс. %) получено спеканием при температуре 1450 °С за счет его взаимодействия с углеродом.

3. Максимальные значения микротвердости керметов получены при максимальной температуре спекания 1450 °С: при нагрузке на индентор 20 Г — 2438 кГ/мм², и 200 Г — 2030 кГ/мм².

4. По правилу смесей оценен вклад твердости упрочняющих фаз в твердость кермета, при нагрузке на индентор 20 Г — 2906 кГ/мм²

5. Сделано предположение, что период решетки TiC карбида, рассчитанный по данным рентгеновских исследований, снижается из-за наличия кольцевой зоны на поверхности этого карбида.

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. Wang Xinhong, Zou Zengda, Song Sili, Qu Shiyao. Microstructure and wear properties of in situ TiC/FeCrBSi composite coating prepared by gas tungsten arc welding. *Wear*, 2006, v. 260, pp. 705 – 710.
4. 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.
5. 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. *Journal of Thermal Spray Technology*, 2012, v. 21, no. 3 – 4, pp. 689 – 694.
6. Борисов Ю.С., Харламов Ю.А. Справочник. Газотермические покрытия из композиционных порошков. Киев: Наукова думка, 1987, 544 с.

7. Wen-Jun Xi, Neng Li, Tao Zhang, Wei-Li Zhu, Hai-Zhou Guo. Thermite reaction synthesis of nanosized NiAl reinforced FeNiCr–TiC composite coating. *Journal of Alloys and Compounds*, 2010, v. 504S, pp. S414 – S417.
8. Королева Е.Б., Клинская Н.А., Рыбалко О.Ф., Угольников Т.А. Плазменная металлизация порошков тугоплавких карбидов. *Физика и химия обработки материалов*, 1986, № 6, с. 57 – 60.
9. 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.
10. 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.
11. 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.
12. Lutz-Michael Berger Application of hardmetals as thermal spray coatings. *Int. Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 2015, v. 49, pp. 350 – 364.
13. Райцесс В.Б., Литвин В.М., Рутберг В.П., Нагорская З.С., Бражеский В.П. Износостойкие плазменные покрытия на основе двойного карбида титана и хрома. *Порошковая металлургия*, 1986, № 10, с. 46 – 50.
14. Hussainova I., Antonov M. Assessment of cermets performance in erosive media. *International Journal of Materials and Product Technology*, 2007, v. 28, no. 3, pp. 361 – 376
15. Umanskyi O., Poliarus O., Ukrainets M., Antonov M., Hussainova I. High temperature sliding wear of NiAl-based coatings reinforced by borides. *Materials Science (Medžiagotyra)*, 2016, v. 22, no. 1, pp. 14 – 19.
16. Stoica V., Ahmed R., Itsukaichib T., Tobe S. Sliding wear evaluation of hot isostatically pressed (HIPed) thermal spray cermet coatings. *Wear*, 2004, v. 257, pp. 1103 – 1124.
17. Jin C., Onuoha C.C., Farhat Z.N., Kipouros G.J., Plucknett K.P. Reciprocating wear behaviour of TiC-stainless steel cermets. *Tribology International*, 2017, v. 105, pp. 250 – 263.
18. Acharya Suvalaxmi, Debata M., Acharya T.S., Acharya P.P., Singh S.K. Influence of nickel boride addition on sintering behaviour and mechanical properties of TiC-Ni based cermets. *Journal of Alloys and Compounds*, 2016, v. 685, pp. 905 – 912.
19. Кипарисов С.С., Левинский Ю.В., Петров А.П. Карбид титана. Получение, свойства, применение. М.: Металлургия, 1987, 216 с.
20. 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, pp. 944 – 952.
21. 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, v. 87, no. 3, pp. 460 – 464.
 22. Huiwen Xiong, Zhiyou Li, Kechao Zhou TiC whisker reinforced ultra-fine TiC-based cermets: Microstructure and mechanical properties. *Ceramics International*, 2016, v. 42, pp. 6858 – 6867.
 23. 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, pp. 270 – 274.
 24. 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, pp. 5010 – 5016.
 25. 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, pp. 1009 – 1013.
 26. Bin Zhan, Ning Liu, Jin Z.B., Jin Z.B., Li Q.L., Shi J.G. Effect of VC/Cr₃C₂ on microstructure and mechanical properties of Ti (C, N)-based cermets. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2012, v. 22, no. 5, pp. 1096 – 1105.
 27. Holmes M. Electrochemical behaviour of Ti(C, N) and TiC cermets. *Dalhousie University Halifax*, 2012, 114 p.
 28. Акимов В.В., Кульков С.Н., Панин В.Е. Влияние добавок бора на фазовый состав TiC–TiNi. *Порошковая металлургия*, 1985, № 8, с. 63 – 65.
 29. Jöeleht M. et al. The influence of high energy milling and sintering parameters on reactive sintered (Ti, Mo) C–Ni cermets. *Journal of Alloys and Compounds*, 2015, v. 636, pp. 381–386.
 30. 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, pp. 127 – 131.
 31. Rödiger O. Zur kenntnis des systems wolframkarbid – titankarbid – chromkarbid. *Metall* 1953, v. 7, pp. 967 – 969.
 32. 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.
 33. Manoj Kumar B.V., Bikramjit Basuw. Erosion wear behavior of TiCN–Ni cermets containing secondary carbides WC/NbC/TaC. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2006, v. 89, no. 12, pp. 3827 – 3831.
 34. J'uri Pirso, Mart Viljus, Sergei Letunovit's Friction and dry sliding wear behaviour of cermets. *Wear*, 2006, v. 260, pp. 815 – 824.
 35. Lyphout C., Bolelli G., Smazalova E., Sato Kazuto, Yamad J., Houdkovác Š., Lusvarghi L., Manfredini T. Influence of hardmetal feedstock powder on the sliding wear and impact resistance of High Velocity Air-Fuel (HVOF) sprayed coatings. *Wear*, 2019, v. 430 – 431, pp. 340 – 354.

References

1. Falkovskii V.A., Cliachko L.I. *Tverdye splavy* [Hard alloys]. Moscow, *Izdatelskii dom Ruda i metally — Publishing House "Ore and Metals"*, (in Russ), 2005, 400 p.
2. Tolstobrov A.K., Mitrofanov B.V., Zashliapin M.Iu. Vliianie metalla sviazki na prochnost i iznosostoičnost plazmennyykh pokrytii 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]. *Poroshkovaia metallurgiiia — Powder Metallurgy* (Kiev), (in Russ), 1992, no 11, pp. 53 – 57.
3. Wang Xinhong, Zou Zengda, Song Sili, Qu Shiyao. Microstructure and wear properties of in situ TiC/FeCrBSi composite coating prepared by gas tungsten arc welding. *Wear*, 2006, vol. 260, pp. 705 – 710.
4. 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 cermets TiC_{0,14}N_{0,86}-70% NiCrBSi]. *Poroshkovaia metallurgiiia — Powder Metallurgy* (Kiev), (in Russ), 1999, no. 7 – 8, pp. 40 – 44.
5. 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. *Journal of Thermal Spray Technology*, 2012, vol. 21(3 – 4), pp. 689 – 694.
6. Borisov Iu.S., Harlamov Iu.A. *Spravochnik. Gazo-termicheskie pokrytiia iz kompozitsionnykh poroshkov* [Reference book. Thermal coatings of composite powders]. Kiev, *Naukova-dumka — Scientific thought*, (in Russ), 1987, 5445 p.
7. Wen-Jun Xi, Neng Li, Tao Zhang, Wei-Li Zhu, Hai-Zhou Guo. Thermite reaction synthesis of nanosized NiAl reinforced FeNiCr–TiC composite coating. *Journal of Alloys and Compounds*, 2010, vol. 504S, pp. S414 – S417.
8. Koroleva E.B., Clinskaia N.A., Rybalko O.F., Ugolnikova T.A. Plazmennaiia metallizatsiia poroshkov tugoplavkikh karbidov [Plasma metallization of refractory carbide powders]. *Fizika i Khimiya Obrabotki Materialov — Physics and Chemistry of Materials Treatment* (in Russ), 1986, no. 6, pp. 57 – 60.
9. Tcidulko A.G., Rusanov V.M., Bobrov G, V., Dokukina I.A., Timofeev I.I., Shaposhnikova T.I. Poteri ugleroda pri napy'lenii plakirovanny'kh poroshkov karbidov. [Loss of carbon during spraying of clad carbide powders]. *Poroshkovaia metallurgiiia*

- *Powder Metallurgy* (Kiev), (in Russ), 1992, no. 10, pp. 75 – 78.
10. Kalita V.I., Radiuk A.A., Komlev D.I., Ivannikov A.Iu., Mihailova A.B., Alpatov A.V., Kasimtcev A.V., Chueva T.R., Umnova N.V., Titov D.D. Kermetyne plazmennyie pokrytiia TiC-Ni-Mo-C [Cermets 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.
 11. Kalita V.I., Radiuk A.A., Komlev D.I., Ivannikov A.Iu., Mihailova A.B., Alpatov A.V., Kermetyne plazmennyie pokrytiia TiC – Cr₃C₂ – NiCr – Mo – C [Cermets plasma coatings TiC – Cr₃C₂ – NiCr – Mo – C]. *Perspektivnyie Materialy — Advanced Materials* (in Russ), 2018, no. 10, pp. 35-46. DOI: 10.30791/1028-978X-2018-10-35-46.
 12. Berger L.-M. Application of hardmetals as thermal spray coatings. *Int. Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 2015, vol. 49, pp. 350–364.
 13. Raitess V.B., Leetvin V.M., Ruthberg V.P., Nagorskaia Z.S. Brazhevskii V.P. Iznosostoikie plazmennyie pokrytiia na osnove dvoynogo karbida titana i khroma [Wear-resistant plasma coatings based on double titanium carbide and chromium]. *Poroshkovaia metallurgiiia — Powder Metallurgy* (Kiev), (in Russ), 1986, no. 10, pp. 46 – 50.
 14. 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.
 15. Umanskiy O., Poliarus O., Ukrainets M., Antonov ., Hussainova I. High temperature sliding wear of NiAl-based coatings reinforced by borides. *Materials Science (Medžiagotyra)*, 2016, vol. 22, no. 1, pp. 14 – 19.
 16. Stoica V., Ahmed R., Itsukaichib T., Tobe S. Sliding wear evaluation of hot isostatically pressed (HIPed) thermal spray cermet coatings. *Wear*, 2004, vol. 257, pp. 1103 – 1124.
 17. Chenxin Jin, Onuoha C.C., Farhat Z.N., Kipouros G.J., Plucknett K.P. Reciprocating wear behaviour of TiC-stainless steel cermets. *Tribology International*, 2017, vol. 105, pp. 250 – 263.
 18. Suvalaxmi Acharya, Debata M., Acharya T.S., Acharya P.P., Singh S.K. Influence of nickel boride addition on sintering behaviour and mechanical properties of TiC-Ni based cermets. *J. of Alloys and Compounds*, 2016, vol. 685, pp. 905 – 912.
 19. Kiparisov S.S., Levinskii Iu.V., Petrov A.P. *Karbid titana. Poluchenie, svoistva, primenenie* [Titanium carbide. Obtaining, properties, application]. Moscow, Metallurgiya Publ., (in Russ), 1987, 216 p.
 20. 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.
 21. 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, vol. 87 (3), pp. 460 – 464.
 22. 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.
 23. 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.
 24. Wei Zhoua, Yong Zhenga, 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.
 25. 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.
 26. Bin Zhan, Ning Liu, Jin Z.B., Li Q., Shi J.G. Effect of VC/Cr₃C₂ on microstructure and mechanical properties of Ti (C, N)-based cermets. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2012, vol. 22(5), pp. 1096 – 1105.
 27. Holmes M. Electrochemical behaviour of Ti(C, N) and TiC cermets. *Dalhousie University Halifax*, 2012, 114 p.
 28. Akimov V.V., Kulkov S.N., Panin V.E. Vliianie dobavok bora na fazovyi sostav TiC-TiNi. [The effect of boron additives on the phase composition of TiC – TiNi]. *Poroshkovaia metallurgiiia — Powder Metallurgy* (Kiev), (in Russ), 1985, no 8, pp. 63 – 65.
 29. Jöeleht M. et al. The influence of high energy milling and sintering parameters on reactive sintered (Ti, Mo) C-Ni cermets. *Journal of Alloys and Compounds*, 2015, v. 636. pp. 381-386.
 30. 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.
 31. Rödiger O. Zur Kenntnis des Systems Wolframkarbid – Titankarbid – Chromkarbid. *Metall*, 1953, vol. 7, pp. 967 – 969.
 32. 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.
 33. Manoj Kumar B.V., Bikramjit Basuw. Erosion wear behavior of TiCN-Ni cermets containing secondary carbides WC/NbC/TaC. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2006, vol. 89 (12), pp. 3827 – 3831.
 34. Pirso J., Viljus M., Letunovits S. Friction and dry sliding wear behaviour of cermets. *Wear*, 2006, vol. 260, pp. 815 – 824.
 35. Lyphout C., Bolelli G., Smazalova E., Sato K., Yamad J., Houdkovác S., Lusvarghi L., Manfredini T.

Influence of hardmetal feedstock powder on the sliding wear and impact resistance of high velocity air-fuel

(HVOF) sprayed coatings. Wear, 2019, vol. 430 – 431, pp. 340 – 354.

Статья поступила в редакцию — 27.01.2020 г.
после доработки — 12.02.2020 г.
принята к публикации — 14.02.2020 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.

Чуева Татьяна Равильевна — Институт металлургии и материаловедения им. А.А.Байкова РАН (119334, Москва, Ленинский проспект, 49), научный сотрудник, специалист в области анализа нанокристаллических и аморфных сплавов. E-mail: chueva.tr@gmail.com.

Гамурар Надежда Витальевна — Институт металлургии и материаловедения им. А.А.Байкова РАН (119334, Москва, Ленинский проспект, 49), кандидат технических наук, научный сотрудник, специалист в области анализа нанокристаллических и аморфных сплавов. E-mail: kirakova_n@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.

TiC – Cr₃C₂ – WC – TiB₂ – SiC based cermets

**V. I. Kalita, A. A. Radyuk, D. I. Komlev, A. B. Mikhailova,
A. V. Alpatov, T. R. Chueva, N. V. Gamurar, D. D. Titov**

The analysis of modern approaches was carried out when choosing compositions of cermets based on TiC carbide and Ni matrix doped with additional carbides Mo, W, Cr, Nb and Ta. The hardness and strength of these cermets increases with the use of additional carbides Mo, W, Cr due to the formation of an annular zone around TiC. The calculated microhardness of carbides in the cermet increases with an increase in their volume fraction and with the use of carbides Mo, W, Cr. Based on the analysis of the literature, TiC – Cr₃C₂ – WC – TiB₂ – SiC – Mo – Ni cermet grades with additional carbon content for plasma coatings were proposed and investigated. Mechanical alloying and liquid phase sintering at temperatures of 950 °C, 1250 °C, and 1450 °C were used to evenly distribute the carbides in the matrix phase at high microhardness values, up to 2438 kgf/mm² with a load on the indenter of 20 G and 2030 kgf/mm² with a load on the indenter of 200 G. The maximum values of microhardness were obtained at higher sintering temperatures at which the minimum value of oxygen is fixed due to its interaction with carbon. From the analysis of modern approaches of cermet compositions, the positive effect of W, Mo and Cr on the organization of a strong compound of titanium carbide with a matrix phase is confirmed, which is confirmed by the calculated microhardness value of TiC carbide with its volume fraction of 77 %. This microhardness is equal to 2906 kgf/mm² with a load on the indenter 20G, which is close to the hardness TiC, 3200 kgf/mm². This microhardness is equal to 2145.5 kgf/mm² with a load on the 200 G indenter. Assumed that the settlement contribution of the strengthening phases to the microhardness of the cermet is defined by formation of a ring zone and volume fraction of the strengthening phases which defines extent of deformation of the strengthening phases in a matrix phase under action an indentorah at measurements of hardness.

Keywords: cermets, titanium carbide, mechanical alloying, liquid phase sintering, ring zone.

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.

Radyuk 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 (Eng), 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.

Chueva Tat'iana — Baikov Institute of Metallurgy and Material Science RAS (Moscow, 119334, Leninsky Prospect, 49), researcher, specialist in the analysis of nanocrystalline and amorphous alloys. E-mail: chueva.tr@gmail.com.

Gamurar Nadezhda — Baikov Institute of Metallurgy and Material Science RAS (Moscow, 119334, Leninsky Prospect, 49), PhD, senior researcher, specialist in the analysis of nanocrystalline and amorphous alloys. E-mail: kurakova_n@mail.ru.

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