

Керметные плазменные покрытия $\text{TiC} - \text{Cr}_3\text{C}_2 - \text{WC} - \text{NiCr} - \text{Mo} - \text{C}$

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

Получены керметные плазменные покрытия $\text{TiC} - \text{Cr}_3\text{C}_2 - \text{WC} - \text{NiCr} - \text{Mo} - \text{C}$. Для изготовления порошков для плазменного напыления покрытий использовали два объемных кермета $\text{TiC} - \text{WC} - \text{Cr}_3\text{C}_2 - (\text{Ni80Cr20}) - \text{Mo} - 2,8 \text{ C}$ после жидкофазного спекания при 1400°C в течение 1 часа. Керметы получали с ограничением времени механического легирования на стадии смешения. Плазменные покрытия напыляли на установке УПУ-3д с насадкой к плазматрону ПП-25 для местной защиты напыляемых частиц от атмосферы воздуха. Содержание $\text{WC} - \text{Cr}_3\text{C}_2 - \text{C}$ в керметах обеспечило компенсацию потерь углерода на всех стадиях изготовления покрытий и формирование кольцевой зоны, объем которой определяет повышение содержания TiC в покрытиях на 20 % и формирование дополнительных карбидов в матрице. Микротвердость кермета с исходным содержанием карбидов 60 % равна 15,26 – 16,83 ГПа при нагрузке на индентор 200 Г и 20,91 – 24,68 ГПа при нагрузке на индентор 20 Г, разницу объяснили масштабным фактором. Вклад микротвердости карбидов в микротвердость кермета с исходным содержанием карбидов 60 % оценили по правилу смесей, исходя из их объемной доли и микротвердости кермета при нагрузке на индентор 20 Г. В исходном порошке для напыления этот вклад имеет высокое значение — 33,19 ГПа, близкое к твердости TiC . Вклад микротвердости карбидов в покрытие ниже — 28,09 ГПа.

Ключевые слова: плазменное напыление, покрытие, кермет, $\text{TiC} - \text{WC} - \text{Cr}_3\text{C}_2 - \text{C}$, насадка к плазматрону, потери углерода, расчет микротвердости карбидов.

DOI: 10.30791/1028-978X-2021-6-29-39

Введение

Газотермические керметные покрытия на основе TiC перспективны и могут конкурировать с $\text{WC} - \text{Co}$, так как работают при более высоких температурах, имеют более высокую твердость и меньше растворяются в матричной фазе при плазменном напылении [1 – 7]. Несмотря на это публикаций по этим керметным покрытиям не много [2 – 7]. Значительно большее количество публикаций посвящено объемным керметам, полученным жидкофазным спеканием при температурах $1300 - 1500^\circ\text{C}$ [8 – 21]. Особое внимание в последних публикациях по объемным керметам уделено повышению их механических свойств (поперечной прочности, твердости и трещиностойкости) за счет формирования прочной связи TiC с матрицей. Это реализуется при легировании керметов дополнительными карбидами Mo_2C , WC , Cr_3C_2 , которые

формируют кольцевую зону, которая лучше смачивается жидкой матричной фазой, более пластична, чем TiC , и одновременно имеет высокую твердость при ограничении ее толщины [11]. Введение дополнительного углерода применяется для противодействия кислороду, содержание которого после механического легирования (МЛ) достигает 4 масс. % [21]. В последних исследованиях по плазменным керметным покрытиям на основе TiC была использована дополнительная добавка углерода до 3 масс. %, чтобы скомпенсировать его потери на стадии МЛ и плазменного напыления [1, 22].

Кольцевые зоны труднее получить при малом времени пребывания напыляемой частицы в плазменной струе. У WC и Cr_3C_2 карбидов меньшая энергия образования и можно предположить их преимущественное растворение в жидкой матрице при плазменном напылении по сравнению с TiC . В этом случае углерод этих карбидов будет в

большей степени взаимодействовать с остаточным кислородом, сохраняя содержание, стехиометрию и твердость основного TiC карбида, что позволяет условно называть WC и Cr_3C_2 “жертвенными” карбидами.

Цель данной работы — оптимизация состава и структуры напыляемого керметного порошка за счет введения в исходный состав дополнительных карбидов и углерода, а также за счет использования жидкофазного спекания, при котором можно получить плотную структуру и нужный фазовый состав, в том числе сформировать кольцевые зоны вокруг TiC карбидов.

Материалы и методика эксперимента

В работе исследовали два состава керметов, отличающихся суммарным содержанием исходных карбидов — 60 и 80 масс. %. Исходные смеси имели следующие составы (масс. %): состав 1: 45 % TiC — 5 % WC — 10 % Cr_3C_2 — 26,2 % (Ni — 20 % Cr) — 11 % Mo — 2,8 % C; состав 2: 65 % TiC — 5 % WC — 10 % Cr_3C_2 — 12,2 % (Ni — 20 % Cr) — 5 % Mo — 2,8 % C. Содержание матричной фазы в кермете 2, меньше, чем в кермете 1, в том числе и содержание Mo, хотя соотношение между Ni — 20 % Cr и Mo сохранено. Дополнительный углерод в количестве 2,8 % вводили в исходные составы керметов в виде сажи, с учетом его потерь на стадиях изготовления порошка и при напылении, что определили в предыдущих исследованиях. Для уменьшения потерь углерода и снижения содержания кислорода при смешении исходной смеси время МЛ в планетарной мельнице ограничили 10 минутами, процесс вели в атмосфере особо чистого азота с трехкратной предварительной продувкой чаш. Порошки карбидов Донецкого завода Химреактивов имели средний размер частиц 4 мкм, после МЛ средний размер карбидов снижался до 2 мкм. Полученную смесь порошков прессовали при комнатной температуре при удельном давлении 30 кГ/мм², прессовку спекали в вакууме при температуре 1400 °С в течение 1 часа. Спек размалывали в порошок для напыления, который рассеивали на ситах для получения фракции 32 — 71 мкм. Покрытия напыляли на универсальной плазменной установке УПУ-3д со стандартным плазмотроном марки ПП-25 с диаметром сопла анода 6 мм. Мощность плазмотрона (плазменной струи) повышали увеличением содержания азота в аргоне (табл. 1). Маркировка образцов покрытий следующая, первая цифра — номер порошка, вторая цифра через точку — номер режима напыления (табл. 1). Водоохлаждаемую насадку к плазмотро-

ну с длиной равной дистанции напыления 170 мм, использовали для местной защиты напыляемого порошка от атмосферы воздуха. Насадка разработана в ИМЕТ РАН и подробно описана в [23]. Полезность такой насадки заключается в экстракции плазменного потока после нагрева и ускорении напыляемых частиц. Плазмообразующий газ после охлаждения и очистки возвращается в зону формирования покрытия для сохранения инертности атмосферы. Содержание кислорода в зоне напыления при использовании насадки снижается в 20 раз по сравнению с напылением открытой струей. Горячие внутренние стенки насадки, температура которых достигает 1500 °С, позволяют уменьшить градиент температуры плазменного потока и напыляемых частиц по радиусу пятна напыления, увеличить теплопередачу от плазмы напыляемым частицам (необходимая эффективная мощность плазменной струи снижается в 2 раза), что в итоге позволяет формировать более однородную структуру покрытия. Напыление проводили при напряжениях в дуге плазмотрона 50, 55, 60 и 67 В, величина силы тока была постоянной — 350 А, общий расход плазмообразующего газа — 36,5 л/мин (табл. 1). Напряжение в дуге изменяли добавкой азота к основному плазмообразующему газу — аргону. Порошок с расходом 16,3 г/мин подавали в плазмотрон из тарельчатого порошкового питателя транспортирующим газом Ar с расходом 3,5 л/мин через отверстие в аноде диаметром 2 мм на расстоянии 9 мм от его выходного торца. Для рентгеновских исследований покрытия толщиной 0,3 мм напыляли на движущую стальную подложку толщиной 1 мм. Из порошков и покрытий были приготовлены шлифы для определения микротвердости и металлографических исследований с использованием оптической микроскопии — покрытия толщиной до 1 мм напыляли на стальную подложку толщиной 5 мм. С целью повышения адгезионных и когезионных свойств покрытия, за счет улучшения процесса химического взаимодействия (смачивания) между расплавленными частицами и напыляемой поверхностью, дополнительно было проведено напыление на предварительно подогретую до 400 °С подложку. В экспериментах определяли коэффициент использования порошка (КИП) — процент порошка, сформировавшего покрытие.

Содержание углерода в порошке и покрытии определяли на оборудовании фирмы “LECO”, модель CS-600 при окислительном плавлении порошка в керамическом тигле и последующим определением содержания углерода в газообраз-

Таблица 1

Зависимость фазового состава порошков для напыления и покрытий, напыленных из этих порошков, от мощности плазматрона при напылении

Table 1

Dependence of the phase composition of powders for spraying and coatings sputtered from these powders on the power of the plasma torch during spraying

№ образца	Мощность, кВт		Содержание фаз, масс. %							Период решетки TiC, нм
	плазмотрона	плазмы	TiC	CrNi	CrNi ₃	Cr _{0,8} Ni _{0,2}	Cr ₇ C ₃	Cr ₃ C ₂	Σ карбидов	
1	—	—	58,7	—	25,8	—	13,5	2	74,2	0,4307
1.1	17,2	8,4	68,1	—	20,5	2,3	3,1	5,6	76,8	0,4307
1.2	18,9	10,2	72,4	18,8	—	2,1	4,7	2	79,1	0,4305
1.3	21	12,6	74,1	19,4	—	2,1	1,3	3,1	78,5	0,4306
1.4t*	21	12,6	72,9	—	19,9	2,8	3,3	1,1	77,3	0,4303
1.5	26,8	18,0	72,3	18,9	—	2,6	3,3	2,9	78,5	0,4306
2	—	—	80,8	—	8,2	4	6,3	0,7	87,8	0,4308
2.1	17,5	8,8	78,7	—	13,6	3,7	2,4	1,6	82,7	0,4308
2.2	19,25	9,6	76,8	—	13,8	3,9	3,6	1,9	82,3	0,4305
2.3	21	12,6	75,9	—	14,9	3,2	3,1	2,9	81,9	0,4306
2.4t*	21	12,6	81,4	—	13,2	2,9	1,3	1	83,7	0,4308
2.5	26,8	18	82,1	—	12,9	2,1	1,3	0,9	84,3	0,4303

t* — напыление проводили на подложку, нагретую до 400 °С.

ном CO_2 методом инфракрасной абсорбции, а содержание кислорода и азота — методом восстановительного плавления на анализаторе “LECO” TC-600 после взаимодействия расплавленных образцов с материалом графитовых тиглей, и последующим анализом выделяющихся N_2 и CO или CO_2 . Стандартное отклонение от среднего значения не превышало при определении углерода 1 %, кислорода 4 % и азота 6 %.

Микротвердость порошков и покрытий из них определяли на шлифах их поперечных сечений по семи измерениям на приборе ПМТ-3 при нагрузках на индентор 20 и 200 Г. Отпечаток от индентора при замерах микротвердости при нагрузке 200 Г захватывает несколько напыленных частиц и поровое пространство между ними, что характеризует интегральную микротвердость покрытия с учетом влияния пористости и уровня когезии. При замерах микротвердости с нагрузкой 20 Г укол индентором проводят в середину сечения одиночной частицы. Это в большей степени характеризует микротвердость напыленного материала, что важно для установления взаимосвязи фазового состава покрытия с его микротвердостью. Следует отметить, что даже при нагрузке 20 Г диагональ отпечатка примерно равна средней толщине одиночной напыленной частицы и влияние пор на границах между частицами уменьшает реальную

величину микротвердости. При соблюдении правил измерения микротвердости отпечаток должен был быть в пять раз меньше толщины частиц, то есть примерно 1 мкм.

Результаты

При анализе структуры керметов после жидкофазного спекания и плазменного напыления исходили из предположения, что карбид титана только частично растворяется в жидкой матричной фазе [21]. Карбиды в порошках для напыления распределены относительно равномерно, матричная фаза занимает пространство между карбидами (рис. 1). Большее выкрашивание карбидной фазы в порошке 2 и покрытия из него при изготовлении шлифа, видимо определяется меньшим содержанием матричной фазы, которая выполняет роль связующего элемента (рис. 2). Выкрашивание карбидной фазы в покрытии снижается в покрытиях обеих составов при увеличении мощности плазматрона (рис. 2). При увеличении мощности плазматрона снижается контраст между карбидной и матричной фазой видимо из-за большего растворения карбидов в матричной фазе, нагретой до более высоких температур, и последующего формирования кольцевой зоны вокруг TiC с градиентным изменением состава.

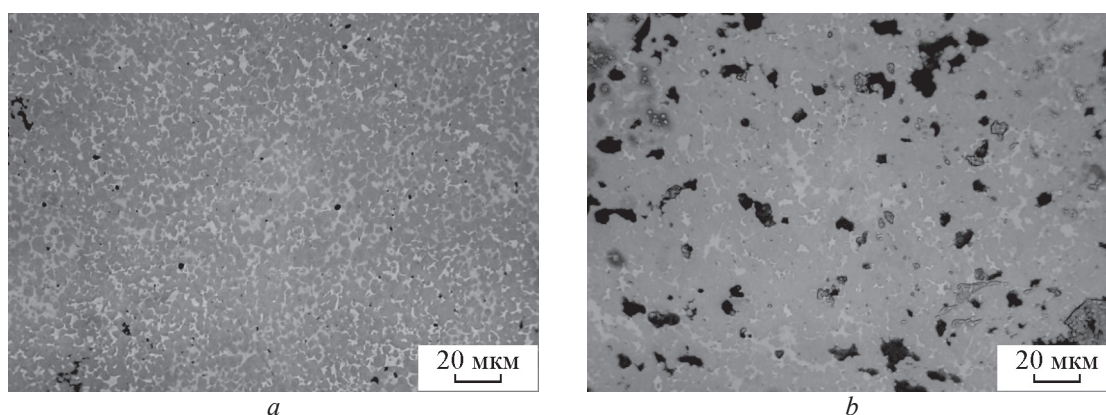


Рис. 1. Микроструктура спеков прессовок из порошков состава: *a* — 1, *b* — 2.

Fig. 1. Microstructure of compacts cakes from powders of composition: *a* — 1, *b* — 2.

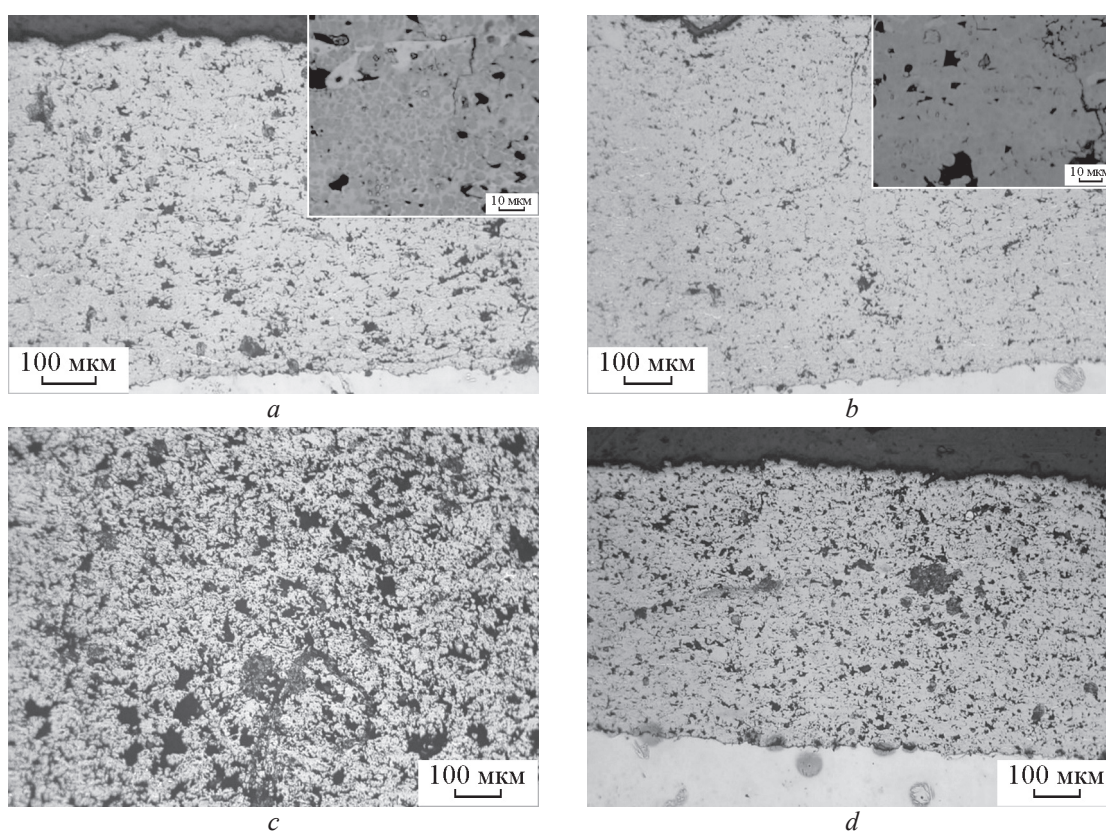


Рис. 2. Покрyтия из порошка состава 1 (*a*, *b*) и 2 (*c*, *d*), напыленные при эффективной мощности плазменной струи, кВт: *a*, *c* — 8,4, *b*, *d* — 18.

Fig. 2. Coatings of powder of composition 1 (*a*, *b*) and 2 (*c*, *d*), sprayed at an effective power of the plasma jet: *a*, *c* — 8.4 kW, *b*, *d* — 18 kW.

Расчетное содержание углерода 12,49 масс. % в исходной смеси состава 1 (при расчете использовали данные анализов по содержанию углерода в исходных компонентах кермета) в покрытии снизилось до 10,48 масс. %, то есть содержание углерода

уменьшилось на 16,1 отн. % (табл. 2). По сравнению с порошком для напыления (11,2 масс. % С), содержание углерода в покрытии снизилось на 6,4 отн. %. Среднее содержание углерода в покрытиях на 0,79 масс. % больше, чем в исходных

Таблица 2

Содержание углерода, кислорода и азота в порошках для напыления и покрытиях, масс. %

Table 2

Content of carbon, oxygen and nitrogen in powders for spraying and coatings, wt. %

№ образца	C	O	N
порошок для напыления состава 1	11,2	0,858	0,15
p1.1	10,6	1,43	0,29
p1.2	10,6	1,20	0,36
p1.3	10,5	1,17	0,42
p1.4.t	10,2	1,43	0,39
p1.5	10,5	1,42	0,48
Средние значения по покрытиям состава 1	10,48	1,33	0,39
Относительное изменение в покрытиях относительно порошка, %*	-6,4	+55,01	+260
порошок для напыления состава 2	14,6	0,642	0,18
2.1	14,0	1,32	0,34
2.2	14,1	1,11	0,40
2.3	14,2	1,16	0,43
2.4.t	14,4	1,30	0,41
2.5	14,1	1,26	0,57
Средние значения по покрытиям состава 2	14,16	1,23	0,43
Относительное изменение в покрытиях относительно порошка, %**	-3,01	+91,59	+138,89

Примечание. * — расчетное содержание углерода в исходных карбидах, 9,69 %; ** — расчетное содержание углерода в исходных карбидах 11,92 %.

карбидах или на 8,51 отн. %. Это означает, что из 2,8 масс. % C дополнительного углерода было израсходовано 2,01 масс. % C.

Расчетное исходное содержание углерода в кермете 2 — 14,72 масс. % снизилось до 14,16 масс. % в покрытии, то есть на 3,8 отн. %. В сравнении с порошком для напыления (14,6 масс. % C), содержание углерода в покрытии снизилось на 3,01 отн. %. В покрытиях из кермета 2 в среднем на 2,24 масс. % больше углерода, чем в исходных карбидах или на 18,79 отн. %. Это означает, что из 2,8 масс. % C дополнительного углерода было израсходовано 0,56 масс. % C.

Рентгеновский анализ фиксирует в кермете 1 в исходной смеси 60 масс. % карбидов, в порошке для напыления — 74,2 масс. %, в покрытии — 78,04 масс. %; в кермете 2 в исходной смеси

80 масс. % карбидов, в порошке для напыления — 87,8 масс. %, в покрытии — 82,98 масс. % (табл. 1). Такое увеличение содержания карбидов связано с реакцией дополнительного углерода с Cr и Mo матрицы уже на стадии жидкофазного спекания. С учетом содержания 1,54 масс. % дополнительного углерода в порошке для напыления кермета 1 расчет дает, что Cr, Mo полностью уходит из матрицы, формируя 6 масс. % Cr_3C_2 и 11,7 масс. % Mo_2C , за счет реакции с этим дополнительным углеродом, в результате образуется 17,7 масс. % дополнительных карбидов. В порошке зафиксировали 14,3 масс. % дополнительных карбидов. В покрытии остается в среднем 0,78 масс. % дополнительного углерода, но содержание карбидов выше, чем в порошке, что объясняется формированием неравновесных карбидов с меньшим содержанием углерода [23]. Часть новых карбидов вместе с исходными WC и Cr_3C_2 карбидами формируют кольцевую зону вокруг TiC, часть карбидов могут формироваться в матрице при ее затвердевании. Уже на стадии жидкофазного спекания не обнаруживается WC карбид, W которого может входить в кольцевую зону и в матрицу. Аналогичные изменения проходят и для кермета 2, с той лишь разницей, что содержание TiC повышается до максимального значения уже на стадии жидкофазного спекания. Такой расчет дополнительных карбидов на основе дополнительного углерода и матричных элементов формальный, реально часть углерода может остаться в матрице как в виде карбидов на основе никеля, так и в виде свободного углерода [23]. Содержание карбидов в покрытии 1.2 из кермета 1 равно 87,2 об. %, в покрытии 2.2 из кермета 2 — 89,1 об. %.

Среднее значение периода решетки TiC для покрытий из порошка состава 1 равно 0,4305 нм, это ниже, чем у порошка для напыления — 0,4307 нм. Среднее значение периода решетки TiC для покрытий состава 2 составляет 0,4306 нм, что также ниже, чем в порошке для напыления — 0,4308 нм. Такие изменения могут быть связаны с изменением стехиометрического соотношения элементов в TiC карбиде, и прежде всего в его наружных слоях, где образуется кольцевая зона. На рентгенограмме образца покрытия 1.4 правые части рефлексов для TiC_xMe_{1-x} карбида смещены, заметно уширение со смещением в правую сторону всех рефлексов, особенно это заметно на больших углах и в нижней части пиков (рис. 3). Этот эффект можно объяснить образованием вокруг нерасплавленной части TiC карбида кольцевой зоны в виде карбида сложного состава на основе Ti, Mo, Cr, W, Ni, C. Образование

Таблица 3

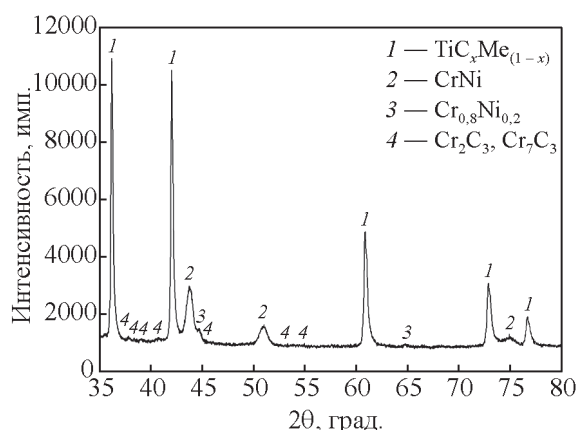


Рис. 3. Рентгенограмма образца покрытия 1.4: 1 — $\text{TiC}_x\text{Me}_{1-x}$, 2 — твердый раствор на основе никеля (CrNi), 3 — твердый раствор на основе хрома $\text{Cr}_{0,8}\text{Ni}_{0,2}$, 4 — карбиды хрома (Cr_2C_3 , Cr_7C_3).

Fig. 3. X-ray diffraction pattern of the coating sample 1.4: 1 — $\text{TiC}_x\text{Me}_{1-x}$, 2 — nickel-based solid solution (CrNi), 3 — chromium-based solid solution $\text{Cr}_{0,8}\text{Ni}_{0,2}$, 4 — chromium carbides (Cr_2C_3 , Cr_7C_3).

этих фаз приводит к уменьшению периода и искажению решетки нерасплавленной части TiC карбида за счет интегрального излучения от TiC и от кольцевой зоны. Содержание 20 масс. % Cr в TiCrC карбиде снижает период решетки до 0,4301 нм [17]. Тройной карбид на основе 64,8 масс. % TiC – 22,8 масс. % Cr_3C_2 – 12,4 масс. % WC имеет период решетки 0,4250 нм при высокой микротвердости 42,3 ГПа [8]. Элементы, формирующие кольцевую зону могут образовывать наноразмерные карбиды в матрице или оставаться в ее твердом растворе при ее затвердевании с высокими скоростями охлаждения и как следствие в покрытии период решетки матричной фазы увеличивается, что наблюдали и ранее [23].

В процессе формирования кольцевой зоны могут участвовать N и O , содержание которых, в покрытии повышается почти в 2 раза по сравнению с порошком для напыления. Несколько большее значение периода решетки TiC для покрытия 2 может быть связано с меньшим объемом жидкой матричной фазы, в которой растворяется TiC и кислород.

Для покрытий из порошка 1 максимальное значение твердости при нагрузке на индентор 20 Г составляет 24,7 ГПа, что ниже, чем у исходного порошка для напыления (27,3 ГПа), а у покрытий состава 2 эти значения близки — 27,6 и 27,8 ГПа (табл. 3, рис. 4); при нагрузке на индентор 200 Г

Микротвердость порошков для напыления и плазменных покрытий, ГПа

Table 3

Microhardness of powders for spraying and plasma coatings, GPa

№ образца	Микротвердость образцов (ГПа) при нагрузке на индентор, Г	
	200	20
порошок состава 1	15,9 ± 1,12	27,3 ± 4,42
1.1	15,3 ± 2,07	21,5 ± 4,96
1.2	15,3 ± 1,30	24,7 ± 3,38
1.3	16,1 ± 0,98	23,4 ± 3,00
1.4t*	16,8 ± 2,01	20,9 ± 2,90
1.5	16,8 ± 1,46	24,2 ± 2,95
порошок состава 2	20,2 ± 2,08	27,8 ± 2,78
2.1	10,5 ± 2,01	26,8 ± 2,72
2.2	13,4 ± 1,52	27,6 ± 4,84
2.3	16,7 ± 2,64	24,7 ± 4,08
2.4t*	18,9 ± 1,84	26,0 ± 5,66
2.5	20,4 ± 2,33	23,2 ± 4,60

t* — напыление проводили на подложку, нагретую до 400 °C.

у покрытий из порошка 1 максимальное значение твердости — 16,8 ГПа, выше, чем у порошка (15,9 ГПа), а у покрытий из порошка 2 они снова принимают близкие значения — 20,2 и 20,4 ГПа. Для всех покрытий значения микротвердости при нагрузке на индентор 20 Г незначительно снижаются при увеличении эффективной мощности плазматрона, эти изменения лежат в пределах доверительного интервала (рис. 4). Твердость покрытий при этой нагрузке близка к твердости порошка для напыления. Последнее относится и к твердости при нагрузке на индентор 200 Г, но для покрытий из состава 2 это соблюдается при максимальной эффективной мощности плазматрона. При нагрузке на индентор 200 Г твердость покрытий из состава 1 незначительно повышается при увеличении эффективной мощности плазматрона с 15,3 до 16,8 ГПа, и более интенсивно для покрытий состава 2 — с 10,5 до 20,4 ГПа. Очевидно, что при напылении керметов состава 2 требуется нагреть напыляемые частицы до более высоких температур для активации большего содержания карбидов, в том числе для их синтеза из остаточного дополнительного углерода. Более интенсивное повышение твердости при нагрузке 200 Г по сравнению с твердостью при 20 Г определяет повышение H_{200}/H_{20} отношения при увеличении эффективной мощности плазмы. Это можно объяснить умень-

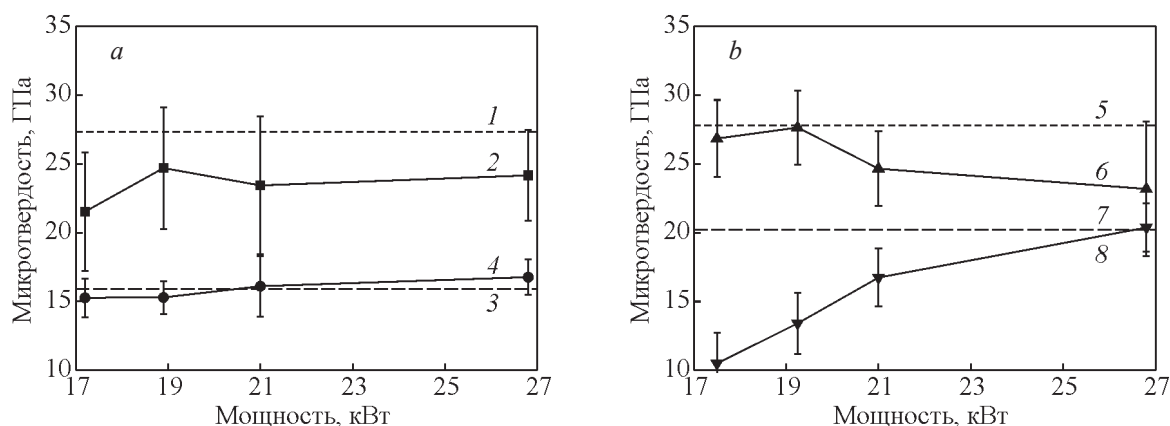


Рис. 4. Зависимость микротвердости покрытий от мощности плазматрона при нагрузках на индентор 20 и 200 Г: а) 1 — порошок 1 состава, 20 Г, 2 — покрытия из порошка 1 состава, 20 Г, 3 — порошок 1 состава, 200 Г, 4 — покрытия из порошка 1 состава, 200 Г; б) 5 — порошок 2 состава, 20 Г, 6 — покрытия из порошка 2 состава, 20 Г, 7 — порошок 2 состава, 200 Г, 8 — покрытия из порошка 2 состава, 200 Г.

Fig. 4. Dependence of microhardness of coatings on the power of plasmatron at loads on the indenter of 20 and 200 G: а) 1 — powder of composition 1, 20 G, 2 — coatings of powder of composition 1, 20 G, 3 — powder of composition 1, 200 G, 4 — Powder coatings 1 composition, 200 g; б) 5 — powder of composition 2, 20 G, 6 — coatings of powder of composition 2, 20 G, 7 — powder of composition 2, 200 G, 8 — coatings of powder of composition 2, 200 G.

шением содержания дефектов микроструктуры, снижением пористости и повышением прочности связи матрицы и карбидов. При этом твердость при нагрузке 20 Г даже снижается при максимальных значениях мощности плазмы, что может происходить вследствие частичной деградации карбидов.

Обсуждение

Цель, поставленная в данном исследовании по сохранению общего содержания углерода в керметах, достигнута за счет введения дополнительного углерода в состав исходной смеси в виде сажи. Часть этого углерода компенсирует его потери при восстановлении оксидов и нейтрализации кислорода при напылении, часть формирует кольцевую зону, а часть может остаться в матрице, упрочняя ее. Предполагаем, что новые карбиды вместе с исходными “жертвенными” WC, Cr_3C_2 карбидами формируют кольцевую зону и поэтому увеличивают, определяемое рентгенофазовым анализом, содержание TiC карбида и в порошках для напыления, и в покрытиях с одновременным снижением содержания матричной фазы и дополнительного углерода. Для формирования кольцевой зоны в этом исследовании использовали карбиды WC и Cr_3C_2 , которые вместе с Mo обеспечивают прочное соединение TiC с матричной фазой [11, 12, 16, 18]. Часть WC, Cr_3C_2 и Mo входят в состав матрицы и могут при её затвердевании формировать нанораз-

мерные карбиды и пересыщенные твердые растворы, упрочняя матричную фазу при плазменном напылении [1]. Известны работы по элементному анализу кольцевых зон и матричной фазы керметов на основе TiC [11, 12, 16, 18]. Положительных эффект от введения $\text{Mo}_2\text{C} - \text{WC} - \text{Cr}_3\text{C}_2$ карбидов подтверждается вхождением этих элементов в состав кольцевых зон и высокими механическими свойствами этих керметов [11, 12, 16, 18]. Эти работы послужили базой при выборе исследуемых составов в настоящем исследовании. В кермете 46 % TiC – 11 % Mo_2C – 20 % WC – 5 % TiN – 10 % Ni – 8 % Co (все в масс. %) установлены составы внутренней кольцевой зоны — 73,75 % Ti – 16,08 % W – 10,17 % Mo, внешней кольцевой зоны — 80,2 % Ti – 10,91 % W – 8,84 % Mo и матричной фазы — 21,9 % Ti – 6,66 % W – 6,16 % Mo – 65,28 % NiCo [12]. Ранее опубликованные данные других авторов по положительному влиянию WC, Cr_3C_2 , Mo_2C на механические свойства объемных керметов [19] подтверждены в настоящем исследовании и для плазменных покрытий. Использование жидкофазного спекания при 1400 °C в течение 1 ч при изготовлении порошка было положительным, кольцевая зона сформировалась, её объем увеличил содержание TiC, что мы не наблюдали ранее при изготовлении порошка с использованием твердофазного спекания при 1100 °C [1].

В исходных порошках для напыления и для покрытий 1.2 и 2.2 рассчитан вклад твердости карби-

Таблица 4

Содержание карбидов, U_{car} , об. %, и расчетный вклад твердости карбидов в твердость керметов, H_{car} , ГПа, измеренную при нагрузке 20 Г

Table 4

Volume fractions of carbides, U_{car} , vol%, and the calculated contribution of the hardness of carbides, to the hardness of cermets, H_{car} , GPa, measured at a load of 20 G

Образец	Содержание карбидов, U_{car} , об. %	Расчетный вклад твердости карбидов в твердость керметов, H_{car} , %
Порошок 1*	81,51	33,19
Покрытие 1.2	87,2	28,09
Порошок 2	86,42	31,95
Покрытие 2.2	89,1	30,84

* — ранее для спёка аналогичного состава, при 84 об. % карбидов, их расчетная твердость составила 28,24 ГПа [23].

дов в твердость кермета при нагрузке на индентор 20 Г, используя правило смесей. Расчетный вклад твердости карбидов в твердость керметного порошка для напыления выше, чем расчетный вклад твердости карбида в твердость покрытия и близок к твердости TiC (табл. 4). В покрытии 1.2 твердость карбидов реализуется в меньшей степени, чем в покрытии 2.2 вероятно из-за большей объемной доли матричной фазы, при смещении карбидов в матрице под действием индентора в момент измерения твердости (табл. 4). Ранее зависимость микротвердости кермета при деформации карбидов под действием индентора анализировали с учетом коэффициента “смежности”, подсчитанному по количеству контактов между карбидами [24].

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Фонда Фундаментальных Исследований № 20-08-00059 А. Напыление покрытий и исследование содержания углерода, кислорода и азота в керметах выполнено в рамках инициативной темы исследований ИМЕТ РАН №075-00328-21-00.

Выводы

Объемные керметы на основе TiC с дополнительными WC, Cr₃C₂ карбидами и Ni матрицей, легированной Cr, Mo и 2,8 масс. % C, использовали для изготовления порошков для напыления плазменных покрытий. Составы керметов обеспечили компенсацию потерь углерода на всех стадиях из-

готовления покрытий и формирование кольцевой зоны, что определяет повышение содержания TiC в покрытиях на 20 %.

Микротвердость кермета с исходным содержанием карбидов 60 об. % равна 15,26 – 16,83 ГПа при нагрузке на индентор 200 Г и 20,91 – 24,68 ГПа при нагрузке на индентор 20 Г, разницу в значениях объяснили влиянием масштабного фактора.

Вклад микротвердости карбидов в микротвердость кермета с исходным содержанием карбидов 60 об. % подсчитан по правилу смесей, исходя из их объемной доли и микротвердости кермета при нагрузке на индентор 20 Г. В исходном порошке, приготовленном для напыления, этот вклад имеет высокое значение — 33,19 ГПа, близкое к микротвердости TiC карбида. В покрытии расчетный вклад микротвердости карбидов ниже — 28,09 ГПа.

Литература

1. 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
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. Tian Li-Hui, Li Cheng-Xin, Li Chang-Jiu, Yang Guan-Jun. 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), pp. 689 – 694.
5. Цидулко 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. Berger L.-M. Application of hardmetals as thermal spray coatings. Int. Journal of Refractory Metals and Hard Materials, 2015, v. 49, pp. 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, pp. 967 – 969.
9. 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.
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, pp. 944 – 952.
 11. Yong Zheng, Min You, Weihao Xiong, Wenjun Liu, Shengxiang Wang. Effect of Cr_3C_2 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.
 12. 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.
 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, 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, v. 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, v. 27, pp. 1009 – 1013.
 16. Zhan Bin, Liu Ning, Jin Zhi-bo, Li Qi-long, Shi Jin-gang. Effect of VC/Cr_3C_2 on microstructure and mechanical properties of $Ti(C,N)$ -based cermets. *Trans. Nonferrous Met. Soc. China*, 2012, v. 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, v. 465, pp. 127 – 131.
 18. Weicai Wan, Ji Xiong, Mei Yang, Zhixing Guo, Guangbia Dong, Chenghong Yi. Effects of Cr_3C_2 addition on the corrosion behavior of $Ti(CN)$ -based cermets. *Int. Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 2012, v. 31, pp. 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, no. 12, pp. 3827 – 3831.
 20. Pirso J., Viljus M., Letunovits S. Friction and dry sliding wear behaviour of cermets. *Wear*, 2006, v. 260, pp. 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., Комлев Д.И. Плазменные покрытия с нанокристаллической и аморфной структурой. М.: Издательский Дом Библиотека, 2008, 400 с.
 24. Grathwohl G., Warren R. The effect of cobalt content on the microstructure of liquid-phase sintered $TaC - Co$ Alloys. *Materials Science and Engineering*, 1974, v. 14, pp. 55 – 65.

References

1. Kalita V.I., Radyuk A.A., Komlev D.I., Ivannikov A.Yu., Mikhailova A.B., Alpatov A.V. Cermet plasma $TiC-Cr_3C_2-NiCr-Mo-C$ coatings. *Inorganic Materials: Applied Research*, 2019, vol. 10, no. 2, pp. 402 – 410. DOI: 10.1134/S2075113319020205.
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 – tirkoniia. [Influence of the bond metal on the strength and wear resistance of plasma coatings based on titanium and titanium-zirconium carbonitrides]. *Poroshkovaya metallurgiya (Kiev) — Powder metallurgy (Kiev)*, 1992, no 11, 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 (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. Lutz-Michael Berger. Application of hardmetals 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, iss. 3/4, pp. 361 – 376.
8. Zur Rödiger O. 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, K.P. Plucknett. 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, 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.
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 Jing-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 Basu. Erosion wear behavior of TiCN-Ni cermets containing secondary carbides WC/NbC/TaC. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2006, vol. 89 (12), pp. 3827 – 3831.
20. Pirso J., Viljus M., Letunovits 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, primeneniye* [Titanium carbide. Obtaining, properties, application.]. Moscow, Metallurgiya Publ., 1987, 216 p.
22. 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 plazmennyye pokry'tiya 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.
23. Kalita V.I., Komlev D.I. *Plazmennyye pokry'tiya s nanokristallicheskoj i amorfnoy strukturoj* [Plasma Coatings with Nanocrystalline and Amorphous Structure], Moscow, Biblioteka Publ., 2008, 400 p.
24. Grathwohl G., Warren R. The effect of cobalt content on the microstructure of liquid-phase sintered TaC-Co alloys. *Materials Science and Engineering*, 1974, vol. 14, pp. 55 – 65.

Статья поступила в редакцию — 19.01.2021 г.
после доработки — 25.02.2021 г.
принята к публикации — 26.02.2021 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.

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.

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.

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.

TiC – Cr₃C₂ – WC – NiCr – Mo – C cermet plasma coatings

V. I. Kalita, A. A. Radiuk, D. I. Komlev, A. B. Mihai`lova, A. V. Alpatov, D. D. Titov

Two bulk cermets TiC – WC – Cr₃C₂ – Ni 20 % Cr – Mo – 2.8% C after liquid-phase sintering at 1400 °C for 1 hour were used to manufacture powders for plasma spraying of coatings. Cermets were obtained with limited time of mechanical alloying at the stage of mixing. Plasma coatings were sprayed on a setup with a nozzle attached to a plasmatron for local protection of the sprayed particles from the air atmosphere. The content of WC – Cr₃C₂ – C in the cermets provided compensation for carbon losses at all stages of coating production and the formation of an annular zone, the volume of which determines the increase in the TiC content in the coatings by 20 % and the formation of additional carbides in the matrix. The microhardness of cermet with an initial carbide content of 60% is 15.26 – 16.83 GPa with a load on the indenter of 200 G and 20.91 – 24.68 GPa with a load on the indenter of 20 G, the difference was explained by a scale factor. The contribution of the microhardness of carbides to the microhardness of cermet with an initial carbide content of 60% was estimated according to the rule of mixtures, proceeding from their volume fraction and microhardness of cermet under a load on the indenter of 20 G. In the initial powder for spraying, this contribution is high, 33.19 GPa, close to Hardness TiC. The contribution of microhardness of carbides in the coating is lower, 28.09 GPa.

Keywords: plasma spraying, coating, cermet, TiC – WC – Cr₃C₂ – C, nozzle to the plasmatron, carbon loss, calculation of microhardness of carbides.

Kalita Vasilii — Baikov Institute of Metallurgy and Materials Sciences of Russian Academy of Sciences (Moscow, 119334, Leninsky Prospect, 49), Dr Sci (Eng), head of laboratory, specialist in the field of plasma spraying. E-mail: vkalita@imet.ac.ru.

Radiuk Aleksei — Baikov Institute of Metallurgy and Materials Sciences of Russian Academy of Sciences (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 Materials Sciences of RAS (Moscow, 119334, Leninsky Prospect, 49), PhD, leading researcher, specialist in the field of plasma spraying. E-mail: imet-lab25@yandex.ru.

Mihai`lova Alexandra — Baikov Institute of Metallurgy and Material Science RAS (Moscow, 119334, Leninsky Prospect, 49), PhD, senior researcher, specialist in the field of X-ray phase analysis. E-mail: sashaml@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), PhD, senior researcher, specialist in the field of analysis and technology for the production of ceramic materials. E-mail: mitytitov@gmail.com.