

7. Волков Ю.П. Технолог-доменщик. М.: Металлургия, 1989.
8. Пузанов В.П., Кобелев В.А. Структурообразования из мелких материалов с участием жидких фаз. Екатеринбург: УрО РАН, 2001.
9. Кокорин В.Н. // Матер. Междунар. науч.-техн. конф. «Экономика, экология и общество России в 21 столетии» (Санкт-Петербург, 15–16 июля 2003 г.). СПб: СПб ПГУ, 2003. С. 273.
10. Цеменко В.Н., Кокорин В.Н. // Вестн. УлГТУ. 2004. № 4. С. 11.
11. Кокорин В.Н., Булыжев Е.М. // Матер. II Междунар. науч.-техн. конф. «Современные проблемы математики и естествознания» (Н. Новгород, 13 окт. 2002 г.). Н. Новгород: НГТГУ, 2002. С. 15.
12. Булыжев Е.М., Кокорин В.Н., Ромашкин В.Г. Совершенствование технологического комплекса утилизации отходов доломитного производства и железосодержащих отходов: Отчет по НИР. Ульяновск: ЗАО «Волга-Экопром», 1999.
13. Равич Б.М. Брикетирование в цветной и черной металлургии. М.: Металлургия, 1975.
14. Булыжев Е.М., Григорьев А.А. Прокатка листового металла. Технологическое обеспечение процесса прокатки. Новое поколение высокоеффективных систем: Учеб. пос. Ульяновск: УлГТУ, 2009.

УДК 621.791.76 : 621.7.044.2

ЗАКОНОМЕРНОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ ТВЕРДЫХ СПЛАВОВ ИЗ СМЕСЕЙ ПОРОШКОВ КАРБИДА ХРОМА С ТИТАНОМ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ЭНЕРГИИ ВЗРЫВА

© 2012 г. А.В. Крохалев, В.О. Харламов, С.В. Кузьмин, В.И. Лысак

Волгоградский государственный технический университет (ВолгГТУ)

А.В. Крохалев – канд. техн. наук, доцент кафедры технологии материалов ВолгГТУ (400131, г. Волгоград, пр. Ленина, 28). E-mail: kroch@vstu.ru.

В.О. Харламов – аспирант кафедры оборудования и технологии сварочного производства ВолгГТУ. E-mail: harlamov_vo@mail.ru.

С.В. Кузьмин – докт. техн. наук, профессор кафедры оборудования и технологии сварочного производства ВолгГТУ. Тел.: (8442) 23-06-42. E-mail: weld@vstu.ru.

В.И. Лысак – докт. техн. наук, чл.-кор. РАН, проректор по научной работе ВолгГТУ, проф., зав. кафедрой оборудования и технологии сварочного производства. Тел.: (8442) 23-02-68. E-mail: lysak@vstu.ru.

Исследован процесс прессования взрывом порошковых смесей карбида хрома (Cr_3C_2) и титана. Методами рентгеновского энергодисперсионного микроанализа изучен фазовый состав полученных сплавов. Установлено, что химический состав компонентов сплава не претерпевает изменений и перераспределения элементов между фазами не происходит. Выявлено влияние режимов взрывного нагружения на пористость и твердость порошковых материалов. Показано, что при взрывном прессовании смесей порошков тугоплавких карбидов с металлами возможно формирование консолидированных твердых сплавов на стадии прессования. С использованием методов электронной микроскопии исследованы особенности формирования поверхностей раздела между компонентами материала при ударно-волновой обработке. Установлено, что для образования прочных межфазных поверхностей необходимо, чтобы температура разогрева порошка при ударно-волновом сжатии превышала $(0,35 \pm 0,4)T_m$, где T_m – температура плавления основного карбида сплава.

Ключевые слова: карбид хрома, титан, твердый сплав, взрывное прессование порошков, консолидация порошкового материала, межфазные поверхности, пористость, твердость.

The process of explosive compacting of chrome carbide (Cr_3C_2) and titanium powder mixtures has been investigated. The phase composition of produced alloys was investigated by X-ray energy-dispersive microanalysis. It is established that the chemical composition of the alloy components undergo no changes and no redistribution of elements between phases takes place. The effect of explosive loading modes on porosity and hardness of powdered materials is found. During explosive compacting of high-melting carbide powder mixtures with metals, the formation of consolidated hard alloy metals is shown to be possible at the compacting stage. Using the electron microscopy, the formation features of interface regions between material components are investigated during shock-wave processing. It is established that powder heating-up temperature during shock-wave compaction shall exceed $(0,35 \pm 0,4)T_m$, where T_m is the melting temperature of the basic alloy carbide, for formation of strong phase-to-phase surfaces.

Key words: chromium carbide, titanium, hard alloy metal, explosive compacting of powders, powdered material consolidation, phase-to-phase surfaces, porosity, hardness.

В настоящее время твердые сплавы изготавливают путем прессования исходных смесей порошков тугоплавких карбидов с металлами и спекания, что накладывает определенные ограничения на состав материалов, связанные, прежде всего, с химической совместимостью компонентов сплавов, и не позволяет принципиально повысить их эксплу-

атационные свойства. Решение этих проблем может быть найдено путем использования при компактировании порошковых смесей карбидов с металлами энергии взрыва. Взрывная обработка порошков дает возможность одновременно достигать как давлений, достаточных для уплотнения порошков до практически беспористого состояния, так и

температур, требуемых для консолидации (сварки) структурных компонентов порошкового материала в единое целое, а кратковременность воздействия высоких давлений и температур предотвращает возможность вторичного химического взаимодействия между компонентами сплавов и роста зерна в их структуре [1, 2].

Целью настоящей работы явилось выявление основных закономерностей взрывного прессования смесей порошков тугоплавкого карбida хрома с титаном, обеспечивающего получение твердых сплавов без последующего спекания.

Карбид хрома Cr_3C_2 был выбран в качестве основы сплавов как наиболее перспективный карбид для работы в окислительной среде при температурах 300–400 °C [3], что соответствует условиям, обычно реализуемым при эксплуатации узлов трения насосов, применяющихся в настоящее время на АЭС для перекачки перегретого дистиллята, а титан – в качестве металлической связки вследствие его низкой акустической жесткости, обеспечивающей хорошую уплотняемость порошковой смеси при взрывной обработке [2]. Содержание связки в порошковых смесях принимали равным 14, 22, 31 и 40 мас.%, что соответствовало 20, 30, 40 и 50 об.-%.

Исходную порошковую смесь располагали на поверхности монолитной металлической подложки и нагружали путем подрыва накладного заряда взрывчатого вещества (ВВ) через промежуточную прокладку, отделяющую продукты детонации от порошка (рис. 1).

Процесс прессования с использованием подобной схемы сопровождается распространением по

порошковой смеси падающей ударной волны и ее отражением от поверхности монолитной подложки и промежуточной прокладки. При этом рост температуры порошкового материала происходит в основном в падающей волне, движущейся по невозмущенному порошку, а максимальное давление его сжатия достигается в отраженных ударных волнах, что является оптимальным с точки зрения сварки давлением.

Расчет численных значений максимального давления ударно-волнового сжатия производили методом (P , u)-диаграмм, основанном на поэтапном определении характеристик падающих и отраженных волн путем анализа пересечений ударных адабат прокладки, порошка, основания и продуктов детонации в координатах «давление – массовая скорость» [4, 5], с применением специально разработанной программы [6]. Температуру разогрева порошка вычисляли исходя из найденного по значениям массовой скорости частиц порошка приращения его внутренней энергии за фронтом падающей ударной волны.

Как показали металлографические исследования образцов, выполненные с использованием оптического микроскопа «Carl Zeiss Axiovert» и просвечивающего электронного микроскопа «Tesla BS 540», после ударно-волновой обработки структуре полученного порошкового материала четко просматриваются образующие непрерывный скелет частицы карбидной фазы, между которыми располагаются металлическая связка и отдельные поры (рис. 2).

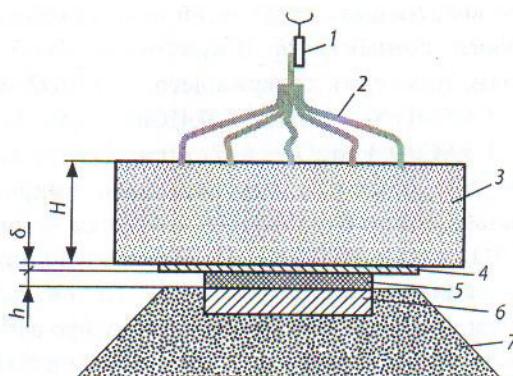


Рис. 1. Схема нагружения

1 – электродетонатор; 2 – детонирующий шнур; 3 – заряд ВВ;
4 – промежуточная прокладка; 5 – порошок;
6 – стальное основание; 7 – песчаная подушка
 H – высота заряда ВВ; h – толщина порошковой смеси;
 δ – толщина промежуточной прокладки

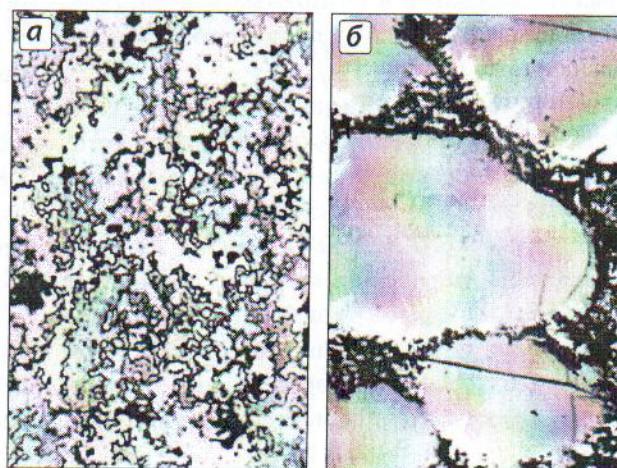


Рис. 2. Структура твердых сплавов
после ударно-волновой обработки

а – увеличение 200 \times (оптическая микроскопия);
б – 5000 \times (угллеродная реплика, ПЭМ)

Исследования, проведенные с помощью растрового электронного микроскопа «Quanta 3DFEG», показали, что фазовый состав полученных твердых сплавов после взрывного нагружения соответствует исходному составу порошковой смеси и перераспределения элементов между фазами в заметных объемах не происходит (рис. 3). Это подтверждает сделанное ранее предположение о том, что подобные процессы за столь короткое время, в течение которого длится ударно-волновая обработка порошкового материала, протекать не успевают.

Из анализа зависимости пористости (Π) твердых сплавов от максимального давления (P) ударно-волнового сжатия (рис. 4, а) следует, что с повышением интенсивности нагружения величина Π монотонно уменьшается, причем тем существеннее, чем больше содержание металлической связки в исходной смеси порошков.

В отличие от пористости зависимость твердости (HV) полученных взрывом материалов от максимального давления сжатия имеет более сложный характер. На каждой из представленных на рис. 4, б кривых хорошо различим участок, на котором имеет место резкий скачок твердости. Как видно из рис. 5, этот скачок происходит почти при неизменной пористости и свидетельствует о формировании прочного соединения между составляющими исходной порошковой смеси. Данный вывод подтверждается изменением характера излома образцов при переходе через указанный участок с межкристаллитного на транскристаллитный (рис. 6). В первом случае разрушение происходит в основном по поверхностям

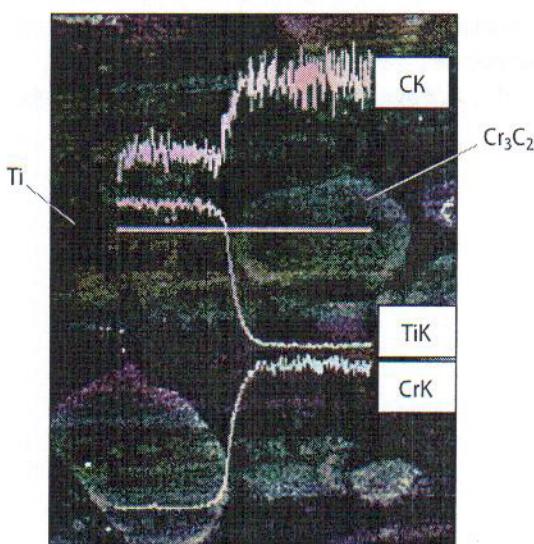


Рис. 3. Распределение элементов вдоль линии сканирования (РЭМ, 10 000 \times)

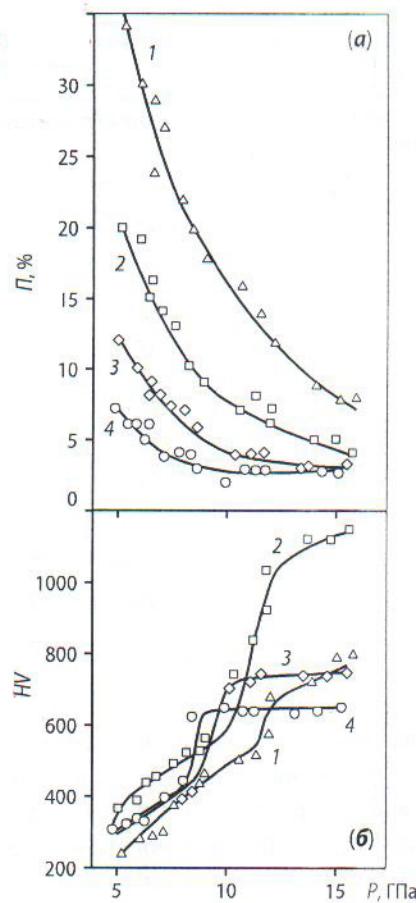


Рис. 4. Зависимость остаточной пористости (а) и твердости (б) твердых сплавов с различным количеством титановой связки от давления Ti, об. %: 1 – 20, 2 – 30, 3 – 40, 4 – 50

раздела между частицами спрессованного материала и на изломах хорошо различима исходная форма частиц карбида хрома (рис. 7, а). На крупных карбидных частицах иногда можно наблюдать трещины (см. рис. 7, б).

При образовании в порошковых сплавах прочных межфазных поверхностей эффективность консолидирующего действия металлической связки принципиально возрастает: при разрушении магистральная трещина чаще всего проходит через структурные компоненты порошковой композиции, как сквозь единое целое (рис. 8, а). В случае разрушения вдоль межфазных поверхностей трещина локализуется преимущественно в титане, следы которого можно наблюдать на поверхности карбидных частиц (рис. 8, б). Прочно соединенная с поверхностью карбида металлическая связка оказывает сдерживающее воздействие на поверхностные слои карбидных частиц и предотвращает их микрорастескивание при разрушении.

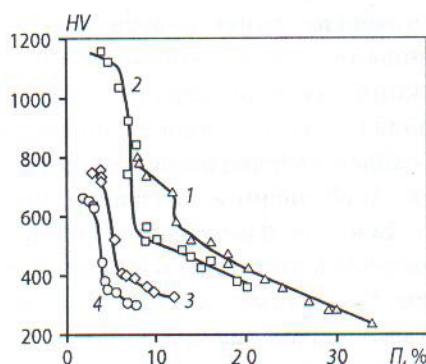


Рис. 5. Связь между твердостью и пористостью твердых сплавов

Ti, об.-%: 1 – 20, 2 – 30, 3 – 40, 4 – 5

Экспериментально установлено, что диапазон давлений, при которых происходит формирование прочных межфазных поверхностей, для материалов с разным количеством металлической связки различен. При этом, согласно расчетам [4, 5], максимальное давление при взрывной обработке для порошковых смесей одного и того же состава практически линейно связано с температурой их разогрева в падающей ударной волне (рис. 9). Это позволяет использовать наряду с давлением значение данной температуры в качестве параметра нагружения. В этом случае оказывается, что условия консолидации всех исследованных нами мате-

риалов одинаковы и соответствуют одному и тому же диапазону температуры разогрева порошка: $t = 500 \div 600^\circ\text{C}$, или $(0,35 \div 0,4)T_{\text{пл}}$, где $T_{\text{пл}} = 2103\text{ K}$ – термодинамическая температура плавления карбида хрома Cr_3C_2 (рис. 10).

Установленные температурные границы областей режимов сварки частиц порошка друг с другом на стадии уплотнения находятся в хорошем соответствии с известными положениями сварки давлением [7], согласно которым образование прочного соединения между металлической и керамической фазами начинается в местах выхода дислокаций в керамической фазе на поверхность ее раздела с металлом за счет пластической деформации, вследствие чего необходимым условием сварки является разогрев керамической фазы (в нашем случае карбида хрома) до пластичного состояния, переход в которое обычно происходит в диапазоне температур $(0,35 \div 0,4)T_{\text{пл}}$.

В пользу применения изложенных представлений свидетельствуют результаты изучения фольги, полученной с использованием фокусированного ионного пучка в двулучевой системе «FIB/SEM Quanta 3DFEG», на просвечивающем электронном микроскопе «Tecnai G2 20F». Эти исследования подтвердили, что на границе карбидных частиц с металлической связкой в случае формирования прочного соединения между ними действительно можно наблюдать дислокации в карбидной фазе и их выход на межфазную поверхность (рис. 11).

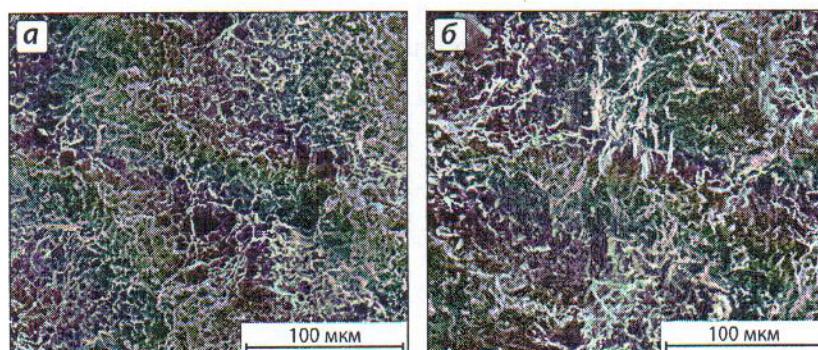


Рис. 6. Вид изломов сплавов системы $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-Ti}$ РЭМ, 1000 \times

а – межкристаллитный
б – транскристаллитный

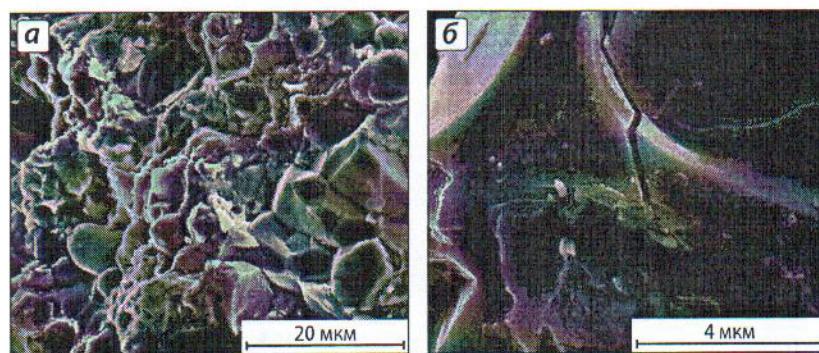
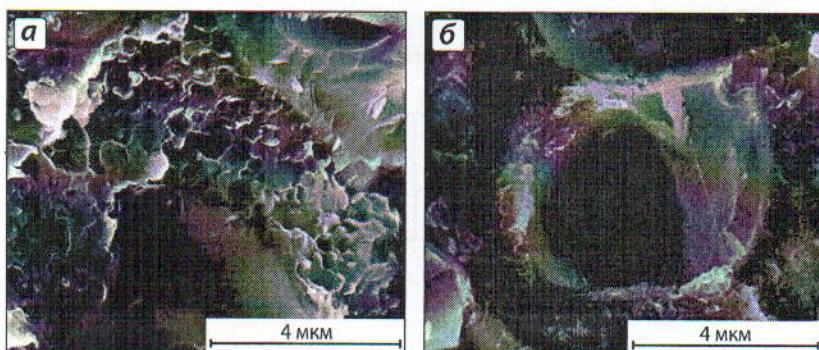


Рис. 7. Вид карбидных частиц на поверхности межкристаллитных изломов в сплавах системы $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-Ti}$ (РЭМ)



ВЫВОДЫ

1. Показано, что при взрывном прессовании смесей порошков тугоплавких карбидов с металлами возможно формирование консолидированных твердых сплавов на стадии прессования. При этом химический состав компонентов сплава изменений не претерпевает и перераспределения элементов между фазами не наблюдается.

2. Установлено, что формирование прочных поверхностей раздела между составляющими порошкового материала происходит в том случае, когда температура разогрева порошка при ударно-волновом сжатии превышает $(0,35 \div 0,4) T_{пл}$, где $T_{пл}$ – температура плавления основного карбида сплава.

3. На примере сплавов системы Cr₃C₂-Ti показано, что предложенный подход позволяет без спекания получать практически беспористые материа-

лы, твердость которых при оптимальном содержании связки, равном 30 об.%, превышает 1200 HV, что существенно выше максимальных значений твердости, реализуемых на материалах на основе карбида хрома с помощью традиционных технологий.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки РФ (государственный контракт № 02.740.11.0809).

ЛИТЕРАТУРА

1. *Pruemmer R. A., Balakrishna Bhat T., Siva Kumar K., Hokamoto K. Explosive compaction of powders and composites.* Enfield, NH: Sci. Publ., 2006.
2. Крохалев А. В., Харламов В. О., Кузьмин С. В., Лысак В. И. // Изв. ВолгГТУ. Сер. Сварка взрывом и свойства сварных соединений. 2010. № 5 (65). С. 117.
3. Wang D. Y., Weng K. W., Chang C. L., Ho W. Y. // Surf. Coat. Technol. 1999. Vol. 120. P. 622.

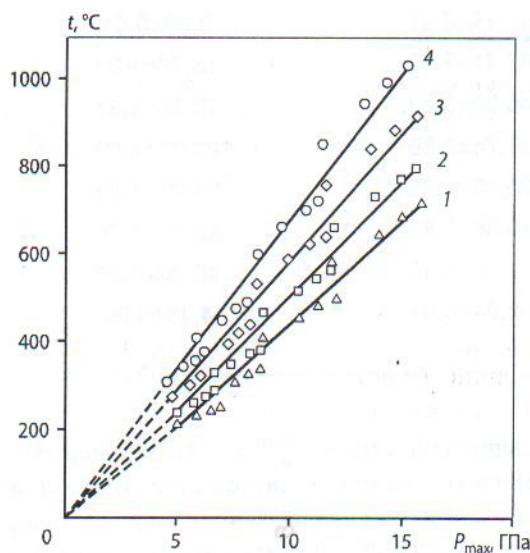


Рис. 9. Связь между физическими параметрами ударного сжатия

t – температура разогрева порошка при прессовании Ti, об.%; 1 – 20, 2 – 30, 3 – 40, 4 – 50

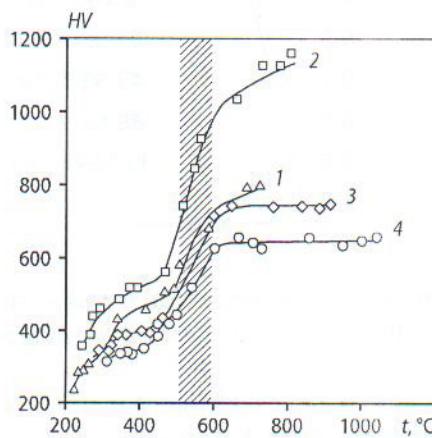


Рис. 10. Зависимость твердости сплавов от температуры разогрева при ударно-волновой обработке Ti, об.%; 1 – 20, 2 – 30, 3 – 40, 4 – 50



Рис. 11. Микроструктура зоны соединения карбидной и металлической фаз в твердых сплавах системы $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-Ti}$ (фольга, ПЭМ)

4. Крохалев А. В., Кузьмин С. В., Лысак В. И., Харламов В. О. // Тр. VII междунар. Рос.-Каз.-Яп. науч. конф. «Перспективные технологии, оборудование и аналитические системы для материаловедения и наноматериалов» (Волгоград, 3–4 июня 2009 г.). М: МГИУ, 2009. С. 425.
5. Крохалев А. В., Харламов В. О., Кузьмин С. В., Лысак В. И. // Изв. ВолгГТУ. Сер. Сварка взрывом и свойства сварных соединений. 2010. № 5 (65). С. 110.
6. Свид. о гос. регистрации программы для ЭВМ № 2010616142 (РФ). Программа для расчета параметров сжатия порошковых материалов при импульсном нагружении (взрывное компактирование) / А. В. Крохалев, В. О. Харламов, С. В. Кузьмин, В. И. Лысак. 2010.
7. Красулин Ю. Л., Назаров Г. З. Микросварка давлением. М.: Металлургия, 1976.