

УДК 620.18 : 669.018.9

DOI dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2018-2-43-53

Синтез композиционных порошков «TiC – связка из сплава NiCrBSi» для наплавки и напыления износостойких покрытий

© 2018 г. Г.А. Прибытков, И.А. Фирсина, В.В. Коржова, М.Г. Криницын, А.А. Полянская

Институт физики прочности и материаловедения (ИФПМ) СО РАН, г. Томск

Национальный исследовательский Томский политехнический университет

Статья поступила в редакцию 31.07.17 г., доработана 29.01.18 г., подписана в печать 05.02.18 г.

Методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) в реакционных порошковых смесях титана, углерода (сажи) и NiCrBSi-сплава получены металломатричные композиты состава TiC – связка из NiCrBSi-сплава. Установлено, что устойчивое горение в стационарном режиме возможно при содержании в реакционных смесях инертной в тепловом отношении металлической связки до 50 об.%. Полученные в результате синтеза рыхлые спеки легко дробятся для последующего выделения ситовым рассевом необходимой для нанесения покрытий фракции композиционного порошка. Продукты синтеза исследованы методами оптической и растровой электронной микроскопии, рентгеноструктурного (РСА) и микрорентгеноспектрального (МРСА) анализов. Установлено, что средний размер карбидных включений в структуре композитов зависит от содержания инертного в тепловом отношении порошка сплава в реакционных смесях и может целенаправленно регулироваться в широких пределах. Микротвердость гранул композиционного порошка, полученного дроблением СВС-спеков, монотонно уменьшается с увеличением содержания более мягкой, чем карбид титана, металлической связки. Параметр кристаллической решетки карбида титана, определенный методом РСА, оказался значительно меньше известных значений для карбида эквивалентного состава. С помощью локального МРСА карбидных включений в структуре композита установлено, что отношение массовых содержаний углерода и титана равно 0,21 вместо 0,25 для получения карбида эквивалентного состава. Концентрации железа и кремния в карбиде ничтожно малы, кислорода и никеля – менее 1 мас.%, а хрома – 2,5 мас.%. На основе анализа известных данных о влиянии всех вышеперечисленных примесей на решетку карбида титана сделан вывод о том, что дефицит углерода является основной причиной уменьшения параметра решетки.

Ключевые слова: самораспространяющийся высокотемпературный синтез, карбид титана, металломатричный композит, структура, дисперсность, твердость, элементный, состав, параметр решетки.

Прибытков Г.А. – докт. техн. наук, доцент, гл. науч. сотрудник лаборатории физики наноструктурных функциональных материалов ИФПМ СО РАН (634055, г. Томск, Академический пр-т, 2/4). E-mail: gapribyt@mail.ru.

Фирсина И.А. – канд. техн. наук, мл. науч. сотрудник лаборатории физики наноструктурных функциональных материалов ИФПМ СО РАН. E-mail: iris1983@yandex.ru.

Коржова В.В. – канд. техн. наук, науч. сотрудник лаборатории физики наноструктурных функциональных материалов ИФПМ СО РАН. E-mail: vicvic5@mail.ru.

Криницын М.Г. – технолог лаборатории физики наноструктурных функциональных материалов ИФПМ СО РАН. E-mail: krinmax@gmail.com.

Полянская А.А. – студент НИ ТПУ (634050, г. Томск, пр. Ленина 30). E-mail: polyanskaya38@gmail.com.

Для цитирования: Прибытков Г.А., Фирсина И.А., Коржова В.В., Криницын М.Г., Полянская А.А. Синтез композиционных порошков «TiC – связка из сплава NiCrBSi» для наплавки и напыления износостойких покрытий // Изв. вузов. Порошк. металлургия и функц. покрытия. 2018. No. 2. С. 43–53.
DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2018-2-43-53.

Pribytkov G.A., Firsina I.A., Korzhova V.V., Krinitsyn M.G., Polyanskaya A.A.

Synthesis of composite powders «TiC – NiCrBSi alloy binder» for cladding and deposition of wear-resistant coatings

TiC + NiCrBSi binder metal matrix composites were obtained by self-propagating high-temperature synthesis (SHS) in the reaction powder mixtures of titanium, carbon (carbon black) and NiCrBSi alloy. It has been found that steady combustion in a stationary mode occurs when the content of the thermally inert metal binder in reactive mixtures does not exceed 50 vol.%. Porous SHS cakes were crashed and resulting granules were separated to fractions by screening to get the composite powder fraction necessary for coating application. Synthesis products were studied by optical and scanning electron microscopy, X-ray diffraction and electron microprobe analysis. It has been found that the average size of carbide inclusions depends on the content of thermally inert alloy

powder in the reaction mixtures and can be purposefully regulated in a wide range. The microhardness of composite powder granules obtained by crushing the SHS conglomerates decreases monotonically with an increasing content of the metal binder having hardness less than that of titanium carbide. According to X-ray diffraction data, the titanium carbide lattice parameter turns out to be considerably less than values known for equiatomic titanium carbide. It has been found by electron microprobe analysis of carbide inclusions in the composite structure that the ratio of carbon and titanium mass contents is 0,21 as compared with 0,25 in equiatomic titanium carbide. Iron and silicon contents in the carbide are negligible, oxygen and nickel contents are below 1 wt.%, and chromium content is 2,5 wt.%. The analysis of known data on the effect of all the above-listed dopants on the titanium carbide lattice allows for a conclusion that the carbon deficit is a main reason of the lattice parameter reduction.

Keywords: self-propagating high-temperature synthesis, titanium carbide, metal matrix composite, structure, dispersity, hardness, elemental composition, lattice parameter.

Pribytkov G.A. – Dr. Sci. (Tech.), Assistant professor, Senior scientist, Laboratory of physics of nanostructured functional materials, Institute of Strength Physics and Materials Science SB RAS (ISPMS SB RAS) (634055, Russia, Tomsk, Akademicheskii av. 2/4). E-mail: gapriby@mail.ru.

Firsina I.A. – Cand. Sci. (Tech.), Junior researcher, Laboratory of physics of nanostructured functional materials, ISPMS SB RAS. E-mail: iris1983@yandex.ru.

Korzhova V.V. – Cand. Sci. (Tech.), Research scientist, Laboratory of physics of nanostructured functional materials, ISPMS SB RAS. E-mail: vicvic5@mail.ru.

Krinitcyn M.G. – Technologist, Laboratory of physics of nanostructured functional materials, ISPMS SB RAS. E-mail: krinmax@gmail.com.

Polyanskaya A.A. – Student, Tomsk Polytechnic University (634050, Russia, Tomsk, Lenina av. 30). E-mail: polyanskaya38@gmail.com.

Citation: Pribytkov G.A., Firsina I.A., Korzhova V.V., Krinitcyn M.G., Polyanskaya A.A. Sintez kompozitsionnykh poroshkov TiC – svyazka iz NiCrBSi splava dlya naplavki i napyleniya iz-nosostoikikh pokrytii. *Izv. vuzov. Poroshk. metallurgiya i funkts. pokrytiya*. 2018. No. 2. P. 43–53. DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2018-2-43-53.

Введение

Распыленные порошки на никелевой основе, легированные хромом, железом, кремнием и бором, широко применяются в технологиях напыления и наплавки для создания износостойких покрытий на ресурсопределяющих деталях, а также при восстановительном ремонте изношенных деталей. Серийно выпускавшиеся в СССР порошки групп ПГСР и СНГН в зависимости от марки порошка содержат, мас. %: 12–19 Cr, 2–5 Si, 1,5–4,7 В, 0,2–1,1 С и ~5 Fe. Элементный состав NiCrBSi-порошков, производимых многочисленными зарубежными фирмами, находится в тех же интервалах. Широкое применение указанных порошков объясняется, с одной стороны, их отличными технологическими свойствами применительно к наплавке и напылению: хорошие жидкотекучесть, а также текучесть порошка в питателях благодаря сферической форме частиц, низкая температура плавления и высокая стойкость к окислению при нагреве на воздухе. С другой стороны, наплавленные и напыленные покрытия имеют хорошие служебные характеристики, определяемые их химическим и фазовым составами, такие, как высокая износостойкость в контактных парах и при абразивном износе, повышенные показатели химической и окислительной стойкости.

Опубликовано множество работ по исследованию структуры и свойств порошковых NiCrBSi-покрытий, в основном полученных лазерной наплавкой [1–4]. Значительно реже используются плазменно-дуговая наплавка [5], а также другие методы (газопламенный, плазменный или печной) [6]. Основой в структуре NiCrBSi-покрытий служит твердый γ -Ni-раствор с дисперсными боридными включениями в составе эвтектики. Повышение твердости и износостойкости наплавленных покрытий обеспечивают крупные кристаллы первичных карбидов, боридов и силицидов, которые в значительном количестве присутствуют в структуре покрытий.

Так как карбиды и силициды хрома и никеля имеют относительно невысокую твердость и неравноосную форму кристаллов, предпринимаются попытки дополнительного повышения твердости и износостойкости NiCrBSi-покрытий введением более твердых включений. В основном для этой цели применяются металлические карбиды, которые имеют более высокую твердость и хорошую совместимость со связкой из сплава на никелевой основе, чаще других — карбиды вольфрама [7–9]. Также известны попытки использования других металлических карбидов: TaC [10], VC, Cr₃C₂ [11],

введение которых в большей или меньшей степени, а иногда и кратно [10], повышает износостойкость NiCrBSi-покрытий.

Среди металлических карбидов особый интерес в отношении его применения в качестве дисперсной упрочняющей фазы в металломатричных композитах представляет кубический карбид титана (TiC), который наряду с карбидами ванадия и ниобия имеет рекордную твердость, а также высокую химическую стойкость и стойкость к окислению. В металлических матрицах он обычно образует равноосные слабоограниченные включения [12].

Опубликованные результаты исследования структуры и свойств металломатричных покрытий TiC—NiCrBSi-сплав немногочисленны. В работах [13—15] покрытия наносили лазерной наплавкой порошковых смесей карбида и никелевого сплава, а в [16] — плазменным напылением. Во всех указанных выше работах установлено, что введение карбида титана увеличивает твердость и износостойкость покрытий. Отмечается [16], что повышение износостойкости наблюдается только до тех пор, пока содержание TiC в смеси не превысит пороговое значение 30 %. При дальнейшем увеличении содержания карбида титана коэффициент трения по закаленной стали и износ возрастают.

При нанесении порошковых покрытий используют два способа подачи порошка. В одном из них оплавливают нанесенный на поверхность подложки слой смеси порошков TiC + NiCrBSi [13, 14], в другом — присадочная порошковая смесь подается питателем непосредственно в наплавочную ванну [15]. В последнем случае возникает проблема равномерности такой подачи смеси порошков, сильно различающихся дисперсностью и плотностью, что создает угрозу сегрегации порошков и нарушения однородности смеси по составу. Для предотвращения сегрегации частиц смесь часто предварительно обрабатывают в планетарных мельницах [17—19]. При этом происходит агломерирование разнородных порошков в гранулы с чешуйчатой внутренней структурой из дисперсных карбидных частиц, равномерно распределенных в объеме металлической матрицы (связки).

Более высокопроизводительный метод получения композиционных порошков для напыления и наплавки — самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС). Он основан на открытием А.Г. Мержановым с сотрудниками (ИСМАН, Россия) явлении распространения фронта экзотермической реакции в смесях порошков, реаги-

рующих с выделением тепла [30]. Продуктом такой реакции являются тугоплавкие соединения, а введение в состав реакционных смесей металлических или неметаллических добавок, не участвующих в реакции, позволяет получать СВС-продукты с композиционной структурой. В работе [20] синтезированы и исследованы композиционные порошки на основе карбидов титана и хрома с нихромовой ($\text{Ni}_{80}\text{Cr}_{20}$) связкой.

В работе [21] проведено более детальное исследование СВС композиционных порошков TiC— $\text{Ni}_{80}\text{Cr}_{20}$, полученных в широком концентрационном интервале содержания нихрома в реакционных смесях. При этом установлено монотонное уменьшение среднего размера карбидных включений при увеличении количества порошка нихрома в реакционных смесях. Выбор в качестве металлической связки в композитах на основе карбида титана именно нихрома объясняется удачным сочетанием у него высокой стойкости к окислению с пластичностью, которая необходима для придания твердому материалу некоторой вязкости для предотвращения хрупкого разрушения.

Цель настоящей работы — выяснить, как влияет содержание нихромовой связки, дополнительно легированной кремнием и бором (NiCrBSi-сплав), на структуру, фазовый состав и твердость порошковых СВС-композитов на основе карбида титана. При этом особый научный и практический интерес представляет проблема возможного перераспределения никеля, хрома, углерода, кремния, бора и титана между карбидом титана и связкой в процессе синтеза и связанное с этим изменение их фазового и элементного составов и свойств.

Материалы и методики

СВС-продукты с расчетным содержанием связки от 10 до 50 об.% были получены послойным горением цилиндрических прессовок диаметром 20 и 35 мм из порошковых смесей титана ($d < 190$ мкм), сажи П-803 (8 мкм) и никеля ПР-Н77Х15СЗР2 (85 % < 125 мкм). Порошок титана марки ТПП-8 содержит не менее 99,4 % основного компонента и примеси, мас. %: Fe — 0,33, Cl — 0,12, O < 0,1. В составе порошка ПР-Н77Х15СЗР2 кроме Ni присутствуют, мас. %: Cr — 15, Fe < 3, Si — 3,1, В — 2,0.

Смеси готовили сухим смешиванием порошковых навесок в течение 4 ч и прессовали до пористости около 40 %. Синтез проводили в герметичном реакторе в среде аргона с избыточным давлением

около 0,5 атм. Горение инициировали нагревом поджигающей таблетки молибденовой спиралью. Максимальную температуру горения измеряли W—Re-термопарой с диаметром термоэлектродов 100 мкм, помещенной в глухое отверстие, просверленное в образце. Полученный спек дробили с рас- севом на фракции.

Композиционные порошки исследовали на оборудовании Центра коллективного пользова- ния «Нанотех» ИФПМ СО РАН методами рент- генофазового анализа (дифрактометр ДРОН-7, «Буревестник», Россия), оптической металлогра- фии (AXIOVERT-200MAT, «Carl Zeiss», Германия) и растровой электронной микроскопии (EVO 50, «Carl Zeiss»). Микротвердость измеряли на прибо- ре ПМТ-3 (Россия). Размер структурных состав- ляющих композиционных порошков определяли путем количественной металлографии (метод се- кущих).

Результаты и их обсуждение

Фазовый состав продуктов синтеза

Рентгенограммы, снятые с СВС-порошков дис- персностью менее 56 мкм, приведены на рис. 1. Идентификация фаз проводилась с использо- ванием картотеки рентгеновских данных ASTM. Основные фазы во всех СВС-продуктах — карбид титана и твердый раствор на основе никеля. Кро- ме линий основных фаз на рентгенограммах вы- явлены линии $(\text{Cr,Fe})_7\text{C}_3$ и Ni_3B . В СВС-продукте с максимальным (50 об.%) содержанием связки обнаружены непрореагировавшие титан и угле- род. Относительное содержание фаз, оцененное по сумме площадей под контурами линий отдель- ных фаз, представлено в табл. 1, в которой для сравнения также приведены данные для порошка ПР-Н77Х15С3Р2, полученного распылением из расплава (в состоянии поставки и после 2-часово- го отжига при $t = 800^\circ\text{C}$).

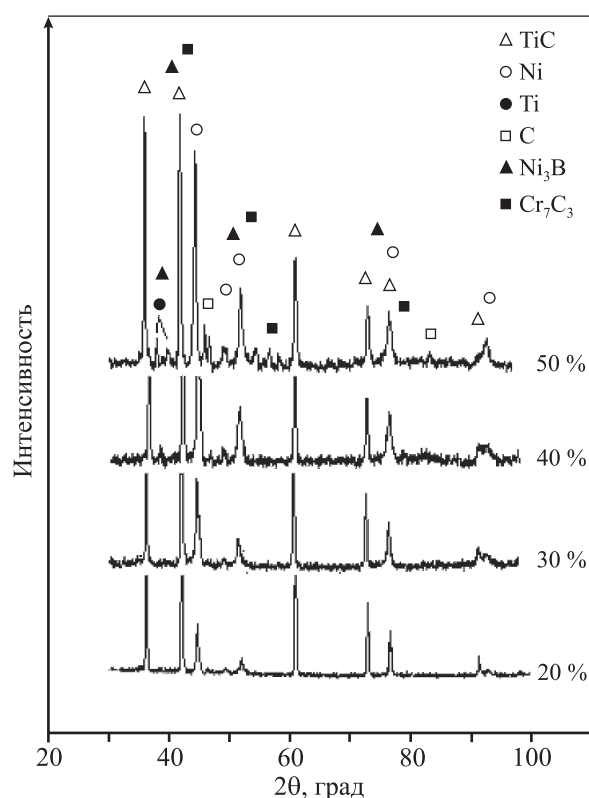


Рис. 1. Рентгенограммы СВС-продуктов синтеза в порошковых смесях титана, углерода и ПР-Н77Х15С3Р2 в зависимости от расчетного объемного содержания металлической связки. Режим съемки: CuK_α -излучение, шаг $0,05^\circ$, время экспозиции 5 с

Выяснилось, что отжиг порошка ПР-Н77Х15С3Р2 с последующим медленным ох- лаждением резко уменьшает концентрацию Ni_3B и одновременно увеличивает содержание $\gamma\text{-Ni}$. Отличие фазового состава связки композици- онных порошков от такового для NiCrBSi-порошка заключается в повышенном в 2—3 раза содер- жании карбида хрома и отсутствии силицида никеля (Ni_3Si_2). Это может быть следствием участия тита- на и углерода, находящихся в составе реакцион-

Таблица 1. Относительное содержание фаз в СВС-композитах

Расчетный состав, об. %	TiC	Ni-тв. раствор	Ni_3B	$(\text{Cr,Fe})_7\text{C}_3$	Ni_3Si_2	Ti	C
TiC + 20 % ПР-Н77Х15С3Р2	83	17	—	—	—	—	—
TiC + 30 % ПР-Н77Х15С3Р2	70	24	2	4	—	—	—
TiC + 40 % ПР-Н77Х15С3Р2	59	35	1	5	—	—	—
TiC + 50 % ПР-Н77Х15С3Р2	46	39	3	5	—	3	3
ПР-Н77Х15С3Р2 (в состоянии поставки)	—	74	15	5	6	—	—
ПР-Н77Х15С3Р2 (после отжига)	—	87	3	6	4	—	—

ных смесей, в формировании структуры и фазового состава металлической связки в процессе СВС.

Параметр решетки карбида титана в СВС-композитах (табл. 2) значительно меньше, чем извест-

ное значение ($a = 0,4328$ нм) карбида эквиатомного состава. Это различие является признаком нестехиометричности TiC в СВС-продуктах либо может быть следствием растворения в карбиде

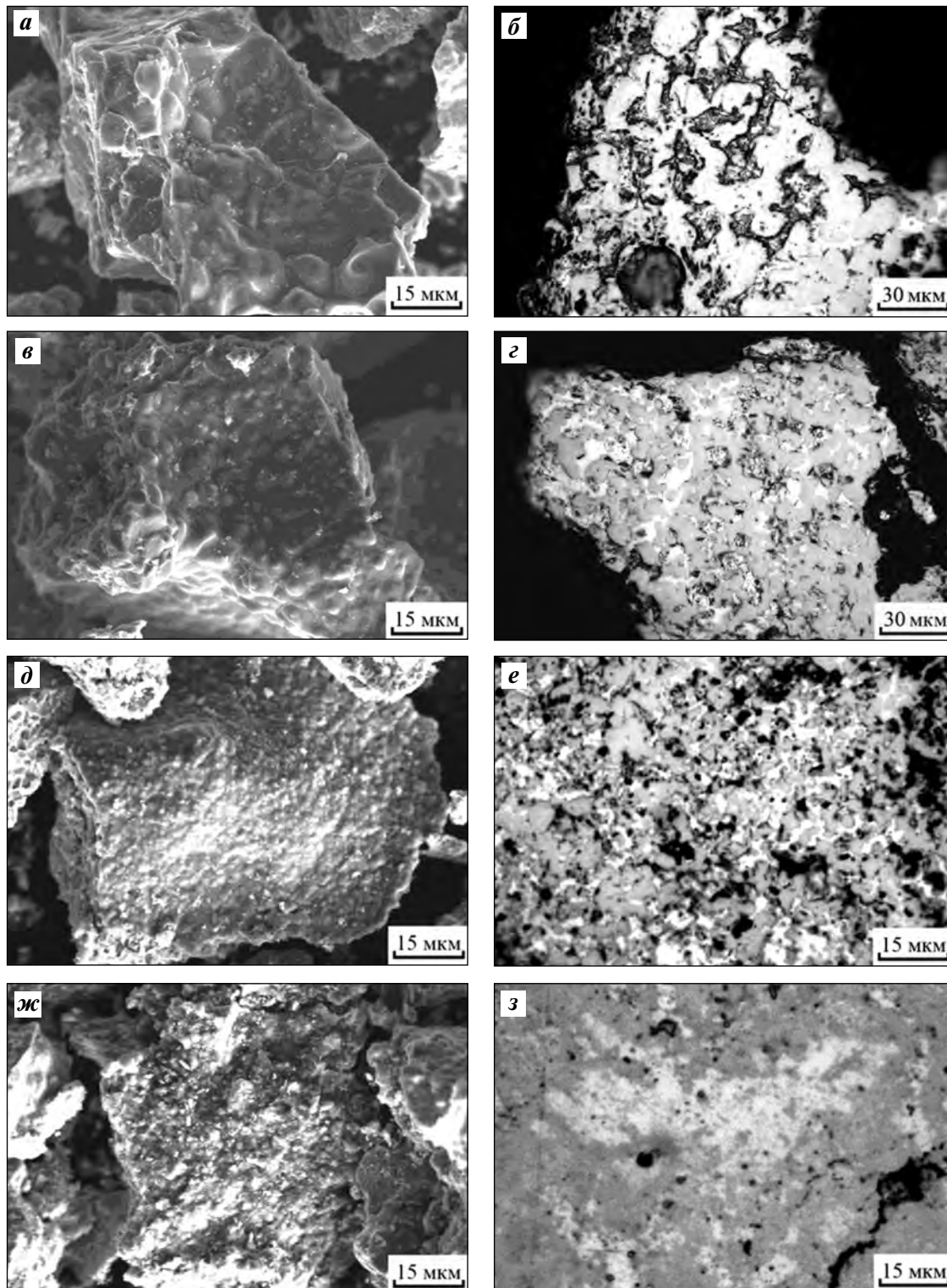


Рис. 2. Внешний вид (слева) и внутренняя структура (справа) гранул композиционного порошка с различным содержанием связки ПР-Н77Х15С3Р2, об.%.: 20 (а, б), 30 (в, г), 40 (д, е) и 50 (ж, з)

Таблица 2. Структурные характеристики карбида титана TiC_x в СВС-порошках

Состав, об.%	Параметр решетки a , нм	X [23]	X [22,24]	ОКР, нм
$TiC_x + 20\%$ ПР-Н77Х15С3Р2	0,4304	$< 0,53$	0,50	59,5
$TiC_x + 30\%$ ПР-Н77Х15С3Р2	0,4314	0,60	0,61	51,7
$TiC_x + 40\%$ ПР-Н77Х15С3Р2	0,4309	0,58	0,57	40,2
$TiC_x + 50\%$ ПР-Н77Х15С3Р2	0,4312	0,59	0,60	36,0

кислорода, азота и (или) элементов, входящих в состав материалов, образующих связку. Вопрос о связи параметров решеток фаз в СВС-продуктах с их элементным составом будет обсужден ниже. В табл. 2 приведены значения стехиометрических коэффициентов X в формуле TiC_x , рассчитанные в предположении, что нестехиометричность карбида является единственной причиной уменьшения величины a . При расчете использованы опубликованные данные о связи параметра решетки со значением стехиометрического коэффициента [23, 24].

Морфология, микроструктура и твердость продуктов синтеза

Порошки, полученные дроблением и рассевом на фракции СВС-спеков, имеют осколочную форму, которая мало зависит от соотношения карбида и связки в металломатричном композите. Однако микроструктура гранул порошка значительно меняется при увеличении содержания металлической связки в реакционных смесях (см. рис. 2). Эти изменения видны как на внешней поверхности гранул, так и на металлографических шлифах поперечных сечений гранул, залитых в эпоксидную смолу. Чем больше связки содержит композит, тем мельче карбидные включения (рис. 3). На металлографических шлифах (см. рис. 2, *г, е, з*) карбидная фаза имеет серый оттенок по сравнению с более светлыми участками связки, за исключением рис. 2, *б*, на котором из-за глубокого травления структура связки не имеет однородного светлого оттенка. Следует отметить неоднородность структуры композитов с максимальным содержанием связки (рис. 2, *з*), где наблюдаются редкие включения отдельных карбидных частиц, чередующиеся с областями сгущения частично сросшихся мелких карбидных частиц.

Монотонная зависимость дисперсности карбидной фазы от содержания связки типична для металломатричных композитов, полученных методом СВС в режиме послойного горения [21,

25–27], и является следствием понижения максимальной температуры T_r (рис. 4) на фронте реакции инертным в тепловом отношении сплавом NiCrBSi. Так как размер карбидных включений является важным параметром, влияющим на твердость и износостойкость металломатричных ком-

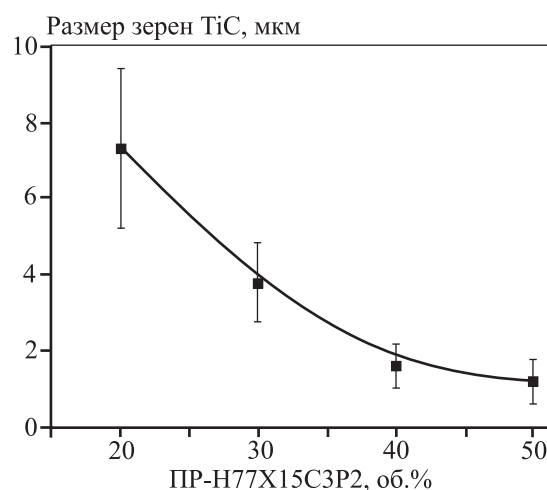


Рис. 3. Зависимость среднего размера карбидных включений в композиционных порошках от содержания связки в реакционных смесях

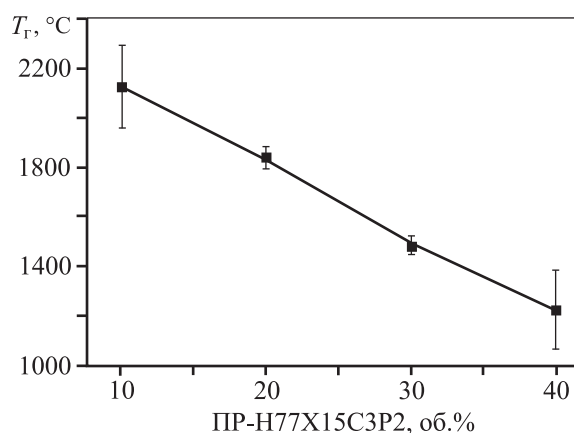


Рис. 4. Зависимость максимальной температуры горения от содержания связки в реакционных смесях

позитов, то целенаправленное изменение содержания инертной связки в реакционных смесях в концентрационном интервале послойного горения является эффективным инструментом влияния на структуру и свойства СВС-порошков и покрытий, нанесенных с их применением. Отметим также, что одновременно с уменьшением среднего размера карбидных частиц монотонно снижается размер областей когерентного рассеяния (ОКР) в карбидной фазе (см. табл. 2).

Зависимость микротвердости гранул композиционного порошка от содержания металлической связки приведена на рис. 5. На этот параметр влияют два противоположно действующих фактора. Уменьшение содержания карбида титана снижает твердость, а одновременное увеличение его дисперсности — ее повышает. Судя по монотонному уменьшению значений HV с увеличением содержания связки, влияние дисперсности включений

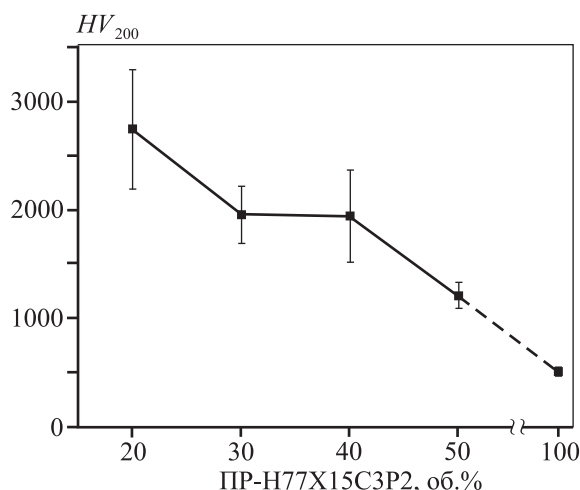


Рис. 5. Зависимость микротвердости гранул композиционного порошка от содержания связки

Нагрузка — 1,961 Н, время нагружения — 7 с, выдержка под нагрузкой — 15 с

TiC на твердость мало. Для композита она в основном определяется карбидом титана, твердость которого в 6 раз больше, чем у NiCrBSi-сплава.

Элементный состав продуктов синтеза

Содержание основных элементов в поверхностном слое гранул композиционных порошков было определено методом локального EDX-анализа. В табл. 3 приведены результаты усреднения локальных значений не менее чем по 30 произвольно выбранным точкам на поверхности гранул (рис. 6).

При выборе локальных мест для исследования старались анализировать в первую очередь карбидные включения. Наилучшие результаты получены на СВС-композите с минимальным содержанием связки (20 об.%), в котором крупные карбиды хорошо различимы (рис. 6, а). С меньшим успехом это удалось на образце с 30 об.% связки и более мелким карбидным зерном (рис. 6, б). Для порошков с содержанием связки 40 и 50 об.% (рис. 6, в, г) локальным EDX-методом определить элементный состав карбида было невозможно, так как размер его включений соизмерим или меньше размера анализируемой области (около 3 мкм). Вследствие дисперсности структуры этих композитов усредненные значения концентраций всех элементов, определенные методом точечного элементного анализа, значительно отличаются от интегрального элементного состава. Для получения достоверных данных об их концентрациях необходимо либо увеличить количество точек анализа, либо оценивать состав в оконтуренных областях.

Определить элементный состав изолированных областей связки (рис. 2, з) на гранулах не удалось по причине недостаточного для ее идентификации контраста изображений гранул на рис. 6, г. Кроме того, выход на поверхность гранул протяженных областей связки маловероятен по той причине, что при дроблении спеков разрушение проходит либо

Таблица 3. Элементный состав порошка ПР-Н77Х15СЗР2 и гранул композиционного порошка TiC + связка ПР-Н77Х15СЗР2

Состав, об. %	Содержание, мас. %							
	Ti	C	C : Ti	Ni	Cr	Fe	Si	O
ПР-Н77Х15СЗР2	—	—	—	81,1±2,6	14,5±1,3	2,3±0,1	1,6±1,0	—
TiC + 20 % ПР-Н77Х15СЗР2	81,79±3,64	17,02±4,45	0,21	0,71±0,25	2,47±0,36	0,05±0,05	0,05±0,04	1,11±0,85
TiC + 30 % ПР-Н77Х15СЗР2	81,82±3,9	16,87±4,9	0,21	1,84±0,77	2,78±0,79	0,11±0,07	0,09±0,06	0,30±0,36
TiC + 40 % ПР-Н77Х15СЗР2	74,15±4,34	21,43±4,58	0,29	5,44±4,08	3,02±0,99	0,87±0,15	0,27±0,23	0,77±0,69
TiC + 50 % ПР-Н77Х15СЗР2	31,75±8,39	25,91±13,13	0,82	36,04±11,06	4,63±0,71	1,33±0,43	0,90±0,63	0,99±0,94

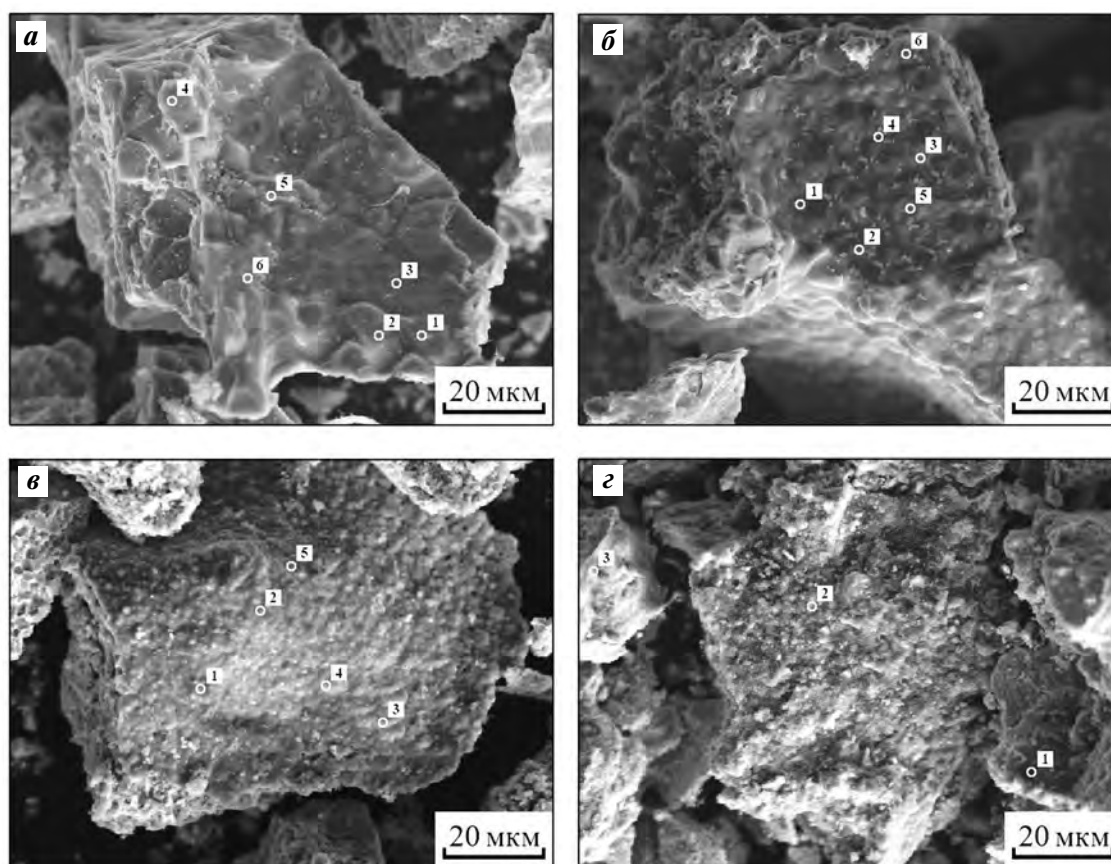


Рис. 6. Результаты точечного элементного анализа продуктов синтеза с различным содержанием порошка ПР-Н77Х15С3Р2 в реакционных смесях, об.%.: 20 (а), 30 (б), 40 (в) и 50 (г)

транскристаллитно по крупным карбидам, либо по скоплениям мелких карбидов.

Согласно полученным результатам (табл. 3) карбид титана в композите с 20 об.% связки содержит менее 0,1 мас.% железа и кремния и 0,71 мас.% никеля. Это согласуется с данными [12] о незначительной растворимости этих элементов в решетке TiC. Содержание кислорода также невелико (около 1 мас.%) и не может заметно повлиять на уменьшение параметра решетки TiC, отмеченное выше (см. табл. 2). Более существенно на этот показатель может влиять хром, содержащийся в карбиде титана в количестве 2,5 мас.% (см. табл. 3).

Известно [28, 29], что при синтезе в порошковых смесях Ti + Cr + C хром хорошо растворяется в решетке карбида титана, замещая атомы Ti. Так как размер атомов хрома меньше, чем титана, это замещение приводит к снижению параметра решетки. При содержании 10 мас.% Cr параметр решетки карбида титана равен 0,4309 нм [28], что близко к значениям, определенным нами в СВС-композитах (см. табл. 1). Однако, так

как полученное нами содержание Cr в карбидных включениях значительно меньше ($2,54 \pm 0,53$ %), то считать замещение титана хромом основной причиной уменьшения параметра решетки карбида титана в СВС-композитах TiC + Me нет оснований. В работе [28] отмечается, что это может быть только одной из причин, а другой достоверно установленной является дефицит углерода. Из результатов анализа элементного состава гранул порошка TiC + 20 об.% Н77Х15С3Р2 (см. табл. 3) следует, что карбид имеет дефицит углерода ($C : Ti = 0,21$ вместо 0,25 у карбида эквиатомного состава). Это подтверждает наше предположение о том, что именно нестехиометричность карбида титана является основной причиной уменьшения параметра решетки (см. табл. 2).

Выводы

1. Методом СВС в режиме послойного горения из порошковых смесей титана, углерода (сажи) и NiCrBSi-сплава ПР-Н77Х15С3Р2 синтезированы

металломатричные композиты с содержанием связки из NiCrBSi-сплава до 50 об. %.

2. Установлено, что размер включений карбида титана в структуре композита уменьшается от 7,3 мкм (при содержании 20 % связки) до 1,2 мкм (50 % связки) при одновременном снижении максимальной температуры на фронте реакции.

3. Согласно результатам элементного анализа EDX-методом основной причиной уменьшения параметра решетки карбида титана является дефицит углерода по сравнению с его концентрацией в карбиде эквивалентного состава.

Работа выполнена в рамках Программы фундаментальных научных исследований государственных академий наук на 2013–2020 годы при финансовой поддержке РФФИ (гранты № 16-08-00493 а и № 16-48-700381).

Авторы благодарят ведущего технолога ИФПМ СО РАН В.П. Кривопалова за помощь при синтезе порошков.

Литература

- González R., Cadenas M., Fernández R., Cortizo J.L., Rodríguez E. Wear behaviour of flame sprayed NiCrBSi coating remelted by flame or by laser // *Wear*. 2007. Vol. 262. P. 301–307.
- Navas C., Colaço R., de Damborenea J., Vilar R. Abrasive wear behaviour of laser clad and flame sprayed-melted NiCrBSi coatings // *Surf. Coat. Technol.* 2006. Vol. 200. P. 6854–6862.
- Xuan H.-F., Wang Q.-Y., Bai Sh.-L., Liu Z.-D., Sun H.-G., Yan P.-Ch. A study on microstructure and flame erosion mechanism of a graded Ni—Cr—B—Si coating prepared by laser cladding // *Surf. Coat. Technol.* 2014. Vol. 244. P. 203–209.
- Zhang X.C., Xu B.S., Xuan F.Z., Wang Z.D., Tu S.T. Failure mode and fatigue mechanism of laser-remelted plasma-sprayed Ni alloy coatings in rolling contact // *Surf. Coat. Technol.* 2011. Vol. 205. P. 3119–3127.
- Gurumoorthy K., Kamaraj M., Prasad Rao K., Sambasiva Rao A., Venugopal S. Microstructural aspects of plasma transferred arc surfaced Ni-based hardfacing alloy // *Mater. Sci. Eng. A*. 2007. Vol. 456. P. 11–19.
- Houdková Š., Smazalová E., Vostřák M., Schubert J. Properties of NiCrBSi coating, as sprayed and remelted by different technologies // *Surf. Coat. Technol.* 2014. Vol. 253. P. 14–26.
- Katsich C., Badisch E. Effect of carbide degradation in a Ni-based hardfacing under abrasive and combined impact/abrasive conditions // *Surf. Coat. Technol.* 2011. Vol. 206. P. 1062–1068.
- Shengfeng Zh., Xiaoqin D. Laser induction hybrid rapid cladding of WC particles reinforced NiCrBSi composite coatings // *Appl. Surf. Sci.* 2010. Vol. 256. P. 4708–4714.
- Tobar M.J., Alvares C., Amado J.V., Rodrigues G., Yanez A. Morphology and characterization of laser clad composite NiCrBSi—WC coatings on stainless steel // *Surf. Coat. Technol.* 2006. Vol. 200. P. 6313–6317.
- Chao M.-J., Wang W.-L., Liang E.-J., Ouyang D. Microstructure and wear resistance of TaC reinforced Ni-based coating by laser cladding // *Surf. Coat. Technol.* 2008. Vol. 202. P. 1918–1922.
- Nurminen J., Nakki J., Vuoristo P. Microstructure and properties of hard and wear resistant MMC coatings deposited by laser cladding // *Int. J. Refract. Metals & Hard Mater.* 2009. Vol. 27. P. 472–478.
- Kunaprisov S.C., Левинский Ю.В., Петров А.П. Карбид титана. Получение, свойства, применение. М.: Металлургия, 1987.
- Sun R.L., Lei Y.W., Niu W. Laser clad TiC reinforced NiCrBSi composite coatings on Ti—6Al—4V alloy using a CW CO₂ laser // *Surf. Coat. Technol.* 2009. Vol. 203. P. 1395–1399.
- Lei Y., Sun R., Tang Y., Niu W. Numerical simulation of temperature distribution and TiC growth kinetics for high power laser clad TiC/NiCrBSiC composite coatings // *Opt. Laser Technol.* 2012. Vol. 44. P. 1141–1147.
- Макаров А.В., Соболева Н.Н., Малыгина И.Ю., Осинцева А.Л. Формирование композиционного покрытия с повышенной абразивной износостойкостью методом газопорошковой лазерной наплавки // *Упрочняющие технологии и покрытия*. 2013. No. 11. С. 38–44.
- Cai B., Tan Y.-F., He L., Tan H., Gao L. Tribological properties of TiC particles reinforced Ni-based alloy composite coatings // *Trans. Nonferr. Met. Soc. China*. 2013. Vol. 23. No. 6. P. 1681–1688.
- Калита В.И., Комлев Д.И. Плазменные покрытия с нанокристаллической и аморфной структурой. М.: Изд. дом «Библиотека», 2008.
- Борисов Ю.С., Борисова А.Л., Адеева Л.И., Туник А.Ю., Бурлаченко А.Н., Рупчев В.Л. Получение порошков для газотермических покрытий методами механического легирования и механохимического синтеза // *Сварочное пр-во*. 2010. No. 12. С. 18–22.
- Ситников А.А., Яковлев В.И., Сейдуров М.Н., Тамаркин М.Е., Собачкин А.В., Степанова Н.В., Резанов И.Ю. Структура и свойства наплавленных покрытий из порошков механоактивированных СВС-компози- тов // *Обраб. металлов*. 2011. No. 3. С. 51–54.
- Vitaz P., Iluschenko A., Belyaev A., Talako T. Investigation of properties of composite SHS powders on the base

- of chromium and titanium carbides // Proc. EUROPM 2005 Congress (Prague, Czech Republic, 2—5 Oct. 2005). 2005. Vol. 2. P. 91—94.
21. Чесноков А.Е. Влияние высокоэнергетических воздействий на микроструктуру СВС металлокерамических порошков и газотермических покрытий «карбид титана — нихром»: Автореф. дис. ... канд. техн. наук. Красноярск: СибФУ, 2016.
 22. Зуев Л.В., Гусев А.И. Влияние нестехиометрии и упорядочения на период базисной структуры кубического карбида титана // Физика твердого тела. 1999. Т. 41. No. 4. С. 1134—1141.
 23. Современные инструментальные материалы на основе тугоплавких соединений: Сб. трудов ВНИИТС. М.: Металлургия, 1985.
 24. Акопян А.Г., Долуханян С.К., Боровинская И.П. Взаимодействие титана, бора и углерода в режиме горения // Физика горения и взрыва. 1978. No. 3. С. 70—73.
 25. Рогачев А.С., Мукасян А.С. Горение для синтеза материалов: введение в структурную макрокинетику. М.: Физматлит, 2012.
 26. Прибытков Г.А., Криницын М.Г., Коржова В.В. Исследование продуктов СВ-синтеза в порошковых смесях титана и углерода, содержащих избыток титана // Перспект. материалы. 2016. No. 5. С. 59—68.
 27. Прибытков Г.А., Коржова В.В., Барановский А.В., Криницын М.Г. Фазовый состав и структура композиционных порошков карбида титана со связкой из стали Р6М5, полученных методом СВС // Изв. вузов. Порошк. металлургия и функц. покрытия. 2017. No. 2. С. 64—71.
 28. 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 // J. Alloys and Compnd. 2008. Vol. 465. P. 127—131.
 29. Zhang W.N., Wang H.Y., Yin S.Q., Jiang Q.C. Effect of Ti/C ratio on the SHS reaction of Cr—Ti—C system // Mater. Lett. 2007. Vol. 61. P. 3075—3078.
 30. Мержанов А.Г., Боровинская И.П. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез тугоплавких соединений // Докл. АН СССР. 1972. Т. 204. No. 2. С. 366—369.
 - NiCrBSi coatings. *Surf. Coat. Technol.* 2006. Vol. 200. P. 6854—6862.
 3. Xuan H.-F., Wang Q.-Y., Bai Sh.-L., Liu Z.-D., Sun H.-G., Yan P.-Ch. A study on microstructure and flame erosion mechanism of a graded Ni—Cr—B—Si coating prepared by laser cladding. *Surf. Coat. Technol.* 2014. Vol. 244. P. 203—209.
 4. Zhang X.C., Xu B.S., Xuan F.Z., Wang Z.D., Tu S.T. Failure mode and fatigue mechanism of laser-remelted plasma-sprayed Ni alloy coatings in rolling contact. *Surf. Coat. Technol.* 2011. Vol. 205. P. 3119—3127.
 5. Gurumoorthy K., Kamaraj M., Prasad Rao K., Sambasiva Rao A., Venugopal S. Microstructural aspects of plasma transferred arc surfaced Ni-based hardfacing alloy. *Mater. Sci. Eng. A.* 2007. Vol. 456. P. 11—19.
 6. Houdková Š., Smazalová E., Vostřák M., Schubert J. Properties of NiCrBSi coating, as sprayed and remelted by different technologies. *Surf. Coat. Technol.* 2014. Vol. 253. P. 14—26.
 7. Katsich C., Badisch E. Effect of carbide degradation in a Ni-based hardfacing under abrasive and combined impact/abrasive conditions. *Surf. Coat. Technol.* 2011. Vol. 206. P. 1062—1068.
 8. Shengfeng Zh., Xiaoqin D. Laser induction hybrid rapid cladding of WC particles reinforced NiCrBSi composite coatings. *Appl. Surf. Sci.* 2010. Vol. 256. P. 4708—4714.
 9. Tobar M.J., Alvares C., Amado J.V., Rodrigues G., Yanez A. Morphology and characterization of laser clad composite NiCrBSi—WC coatings on stainless steel. *Surf. Coat. Technol.* 2006. Vol. 200. P. 6313—6317.
 10. Chao M.-J., Wang W.-L., Liang E.-J., Ouyang D. Microstructure and wear resistance of TaC reinforced Ni-based coating by laser cladding. *Surf. Coat. Technol.* 2008. Vol. 202. P. 1918—1922.
 11. Nurminen J., Nakki J., Vuoristo P. Microstructure and properties of hard and wear resistant MMC coatings deposited by laser cladding. *Int. J. Refract. Metals & Hard Mater.* 2009. Vol. 27. P. 472—478.
 12. Kiparisov S.S., Levinskii Yu.V., Petrov A.P. Karbid titana. Poluchenie, svoistva, primeneniye [Titanium carbide. Production, properties, applications]. Moscow: Metallurgiya, 1987.
 13. Sun R.L., Lei Y.W., Niu W. Laser clad TiC reinforced NiCrBSi composite coatings on Ti—6Al—4V alloy using a CW CO₂ laser. *Surf. Coat. Technol.* 2009. Vol. 203. P. 1395—1399.
 14. Lei Y., Sun R., Tang Y., Niu W. Numerical simulation of temperature distribution and TiC growth kinetics for high power laser clad TiC/NiCrBSiC composite coatings. *Opt. Laser Technol.* 2012. Vol. 44. P. 1141—1147.
 15. Makarov A.V., Soboleva N.N., Malygina I.Yu., Osintseva A.L.

References

1. González R., Cadenas M., Fernández R., Cortizo J.L., Rodríguez E. Wear behaviour of flame sprayed NiCrBSi coating remelted by flame or by laser. *Wear.* 2007. Vol. 262. P. 301—307.
2. Navas C., Colaço R., de Damborenea J., Vilar R. Abrasive wear behaviour of laser clad and flame sprayed-melted

- Formirovanie kompozitsionnogo pokrytiya s povyshennoi abrazivnoi iznosostoikost'yu metodom gazoporoshkovoi lazernoi naplavki [Formation of a composite coating with increased abrasive wear resistance by the gas-powder laser surfacing method]. *Uprochnyayushchie tekhnologii i pokrytiya*. 2013. No. 11. P. 38–44.
16. Cai B., Tan Y.-F., He L., Tan H., Gao L. Tribological properties of TiC particles reinforced Ni-based alloy composite coatings. *Trans. Nonferr. Met. Soc. China*. 2013. Vol. 23. No. 6. P. 1681–1688.
 17. Kalita V.I., Komlev D.I. Plazmennye pokrytiya s nanokristallicheskoj i amorfnoy strukturoj [Plasma coatings with a nanocrystalline and amorphous structure]. Moscow: Izdatel'skii Dom «Biblioteka», 2008.
 18. Borisov Yu.S., Borisova A.L., Adeeva L.I., Tunik A.Yu., Burlachenko A.N., Rupchev V.L. Poluchenie poroshkov dlya gazotermicheskikh pokrytii metodami mekhanicheskogo legirovaniya i mekhanokhimicheskogo sinteza [Production of powders for gas-thermal coatings by mechanical alloying and mechanochemical synthesis]. *Svarochnoe proizvodstvo*. 2010. No. 12. P. 18–22.
 19. Sitnikov A.A., Yakovlev V.I., Seidurov M.N., Tatarkin M.E., Sobachkin A.V., Stepanova N.V., Rezanov I.Yu. Struktura i svoystva naplavlennykh pokrytii iz poroshkov mekhanooaktivirovannykh SVS-kompozitov [Structure and properties of deposited coatings from powders of mechanically activated SHS-composites]. *Obrabotka metallov*. 2011. No. 3. P. 51–54.
 20. Vitaz P., Iluschenko A., Belyaev A., Talako T. Investigation of properties of composite SHS powders on the base of chromium and titanium carbides. *Proc. EUROM 2005 Congress* (Prague, Czech Republic, 2–5 Oct. 2005). 2005. Vol. 2. P. 91–94.
 21. Chesnokov A.E. Vliyanie vysokoenergeticheskikh vozddeistvii na mikrostrukturu SVS metallokeramicheskikh poroshkov i gazotermicheskikh pokrytii «karbid titana — nikhrom» [Influence of high-energy impact on the microstructure of SHS of cermet powders and gas-thermal coatings «titanium carbide-nichrome»]: Abstr. Dis. PhD. Krasnoyarsk: Siberian federal university, 2016.
 22. Zuev L.V., Gusev A.I. Vliyanie nestekhiometrii i uporyadocheniya na period bazisnoi struktury kubicheskogo karbida titana [Influence of nonstoichiometry and ordering on the period of the basic structure of cubic titanium carbide]. *Fizika tverdogo tela*. 1999. Vol. 41. No. 4. P. 1134–1141.
 23. Sovremennye instrumental'nye materialy na osnove tugoplavkikh soedinenii [Modern instrumental materials based on refractory compounds]. Moscow: Metallurgiya, 1985.
 24. Akopyan A.G., Dolukhanyan S.K., Borovinskaya I.P. Vzaimodeistvie titana, bora i ugleroda v rezhime gorenija [Interaction of titanium, boron and carbon in the combustion condition]. *Fizika gorenija i vzryva*. 1978. No. 3. P. 70–73.
 25. Rogachev A.S., Mukas'yan A.S. Gorenje dlya sinteza materialov: vvedenie v strukturnuyu makrokinetiku [Combustion for the synthesis of materials: an introduction to structural macrokinetics]. Moscow: Fizmatlit, 2012.
 26. Pribytkov G.A., Krinitsyn M.G., Korzhova V.V. Issledovanie produktov SV-sintez v poroshkovykh smesyakh titana i ugleroda, soderzhashchikh izbytok titana [Investigation of products of SH-synthesis in powder mixtures of titanium and carbon containing with a titanium excess]. *Perspektivnye materialy*. 2016. No. 5. P. 59–68.
 27. Pribytkov G.A., Korzhova V.V., Baranovskii A.V., Krinitsyn M.G. Fazovyy sostav i struktura kompozitsionnykh poroshkov karbida titana so svyazkoj iz stali R6M5, poluchennykh metodom SVS [Phase composition and structure of SHS-composite powders «titanium carbide — R6M5 steel binder»]. *Izv. vuzov. Poroshk. metallurgiya i funkts. pokrytiya*. 2017. No. 2. P. 64–71.
 28. 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. *J. Alloys and Compd.* 2008. Vol. 465. P. 127–131.
 29. Zhang W.N., Wang H.Y., Yin S.Q., Jiang Q.C. Effect of Ti/C ratio on the SHS reaction of Cr—Ti—C system. *Mater. Lett.* 2007. Vol. 61. P. 3075–3078.
 30. Merzhanov A.G., Borovinskaya I.P. Samorasprostranyayushchiysya vysokotemperaturnyi sintez tugoplavkikh soedinenii [Self-propagating high temperature synthesis of refractory compounds]. *Doklady AN SSSR*. 1972. Vol. 204. No. 2. P. 366–369.