

УДК 66.017:66.018.2

ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ МЕТАЛЛОКЕРАМИЧЕСКИХ КОМПАКТОВ TiC–NiCr, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ ГОРЯЧЕГО ПРЕССОВАНИЯ

А. Е. Чесноков, А. А. Филиппов

Институт теоретической и прикладной механики им. С. А. Христиановича СО РАН,
630090 Новосибирск, Россия
E-mails: chae@itam.nsc.ru, filippov@itam.nsc.ru

Приведены результаты экспериментального исследования физических свойств, микро-структуры и фазового состава металлокерамического компакта TiC–NiCr, полученного методом горячего прессования. Показано, что увеличение объемной доли металлического связующего в образцах приводит к уменьшению твердости HRA (с 55 до 25) и микротвердости HV₃₀₀ (с 1000 до 350) материала.

Ключевые слова: горячее прессование, карбид титана, никель-хромовый сплав, твердость, микротвердость, структурно-фазовый состав.

DOI: 10.15372/PMTF20220216

Введение. В настоящее время металлокерамические порошки WC–Co, Cr₃C₂–NiCr, TiC–NiCr и т. п. широко используются для получения покрытий методами селективного лазерного плавления [1], газотермического напыления [2–5], электронно-лучевого спекания [6, 7], электроискрового легирования [8], порошкового спекания [9]. Нанесение покрытий из металлокерамических порошков на механические узлы и отдельные детали позволяет существенно увеличить их эксплуатационные характеристики [1–7]. Следует отметить, что в указанных методах получения покрытий размер частиц используемого порошка должен составлять от 20 до 90 мкм. Например, при напылении покрытий газотермическим методом помимо основных физических параметров частиц перед соударением с подложкой на коэффициент использования порошка влияет наличие в напыляемом материале частиц размером менее 5 мкм, которые эффективно поглощают тепло и импульс плазменной струи, обладают низкой кинетической энергией и как следствие не участвуют в формировании покрытия [5, 10]. Подобные ограничения имеют методы лазерной и электронно-лучевой наплавки, требующие равномерного распределения частиц в наплавляемом слое [1, 11].

Результаты исследований металлокерамического порошка, представленные в п. 1, получены при финансовой поддержке Российского научного фонда (код проекта 19-19-00335). Результаты механических испытаний, представленные в п. 2, получены в рамках государственного задания на 2021–2023 гг. (номер государственной регистрации 121030900260-6). Работа выполнена с использованием оборудования центра коллективного пользования “Механика” (Институт теоретической и прикладной механики им. С. А. Христиановича СО РАН).

Существует несколько способов получения металлокерамических частиц: 1) механическое воздействие на композиционный компакт, полученный в результате высокотемпературного спекания, свободного спекания, горячего изостатического прессования или горячего прессования порошковой смеси, состоящей из частиц твердой фазы и металлического связующего; 2) распыление подготовленной суспензии, содержащей заданную массовую долю карбидных и металлических частиц; 3) механическое воздействие на композиционный компакт, полученный в результате самораспространяющегося высокотемпературного синтеза. Однако при использовании всех перечисленных способов получения металлокерамических порошков массовая доля частиц, удовлетворяющих требованию газотермического напыления, на выходе не превышает 60–70 %. В экспериментах, описанных в работе [12], для получения композиционных порошков TiC–NiCr осуществлялся самораспространяющийся высокотемпературный синтез, инициируемый в ультрадисперсных порошках-реагентах Ti–C, равномерно перемешанных с инертным порошком NiCr с заданной объемной долей. Показано, что массовая доля частиц размером $D = 20 \div 90$ мкм, полученных при механическом измельчении металлокерамического компакта, синтезированного под давлением, не превышала 28 % вследствие его достаточно высокой твердости HRC ≈ 60 . При этом массовая доля частиц размером $D < 20$ мкм и сверхтвердых гранул размером $D > 100$ мкм, дальнейшее измельчение которых с использованием энергонапряженных планетарных мельниц типа АГО-2 практически невозможно, составила 58 %. В то же время при измельчении металлокерамического компакта, полученного в режиме свободного горения механически активированных исходных реагирующих порошковых компонентов, массовая доля частиц размером $D = 20 \div 90$ мкм достигает 60–80 %. Для метода горячего прессования характерна интенсификация процессов спекания по мере уменьшения размеров частиц [13], поэтому использование порошков, содержащих частицы размером $D < 20$ мкм, в частности металлокерамических систем TiC–NiCr, может быть перспективным способом получения компактов с высокими физическими характеристиками.

Целью данной работы является экспериментальное исследование зависимости физических свойств металлокерамических компактов, полученных методом горячего прессования, от объемной доли керамического компонента в частицах TiC–NiCr.

1. Методика эксперимента. В эксперименте использовался порошок TiC–NiCr (объемная доля NiCr равна $\nu_{\text{NiCr}} = 30, 40, 50$ %), подготовленный в результате механического измельчения металлокерамического компакта, полученного в режимах самораспространяющегося высокотемпературного синтеза при свободном горении и под давлением порошков-реагентов титана марки ПТОМ2 и ламповой сажи марки П803, равномерно перемешанных с инертным порошком никель-хромового сплава марки ПХ80Н20 [6]. Определение гранулометрического состава частиц проводилось на анализаторе размеров частиц (0,04 \div 2000,00 мкм) LS 13 320 (Beckman Coulter). На рис. 1 представлено распределение частиц по размерам (размер фракции менее 20 мкм).

Морфология частиц определялась с помощью электронного микроскопа EVO MA15 (Carl Zeiss) и детектора обратнорассеянных электронов, оснащенного приставкой для микрорентгеноспектрального анализа X-Max 80 mm² (Oxford Instruments). На рис. 2 показаны характерная форма и структура металлокерамических частиц.

По всему объему частиц, имеющих осколочную форму, равномерно распределены карбидные включения (см. рис. 2, б). С увеличением объемной доли металлического связующего в частице средний размер частиц карбида уменьшается с 4,00 до 0,05 мкм [12]. Также отмечено большое количество частиц с меньшим содержанием металлического связующего. Как правило, такие частицы размером 0,1 \div 9,0 мкм представляют собой карбиды, выкрошившиеся из металлокерамического компакта при его механическом измельчении. Таким образом, как и в работе [12], можно предположить, что пористость частиц, име-

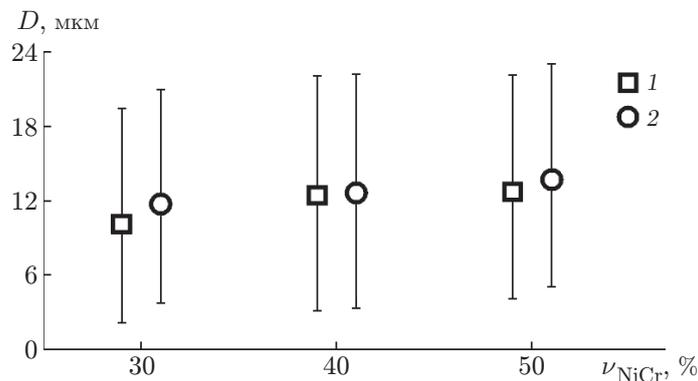


Рис. 1. Распределение по размерам частиц TiC–NiCr, полученных в результате механического измельчения металлокерамического компакта, созданного в режимах самораспространяющегося высокотемпературного свободного горения (1) и горения под давлением (2)

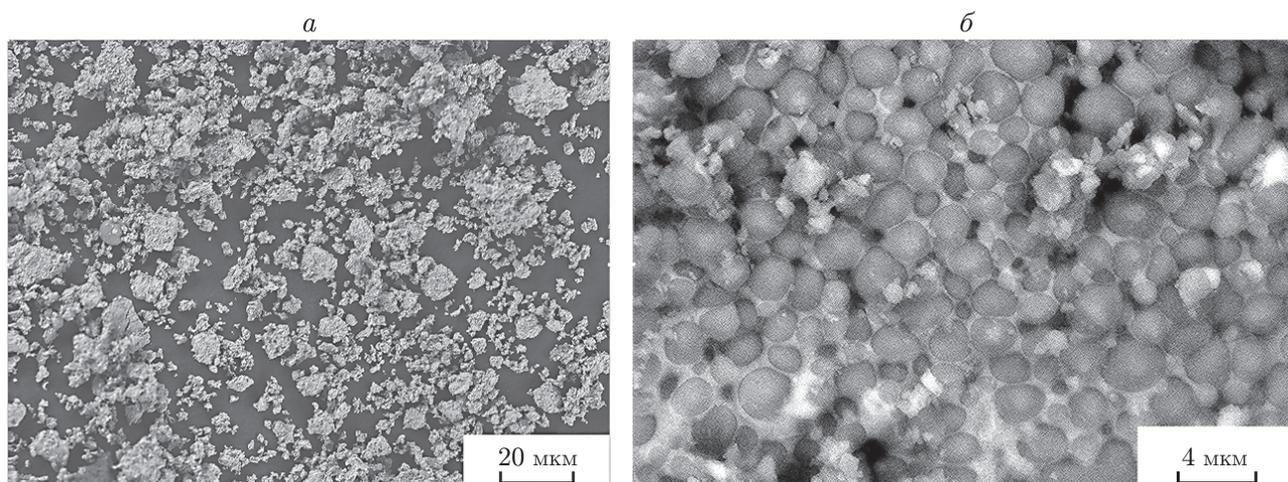


Рис. 2. Металлокерамический порошок TiC–NiCr ($\nu_{NiCr} = 30 \%$), полученный в результате механического воздействия на компакт, синтезированный в режиме свободного горения:

а — масштаб 20 мкм, *б* — масштаб 4 мкм

ющих размер, превышающий среднее значение, и полученных из металлокерамического компакта, синтезированного в свободном режиме горения, достигает 10 %.

Металлокерамические компакты получены на компактном лабораторном горячем прессе (Конструкторско-технологический институт научного приборостроения СО РАН, Новосибирск). Данное оборудование предназначено для синтеза сверхплотных монофазных и композиционных материалов с заданными свойствами; спекания металлических и керамических порошков; диффузионной сварки неоднородных материалов методом горячего прессования [14]. Следует отметить, что сам процесс термического, динамического и химического воздействия на частицы порошка при получении компакта автоматически контролируется и прецизионно управляется программой в режиме реального времени. Схема установки, на которой осуществлялось горячее прессование, представлена на рис. 3.

Горячее прессование металлокерамических порошков проводилось в автоматическом режиме с заданными контрольными параметрами управления системой (прилагаемое уси-

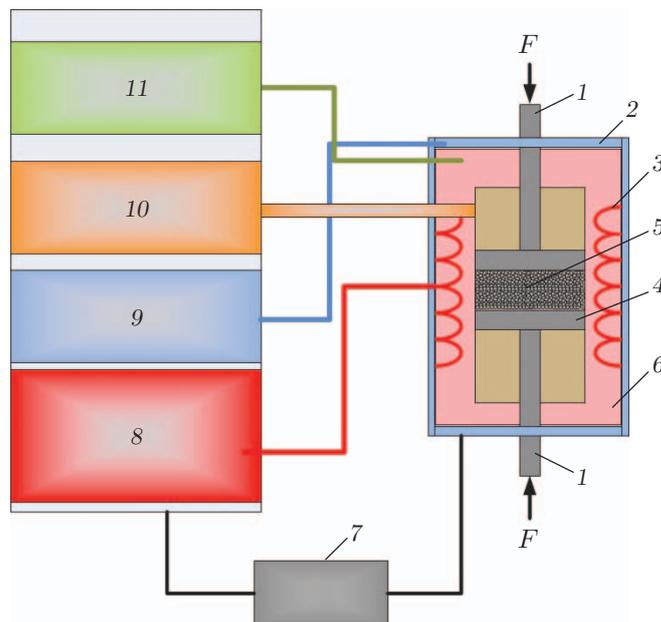


Рис. 3. Схема установки, на которой осуществлялось горячее прессование:
 1 — толкатель, 2 — водоохлаждающая рубашка, 3 — омический нагреватель, 4 — пуансон, 5 — порошок, 6 — аргон, 7 — автоматизированный комплекс управления, 8 — блок управления нагревом, 9 — водяное охлаждение, 10 — пирометр, 11 — инертный газ

лие, температура, состав атмосферы рабочего объема камеры, продолжительность основных этапов). Для предотвращения декарбидизации и окисления металлокерамических частиц в процессе горячего прессования образцов объем рабочей камеры был заполнен инертным газом (аргоном). В качестве формы для прессования использовалась графитовая цилиндрическая матрица с внутренним диаметром 16,5 мм. С помощью толкателя и графитовых пуансонов порошковая смесь нагружалась со скоростью 100 кг/мин до достижения нагрузки 550 кг (кривая 3 на рис. 4), которая выдерживалась постоянной с погрешностью ± 10 кг до момента времени, когда прекращалось влияние прилагаемого усилия на деформацию материала. На рис. 4 представлены зависимости параметров прессования от времени для порошка TiC–NiCr ($\nu_{\text{NiCr}} = 40\%$). Для всех рассмотренных порошков диаграммы прессования были подобны. Нагрев графитовой матрицы осуществлялся с постоянной скоростью 50 °C/мин до достижения температуры 1000 °C (кривая 1 на рис. 4), фиксируемой пирометром на ее стенках (этап I). Нагрев порошка приводит к тепловому расширению и увеличению нагрузки. При температурах нагрева (570 ± 20) °C скорость теплового расширения уменьшается. Следует отметить, что при нагреве всех образцов до температуры (650 ± 20) °C автоматизированная компьютерная система фиксировала резкое уменьшение прилагаемого усилия, сопровождающееся перемещением толкателя (кривая 2 на рис. 4). На этом этапе скорость теплового расширения меньше скорости уплотнения материала. Параметры температуры и давления выдерживались постоянными в течение не менее 10 мин (этап II). Охлаждение матрицы начиналось в тот момент, когда скорость изменения силы F составляла менее 100/3 Н/мин. Этап охлаждения сопровождался тепловым сжатием материала образца и графитовой матрицы (этап III на рис. 4). При температуре менее (360 ± 20) °C нагрузка уменьшалась до нуля.

Для исследования микроструктуры, измерения пористости и микротвердости компактов на установке Tegamin 20 (STRUERS) были подготовлены шлифы поперечного сечения. Пористость компактов определялась с использованием пакета программ Image Analysis

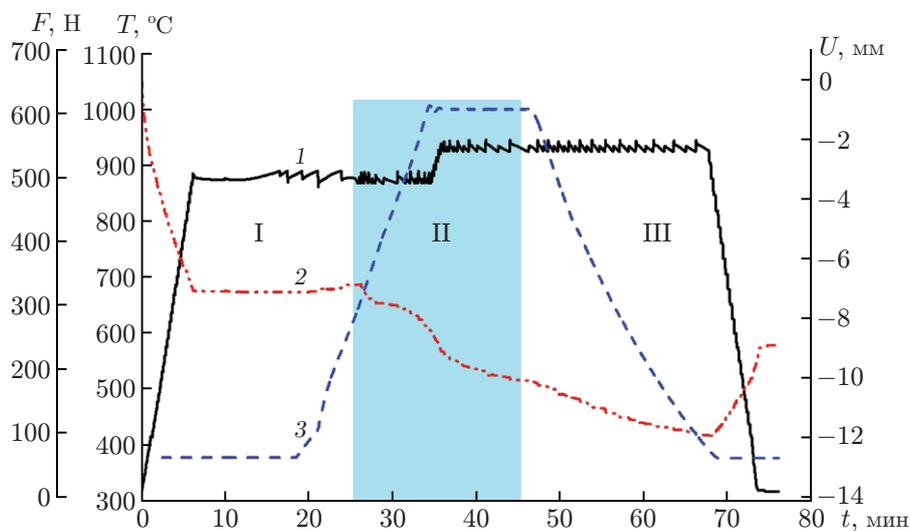


Рис. 4. Зависимости приложенного усилия F (1), перемещения толкателя U (2) и температуры T (3) от времени:
 I–III — этапы горячего прессования (I — нагрев, II — спекание, III — охлаждение)

Таблица 1

Расчетные значения плотности полученных компактов TiC–NiCr

Номер образца	ν_{NiCr} , %	d , мм	h , мм	V , мм ³	m , г	ρ , г/мм ³
1	30	16,2	4,2	865,26	3,9427	0,0046
2	40	16,2	3,8	782,86	3,9782	0,0051
3	50	16,2	3,2	659,25	3,9487	0,0060
4	30	16,3	3,8	792,55	3,9993	0,0050
5	40	16,1	3,6	732,53	3,8336	0,0052
6	50	16,3	3,0	625,70	3,8537	0,0062

Software, поставляемого вместе с металлографическим микроскопом GX-51 (OLYMPUS). Микротвердость образцов измерялась по методу Виккерса с нагрузкой 3 Н на твердомере DuraScan-50, а твердость — по методу Роквелла с нагрузкой 588 Н.

2. Результаты исследования и их обсуждение. В результате горячего прессования металлокерамических порошков были получены компакты в форме таблеток (цилиндров), основные характеристики которых (диаметр d , высота h , объем V , масса m и плотность ρ) представлены в табл. 1.

Образцы 1–3 спрессованы из порошков, подготовленных в результате механического измельчения металлокерамического компакта, полученного в режиме самораспространяющегося высокотемпературного синтеза при свободном горении, образцы 4–6 — в режиме под давлением.

Микроструктура исследуемых образцов характеризуется равномерным распределением карбидов по всему объему компакта, низкой пористостью материала, наличием участков с повышенным содержанием металлического связующего, вытянутых в направлении, перпендикулярном направлению прессования (рис. 5). Следует отметить наличие в структуре материала сверхтвердых металлокерамических частиц, не деформированных в процессе горячего прессования, а также границы раздела этих частиц и материала, являющейся дефектом компакта (выделенные области на рис. 5).

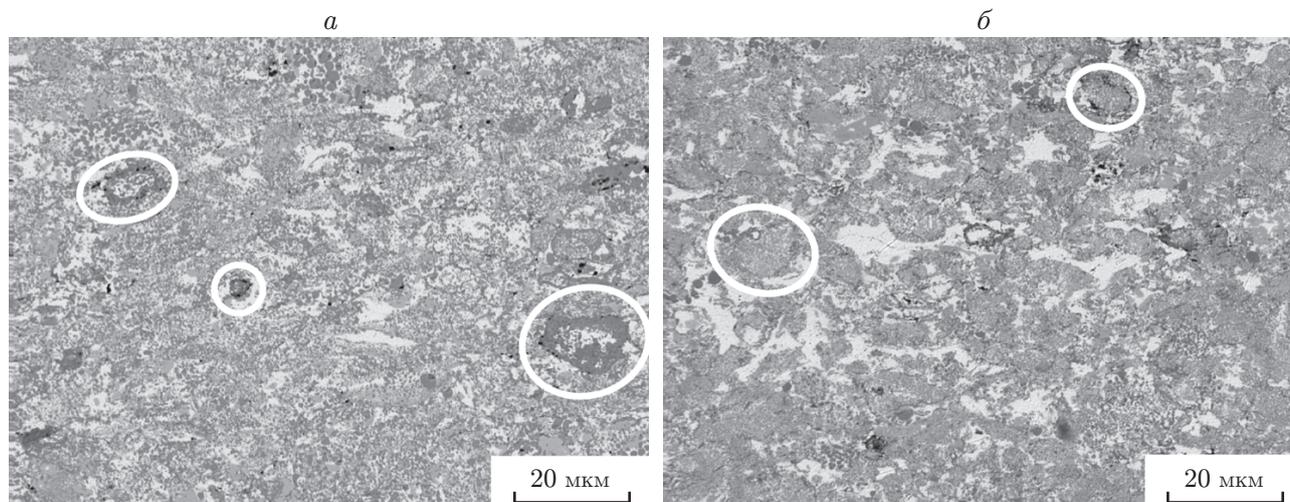


Рис. 5. Шлиф поперечного среза образца 3 (а) и образца 6 (б) (см. табл. 1): светлые участки — никель-хромовый сплав, темно-серые — ультрадисперсные частицы карбида титана, черные — поры; выделенные области — границы раздела недеформированных частиц и материала компакта

Таблица 2

Значения пористости и твердости полученных компактов TiC–NiCr

Номер образца	ν_{NiCr} , %	P , %	HRA	HV ₃₀₀
1	30	3,0	59	800
2	40	1,2	34	400
3	50	0,3	28	350
4	30	1,5	55	1000
5	40	0,3	51	800
6	50	0,2	50	600

Результаты измерения твердости HRA, микротвердости HV₃₀₀ и пористости P металллокерамических спрессованных компактов представлены в табл. 2, из которой следует, что увеличение объемной доли металлического связующего в составе композиционного порошка приводит к уменьшению пористости, твердости и микротвердости материала полученных образцов и соответственно к увеличению его плотности (см. табл. 1).

Заключение. В работе показана возможность использования металллокерамических частиц размером менее 20 мкм для получения композиционного компакта методом горячего прессования. Показано, что увеличение объемной доли металлического связующего в составе композиционного порошка приводит к уменьшению пористости (с 3 до 0,3 % и с 1,5 до 0,2 %) спрессованных компактов из частиц, полученных в результате механического измельчения металллокерамического компакта, образовавшегося в режимах самораспространяющегося высокотемпературного синтеза при свободном горении и горении под давлением. С увеличением объемной доли карбидных включений увеличиваются твердость HRA (с 25 до 55) и микротвердость HV₃₀₀ (с 350 до 1000) материала.

ЛИТЕРАТУРА

1. Aramian A., Sadeghian Z., Prashanth K. G., Berto F. In situ fabrication of TiC–NiCr cermets by selective laser melting // Intern. J. Refract. Metals Hard Materials. 2020. V. 87. 105171.

2. **Liu Y., Yu B. H., Guan D. H., Wang Z. B.** Microstructure and properties of TiC/NiCr cermets produced by partial liquid-phase sintering // J. Materials Sci. Lett. 2001. V. 20, N 7. P. 619–620.
3. **Pirso J., Viljus M., Letunovits S.** Friction and dry sliding wear behaviour of cermets // Wear. 2006. V. 260. P. 815–824.
4. **Bolelli G., Colella A., Lusvarghi L., et al.** TiC–NiCr thermal spray coatings as an alternative to WC–CoCr and Cr₃C₂–NiCr // Wear. 2020. V. 450. P. 203–207.
5. **Ulianitsky V. Y., Batraev I. S., Solonenko O. P., Chesnokov A. E.** Microstructure and wear resistance of detonation coatings obtained from titanium carbide-nichrome SHS powders having different particle sizes // J. Surface Investigat. 2019. V. 12, N 2. P. 240–246.
6. **Economou S., De Bonte M., Celis J. P., et al.** Processing, structure and tribological behaviour of TiC-reinforced plasma sprayed coatings // Wear. 1998. V. 220, N 1. P. 34–50.
7. **Ovcharenko V. E., Baohai Y. U., Psakhie S. G.** Electron-beam treatment of tungsten-free TiC/NiCr cermet // J. Materials Sci. Technol. 2005. V. 21, N 3. P. 427–429.
8. **Koval N. N., Ivanov Y. F., Kolubaeva Y. A., et al.** Surface modification of TiC–NiCrAl hard alloy by pulsed electron beam // IEEE Trans. Plasma Sci. 2009. V. 37. P. 1998–2001.
9. **Liu Y., Yu B. H., Guan D. H., et al.** Microstructure and properties of TiC/NiCr cermets produced by partial liquid-phase sintering // J. Materials Sci. Lett. 2001. V. 20. P. 619–620.
10. **Кудинов В. В.** Плазменные покрытия. М.: Наука, 1977.
11. **Шишковский И. В.** Лазерный синтез функционально-градиентных мезоструктур и объемных изделий. М.: Физматлит, 2009.
12. **Solonenko O. P., Ovcharenko V. E., Ulianitsky V. Y., et al.** Effect of the microstructure of SHS powders of titanium carbide — nichrome on the properties of detonation coatings // J. Surface Investigat.: X-ray, Synchrotron Neutron Tech. 2016. V. 10, N 5. P. 1040–1047.
13. **Бальшин М. Ю.** Научные основы порошковой металлургии и металлургии волокна. М.: Металлургия, 1972.
14. **Filippov A. A., Kuznecov V. A., Kornienko E. E., Bezrukova V. A.** Investigation structure and properties of heterogeneous materials based on submicron powders of boron carbide, produced by hot-pressing // J. Phys.: Conf. Ser. 2019. V. 511. 12016(4).

*Поступила в редакцию 25/XII 2020 г.,
после доработки — 19/I 2021 г.
Принята к публикации 25/I 2021 г.*
