

УДК 669.018.25.017

УПЛОТНЕНИЕ СМЕСЕЙ ПОРОШКОВ КАРБИДА ХРОМА И МЕТАЛЛИЧЕСКОЙ СВЯЗКИ ПРИ ВЗРЫВНОМ ПРЕССОВАНИИ

А. В. Крохалёв¹, В. О. Харламов¹, С. В. Кузьмин¹, В. И. Лысак¹,
В. В. Пай²

¹Волгоградский государственный технический университет, 400005 Волгоград, weld@vstu.ru

²Институт гидродинамики им. М. А. Лаврентьева СО РАН, 630090 Новосибирск, pai@hydro.nsc.ru

Рассмотрены основные закономерности уплотнения взрывом порошковых смесей, содержащих в своем составе карбиды тугоплавких металлов и металлическую связку. Обнаружено влияние акустической жесткости металла связки на остаточную пористость образцов после взрывной обработки. Показано, что степень уплотнения смесей порошков карбидов с металлами при взрывном прессовании определяется возможностью выхода ударных волн в частицах металлической связки на их свободные от контактов с другими частицами поверхности и массовой скоростью, приобретаемой связкой на этих поверхностях за счет разгрузки.

Ключевые слова: прессование порошков взрывом, уплотнение порошковых смесей, тугоплавкие карбиды, металлическая связка.

DOI 10.15372/FGV20190417

ВВЕДЕНИЕ

Традиционно твердые сплавы получают путем прессования исходных смесей порошков карбидов тугоплавких металлов и металлической связки с последующим спеканием [1, 2]. Однако последнее десятилетие появились работы, в которых такие материалы получены путем взрывного прессования порошков [3–9]. Применение взрывного прессования позволяет в ряде случаев отказаться от спекания и существенно расширить список возможных сочетаний используемых при этом компонентов [7–9].

Необходимым условием получения твердых сплавов взрывным методом (как, впрочем, и любым другим) является уплотнение исходной порошковой смеси до плотности, близкой к плотности соответствующего монолитного материала. Многочисленные исследования взрывного прессования порошков [10–15] показывают, что за счет высокого уровня давления, реализуемого при ударно-волновом сжатии, на пути решения этой задачи принципиальных препятствий не существует. Однако при использовании порошковых смесей, содержащих в своем составе карбиды тугоплавких металлов и металлическую связку, достижение практиче-

ски беспористого состояния возможно далеко не всегда [9] и требует соблюдения некоторых условий, касающихся механизма их уплотнения в ударных волнах.

Целью данной работы было рассмотрение основных закономерностей взрывного уплотнения подобных порошковых смесей, выявление физического механизма, объясняющего эти закономерности и формирование на этой основе научно обоснованных принципов подбора состава порошковых смесей тугоплавких карбидов и металлической связки, позволяющих обеспечить реализацию принципиальной возможности взрывного прессования по достижении практически беспористого состояния прессовок без использования спекания.

МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ

Исследовались порошковые материалы триботехнического назначения, в которых в качестве карбидной составляющей использовался Cr_3C_2 , наиболее перспективный карбид для работы в условиях трения в окислительной среде при температурах $300 \div 400$ °С [16–18].

В качестве металлической связки были опробованы как традиционные никель и медь [19, 20], так и не использующийся обычно для этих целей титан. Порошки карбида хрома (ТУ 48-19-294-78), титана ПТС (ТУ 14-1-958-74), никеля ПНЭ-1

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект № 18-19-00518).

© Крохалёв А. В., Харламов В. О., Кузьмин С. В., Лысак В. И., Пай В. В., 2019.

Состав, насыпная плотность и исходная пористость порошковых смесей

Металл связки	Содержание связки, %		Насыпная плотность при свободной засыпке, г/см ³	Объемная доля пор в исходной порошковой смеси
	объемная доля	массовая доля		
Медь	30	37	2.15	0.71
Никель	30	36	2.71	0.63
Титан	20	14	2.16	0.65
	30	22	1.91	0.68
	40	31	1.64	0.72
	50	40	1.42	0.75

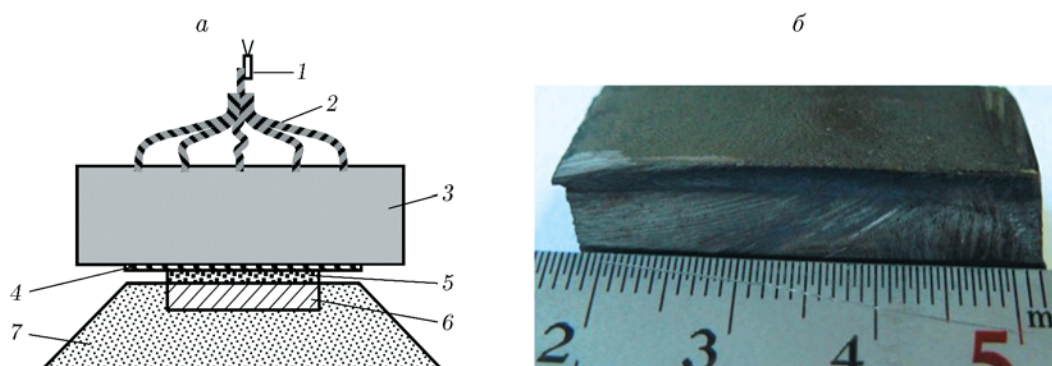


Рис. 1. Схема нагружения (а) и внешний вид полученных образцов (б):

1 — электродетонатор, 2 — детонирующий шнур, 3 — заряд ВВ, 4 — промежуточная прокладка, 5 — порошок, 6 — стальное основание, 7 — песчаная подушка

(ГОСТ 9722-97) и меди ПМА (ГОСТ 4960-75) применялись в состоянии поставки. Массовое содержание металлической связки в порошковой смеси подбиралось таким образом, чтобы обеспечить одинаковое объемное содержание карбидной фазы, равное 80, 70, 60 и 50 % (одинаковое объемное содержание связки, равное 20, 30, 40 и 50 % соответственно) (см. таблицу).

Взрывное прессование осуществлялось по схеме нагружения [7], предусматривающей размещение исходной смеси порошков на поверхности стального основания и ее нагружение плоской, нормально падающей детонационной волной через промежуточную прокладку, отделяющую продукты детонации от порошка (рис. 1).

Применялись аммиачно-селитренные взрывчатые вещества со скоростью детонации 2.9 ÷ 4.2 км/с [21]. Использование стальной подложки обеспечивало повышение давления прессования за счет отражения падающей

ударной волны в порошке от поверхности подложки. Физические параметры сжатия, реализуемые в опытах, рассчитывались методом (p, u) -диаграмм, основанным на поэтапном определении давления и массовой скорости в падающей и отраженных ударных волнах путем анализа пересечений ударных адиабат прокладки, порошка, основания и продуктов детонации [22]. При этом для построения адиабат металлических основания и промежуточной прокладки использовали акустическое приближение:

$$p = \rho_0 c_0 u,$$

где p , u — давление и массовая скорость вещества за фронтом ударной волны, ρ_0 , c_0 — плотность и скорость объемных звуковых волн для металлов прокладки или подложки при нормальных условиях.

Ударную адиабату порошковых смесей строили, исходя из допущения [23] о равенстве плотности ударно-сжатого порошка плотности

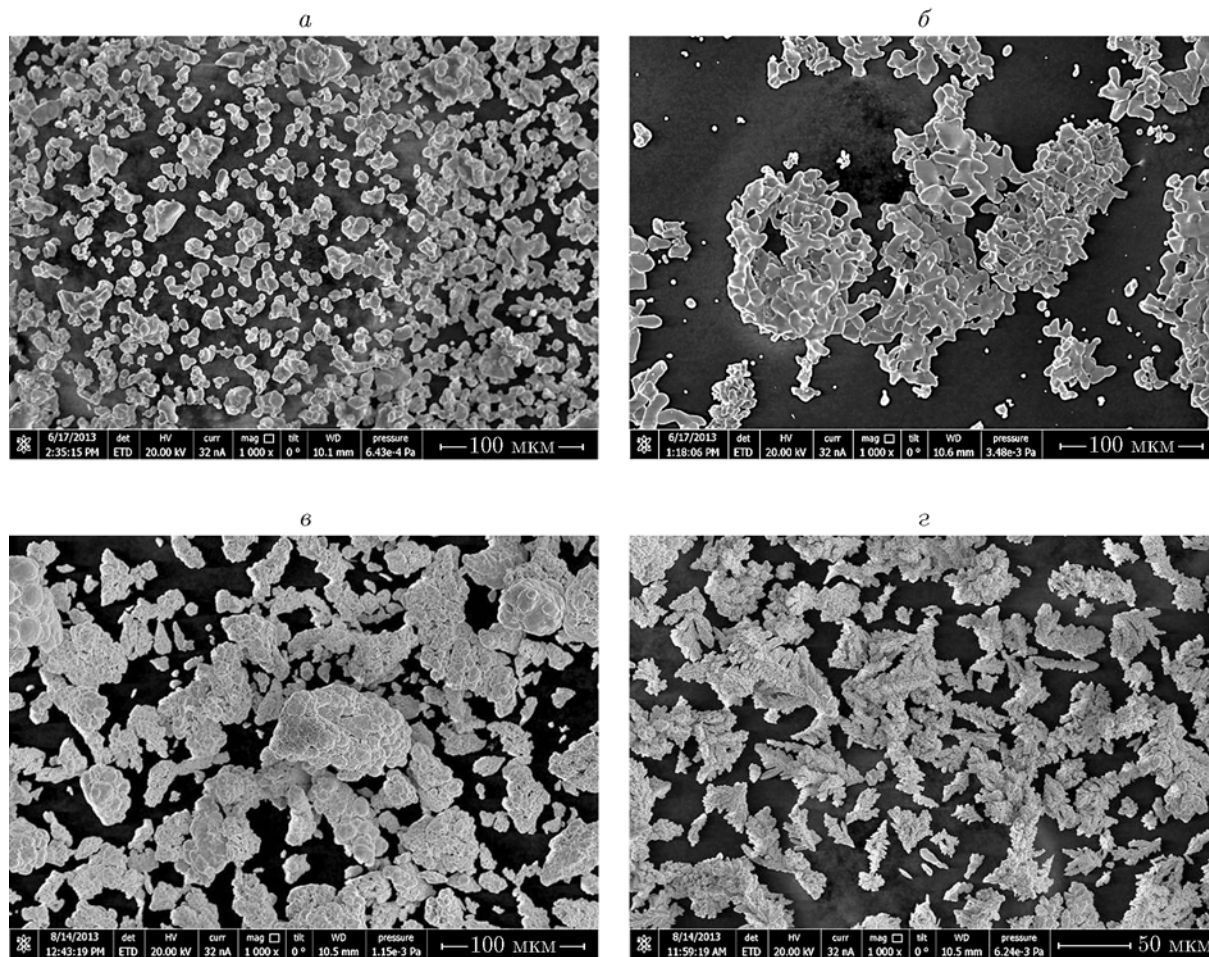


Рис. 2. Дисперсность и форма частиц используемых порошков:

a — Cr₃C₂, *б* — Ti, *в* — Ni, *г* — Cu

соответствующего монолитного материала:

$$p = \rho_0 \frac{u^2}{1 - \rho_k / \rho^0},$$

где ρ_0 — исходная плотность порошковой смеси, ρ_k — расчетная по составу порошка плотность соответствующего монолитного материала.

Ударную адиабату продуктов детонации рассчитывали для соответствующих моментов времени по формуле, полученной в [22] с использованием известного решения [24] о набегании детонационной волны на абсолютно жесткую стенку:

$$p = \frac{64}{27} p_H \left(\frac{h}{D\tau} - \frac{u}{D} \right)^3,$$

где p_H — давление продуктов взрыва в плос-

кости Чепмена — Жуге, h — высота заряда взрывчатого вещества, D — скорость детонации, τ — время, отсчитываемое от момента инициирования детонации на свободной поверхности заряда.

Для металлографических исследований исходных порошков и полученных взрывным нагружением прессовок использовали оптический микроскоп Carl Zeiss Axiovert 40MAT и многофункциональный растровый электронный микроскоп Versa 3D. Остаточную пористость образцов определяли на нетравленных шлифах линейным методом Розиваля [25]. При этом минимальное число измеренных отрезков хорд, проходящихся на содержащиеся в структуре прессовок поры, принималось равным 100, что обеспечивало погрешность измерений от 0.95 до 3.27 % при изменении пористости от 2 до 40 % (крайние значения наблюдаемой пористости).

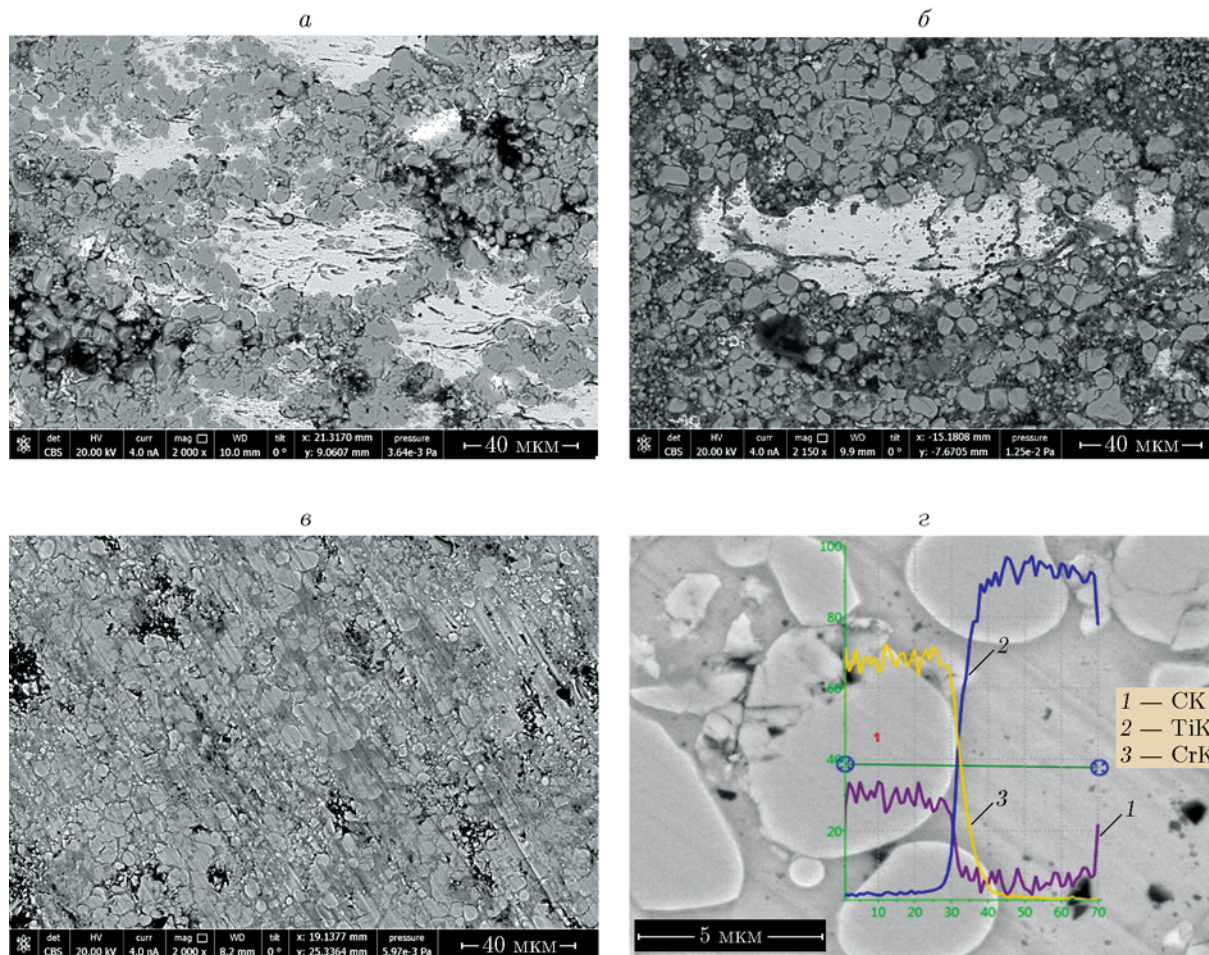


Рис. 3. Структура сплавов с различными металлическими связками:
 а — Cr_3C_2 , 30 (об.) % Ni, б — Cr_3C_2 , 30 (об.) % Cu, в, г — Cr_3C_2 , 30 (об.) % Ti

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

Исходные порошки, использовавшиеся для взрывного прессования, различались дисперсностью и формой частиц (рис. 2). Частицы порошка карбида хрома имели округлую форму и размер $1 \div 5$ мкм. Частицы порошков титана, никеля и меди были на порядок большего размера, они характеризовались выраженным поликристаллическим строением и дендритной (в случае никеля и меди) или губчатой (для титана) формой.

Несмотря на эти отличия, после ударно-волновой обработки структуры полученных порошковых материалов оказались достаточно близки: в них четко различимы конгломераты частиц карбидной фазы, между которыми располагаются металлическая связка и отдельные поры (рис. 3). Обращает на себя внимание тот факт, что титановая связка распределяется по

объему материала равномерно (рис. 3, в), не образуя, в отличие от медной и никелевой, крупных участков (рис. 3, а, б), соизмеримых с размерами исходных частиц порошка меди и никеля.

Следует отметить также отсутствие в структуре материалов с титановой связкой видимых следов ее химического взаимодействия с карбидом хрома, которое является термодинамически возможным вследствие существенно большей, чем у хрома, склонности титана к карбидообразованию [9, 22]. Аналогичное заключение можно сделать из рассмотрения линейного профиля распределения элементов между фазами прессовок, полученных путем ударно-волнового сжатия порошковой смеси Cr_3C_2 с титаном (рис. 3, г).

Установлено, что для всех использованных в опытах составов порошковых смесей

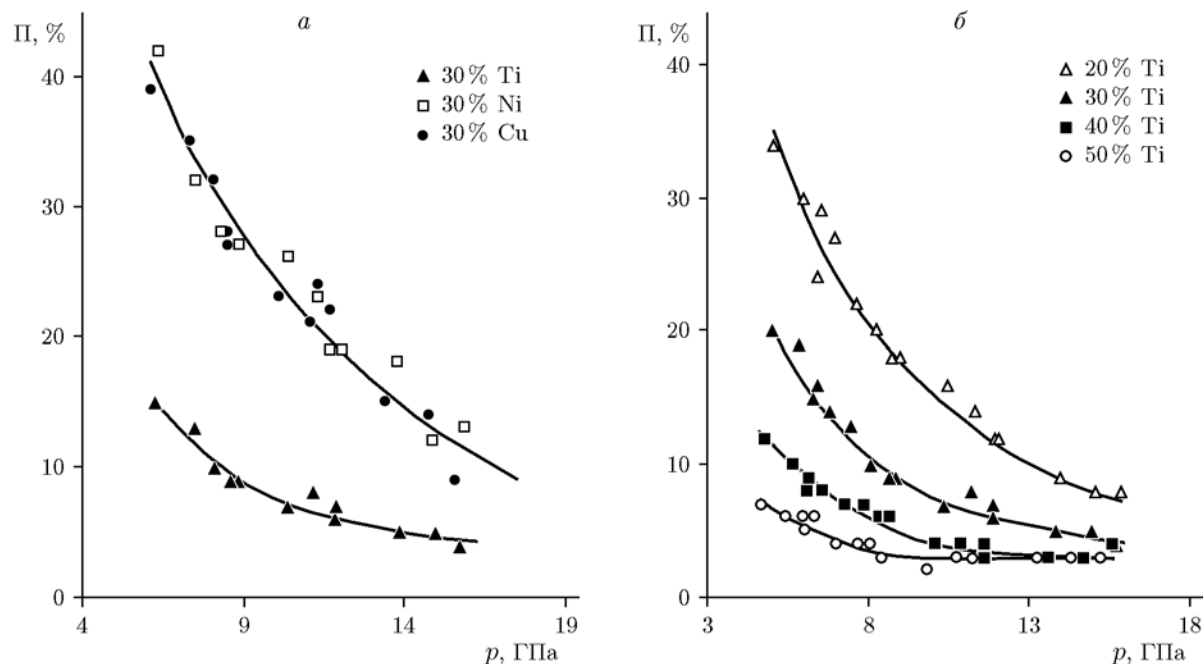


Рис. 4. Влияние давления ударно-волнового сжатия на остаточную пористость прессовок с различными типом (а) и содержанием (б) металлической связки

с увеличением интенсивности нагружения их остаточная пористость монотонно уменьшается (рис. 4). При этом, как и следовало ожидать, порошковые смеси с более высоким содержанием связки (и соответственно с меньшим содержанием трудно деформируемой карбидной составляющей) уплотняются существенно лучше, чем смеси с меньшим содержанием связки (рис. 4, б). Неожиданным оказался тот факт, что при одинаковом объемном содержании связки порошковые смеси с медью и никелем уплотняются практически одинаково и существенно хуже, чем смеси карбида хрома с титаном (рис. 4, а).

Сопоставление данного факта с выявленными особенностями структуры прессовок (см. рис. 3) позволяет заключить, что в процессе взрывного прессования медь и никель не затекают в промежутки между карбидными частицами (рис. 5, а, б). Титан, несмотря на больший, чем у никеля и меди исходный размер частиц, интенсивно пластически деформируется и заполняет межкарбидное пространство практически полностью (рис. 5, в). При этом в условиях достаточно жестких режимов нагружения (при $p = 12 \div 15$ ГПа) достигаются уплотнение порошковых смесей практически до монолитного состояния и, как видно на изломах образ-

цов (рис. 5, г), консолидация их составляющих, что позволяет констатировать факт формирования твердого сплава на стадии прессования и отказаться от последующего спекания.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Данные проведенных исследований указывают на существенное отличие механизма уплотнения порошковых смесей карбидов с металлами при взрывном прессовании от механизма уплотнения при статическом прессовании, что связано прежде всего с его ударно-волновой природой.

Как показали проведенные расчеты, максимальное значение массовой скорости за фронтом ударной волны, распространяющейся по невозмущенному порошку, в наших опытах составляло 1.0 км/с. Соответственно скорость распространения ударной волны, генерируемой в порошке, не превышала 1.6 км/с, в то время как скорость звука в частицах металлической связки равна $4.7 \div 6.0$ км/с (в зависимости от металла) и 7.9 км/с в частицах карбида хрома. В этих условиях, как известно [26], нарастание давления в порошке и его уплотнение происходят во фронте ударной волны, имеющем ширину порядка нескольких размеров частиц, путем многократного прохождения

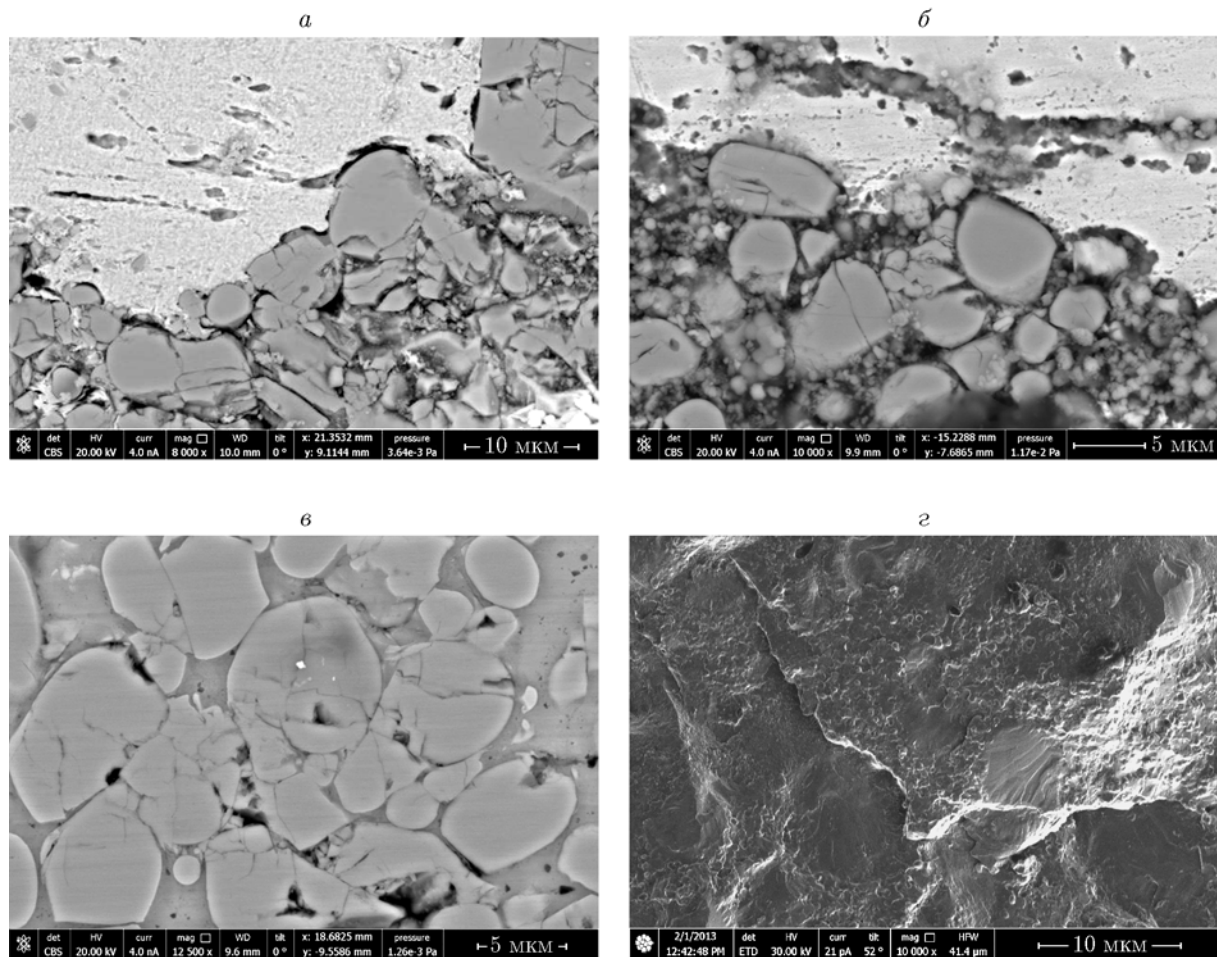


Рис. 5. Заполнение связкой промежутков между карбидными частицами в структуре материалов, полученных взрывным прессованием:

a — Cr_3C_2 , 30 (об.) % Ni, *б* — Cr_3C_2 , 30 (об.) % Cu, *в*, *г* — Cr_3C_2 , 30 (об.) % Ti

по частицам локальных волн, для описания которых можно использовать акустическое приближение. Логично предположить, что интенсивность заполнения пор связкой определяется скоростью выхода локальных волн на свободную поверхность частиц металла. В акустическом приближении значение этой скорости прямо пропорционально (при одинаковом давлении) акустической жесткости (акустическому импедансу, произведению скорости звука c на плотность ρ [27]) металла связки.

Данная гипотеза объясняет наблюдаемые в опытах значительные различия прессуемости порошковых смесей с медной, никелевой и титановой связкой: для титана $c\rho = 26.284 \cdot 10^3$ кг/(м²·с), что значительно ниже, чем для меди ($c\rho = 41.830 \cdot 10^3$ кг/(м²·с)) и никеля ($c\rho = 49.544 \cdot 10^3$ кг/(м²·с)), в результате

чего в ударных волнах,двигающихся по частицам порошка, и в волнах разгрузки, возникающих при их выходе на свободные поверхности частиц, титан приобретает большую массовую скорость и эффективнее заполняет промежутки между карбидными частицами, чем медь и никель.

В качестве доказательства данного предположения можно также рассматривать тот факт, что в координатах «пористость P — давление ударно-волнового сжатия p , отнесенное к акустической жесткости металла связки $c\rho$ » данные, приведенные на рис. 4, *a*, ложатся на одну кривую (рис. 6, *a*).

Достаточно хорошее совпадение результатов для прессовок различного состава позволяет в этом случае предположить, что динамическое затекание связки в промежутки между

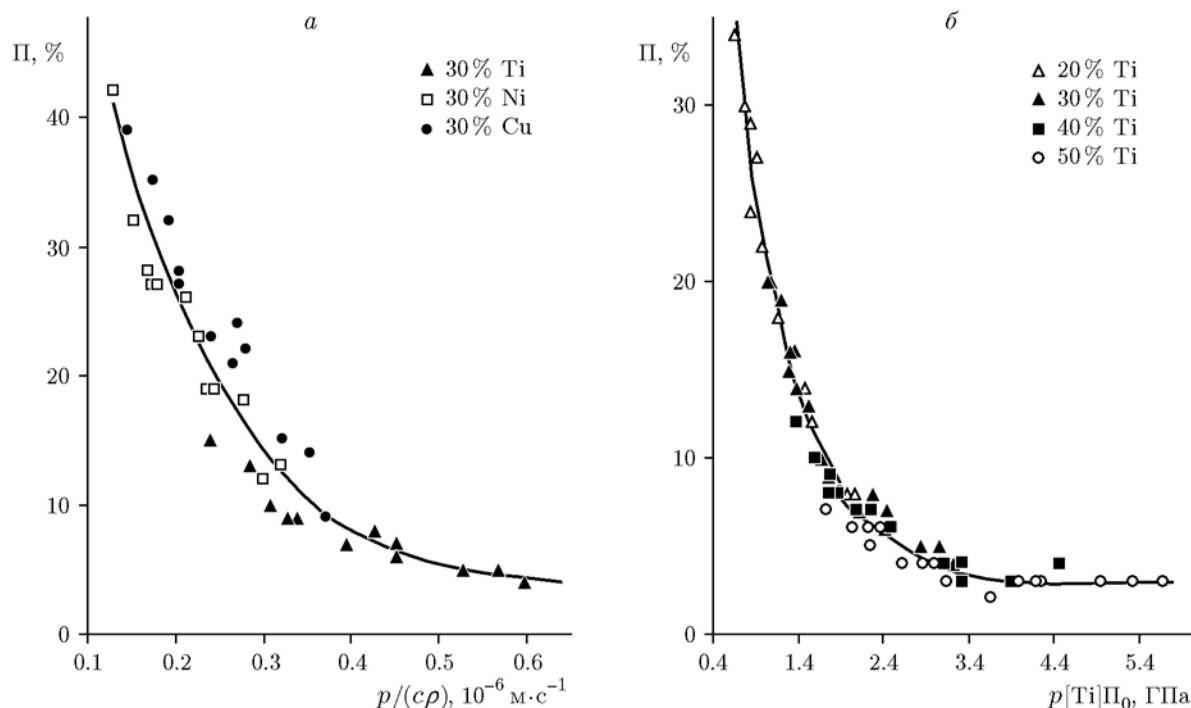


Рис. 6. Остаточная пористость прессовок в зависимости от давления ударно-волнового сжатия и акустической жесткости титановой связки (а), ее содержания и исходной пористости порошковой смеси (б)

карбидными частицами за счет скорости, приобретаемой частицами металлической связки при разгрузке с их свободных (т. е. не контактирующих с другими частицами) поверхностей (рис. 7), является определяющим фактором уплотнения порошковых смесей, содержащих в своем составе частицы тугоплавких карбидов и металлической связки.

Очевидно, что интенсивность подобного процесса должна зависеть не только от акустической жесткости связки, определяющей эту скорость, но и от площади свободной поверхности частиц металла в исходной порошковой смеси. Логично предположить, что эта площадь пропорциональна количеству связки в порошковой смеси и исходной пористости последней.

В пользу данного предположения свидетельствует тот факт, что в координатах «пористость П — произведение давления ударно-волнового сжатия p на объемную долю титановой связки $[Ti]$ в порошковой смеси и ее исходную пористость Π_0 » данные, приведенные на рис. 4,б, ложатся на одну кривую (рис. 6,б).

С этих позиций снижение прессуемости порошковых смесей с увеличением содержания

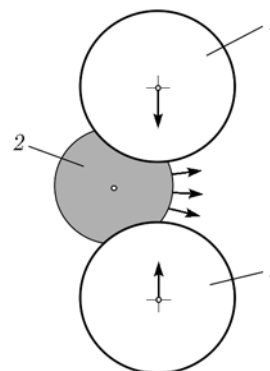


Рис. 7. Основные направления массопереноса при взрывном уплотнении смесей порошков: 1 — карбидные частицы, 2 — частица металлической связки

в них карбидной составляющей (см. рис. 4,б) в наибольшей степени связано не с ростом сопротивления уплотнению за счет контактного взаимодействия карбидных частиц, а с уменьшением количества связки, которая участвует в высокоскоростном динамическом течении.

Основываясь на установленных закономерностях, можно предложить феноменологический параметр, позволяющий прогнозировать

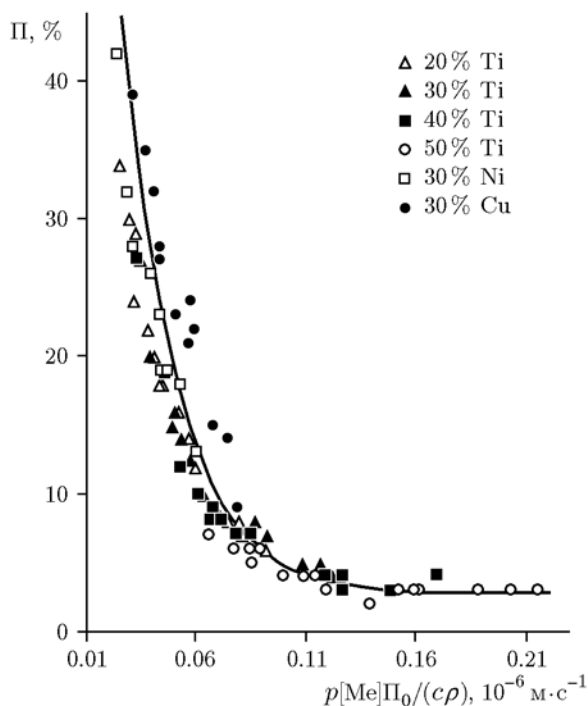


Рис. 8. Остаточная пористость прессовок в зависимости от давления ударно-волнового сжатия, акустической жесткости связки, ее содержания и исходной пористости порошковой смеси

вать ударную прессуемость порошковых смесей тугоплавких карбидов с различными типом и исходным объемным содержанием металлической связки $[Me]$:

$$\frac{[Me]\Pi_0}{c\rho}$$

Значение данного параметра определяет (рис. 8) остаточную пористость прессовок на основе выбранного карбида в одинаковых (прежде всего по уровню реализуемого давления ударно-волнового сжатия) условиях взрывного нагружения порошковых смесей на монолитных основаниях.

ВЫВОДЫ

1. На основе проведенных экспериментов сформулирована гипотеза о том, что при взрывном прессовании смесей порошков карбида хрома с различными металлическими связками остаточная пористость прессовок зависит от акустической жесткости металла связки. Показано, что металлическая связка с низ-

кой акустической жесткостью (титан), в отличие от связки с высокой акустической жесткостью (медь, никель), заполняет межкарбидное пространство практически полностью, что позволяет добиться уплотнения порошковых смесей до состояния, близкого к монолитному.

2. Анализ количественных зависимостей остаточной пористости прессовок, полученных взрывным нагружением, от состава исходной смеси порошков показал, что при использовании одной и той же металлической связки степень уплотнения порошковой смеси определяется содержанием в ней связки и исходной пористостью смеси.

3. Предложено объяснение установленных закономерностей, основанное на предположении, что основным фактором, определяющим уплотнение порошковых смесей, содержащих в своем составе частицы тугоплавких карбидов и металлической связки, является динамическое затекание связки в промежутки между карбидными частицами. При этом степень уплотнения смесей порошков определяется возможностью выхода ударных волн в частицах металлической связки на их свободные от контактов с другими частицами поверхности и массовой скоростью, приобретаемой связкой на этих поверхностях за счет разгрузки.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Schwarzkopf P., Kieffer R.** Cemented Carbides. — New York: The Macmillan Company, 1960.
2. **Groover M. P.** Fundamentals of Modern Manufacturing: Materials, Processes and Systems. — New York: John Wiley & Sons, Inc., 2007.
3. **Buzyurkin A. E., Kraus E. I., Lukyanov Ya. L.** Explosive compaction of WC + Co mixture by axisymmetric scheme // J. Phys.: Conf. Ser. — 2015. — V. 653, N 4. — P. 12–17.
4. **Яковлев И. В., Оголихин В. М., Шемелин С. Д.** Взрывное изготовление металлокерамических защитных контейнеров // Вестн. Перм. нац. исслед. политехн. ун-та. Машиностроение, материаловедение. — 2012. — Т. 14, № 4. — С. 55–60.
5. **Tanaka S., Mori A., Oda H., Inao D., Hokamoto K.** Surface coating by tungsten carbide particles on a metal substrate by high velocity collision // Sci. Technol. Energ. Mater. — 2017. — V. 78, N 3. — P. 93–98.
6. **Tanaka S., Hokamoto K., Itoh S.** Shock compaction of WC-Co powder in metallic tube // Mater. Sci. Forum. — 2008. — V. 566. — P. 333–338.

7. **Крохалев А. В., Харламов В. О., Кузьмин С. В., Лысак В. И.** Основы технологии получения износостойких покрытий из смесей порошков карбида хрома с металлической связкой взрывным прессованием // Изв. вузов. Цв. металлургия. — 2018. — № 3. — С. 68–83.
8. **Крохалев А. В., Харламов В. О., Кузьмин С. В., Лысак В. И.** Закономерности формирования твердых сплавов из смесей порошков карбида хрома с титаном с использованием энергии взрыва // Изв. вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия. — 2012. — № 1. — С. 32–37.
9. **Крохалев А. В., Харламов В. О., Тупицин М. А., Кузьмин С. В., Лысак В. И.** О возможности получения твердых сплавов из смесей порошков карбидов с металлами взрывным прессованием без спекания // Изв. вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия. — 2017. — № 2. — С. 22–30.
10. **Прюммер Р.** Обработка порошкообразных материалов взрывом. — М.: Мир, 1990.
11. **Дерибас А. А., Ставер А. М.** Ударное сжатие пористых цилиндрических тел // Физика горения и взрыва. — 1974. — Т. 10, № 4. — С. 568–578.
12. **Штерцер А. А.** Определение параметров прессования пористых тел зарядом ВВ через металлическую пластину // Физика горения и взрыва. — 1982. — Т. 18, № 1. — С. 141.
13. **Bergmann O. R., Barrington J.** Effect of explosive shock waves on ceramic powders // J. Amer. Ceram. Soc. — 1966. — V. 49, N 9. — P. 502–507.
14. **Кузьмин Г. Е., Пай В. В., Яковлев И. В.** Экспериментально-аналитические методы в задачах динамического нагружения материалов. — Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2002.
15. **Рогозин В. Д.** Взрывная обработка порошковых материалов. — Волгоград: Политехник, 2002.
16. **Kayuk V. G., Maslyuk V. A.** Production, mechanical and tribological properties of layered composite materials based on a chromium carbide alloy // Powder Metall. Met. Ceram. — 2003. — V. 42, N 1-2. — P. 31–37.
17. **Hussainova I., Jasiuk I., Sardela M., Antonov M.** Micromechanical properties and erosive wear performance of chromium carbide based cermets // Wear. — 2009. — V. 267, N 1-4. — P. 152–159.
18. **Da-Yung Wang, Ko-Wei Weng, Chi-Lung Chang, Wei-Yu Ho** Synthesis of Cr_3C_2 coatings for tribological applications // Surf. Coat. Technol. — 1999. — V. 120. — P. 622–628.
19. **Киффер Р., Бенезовский Ф.** Твердые сплавы. — М.: Металлургия, 1971.
20. **Zhai W., Gao Y., Sun L., Wang Y., Niwa K., Hasegawa M.** High pressure in-situ synthesis and physical properties of Cr_3C_2 —Ni cermets // Ceram. Int. — 2017. — V. 43, N 18. — P. 17202–17205.
21. **Светлов Б. Я., Яременко Н. Е.** Теория и свойства промышленных взрывчатых веществ. — М.: Недра, 1973.
22. **Лысак В. И., Крохалев А. В., Кузьмин С. В., Рогозин В. Д., Каунов А. М.** Прессование порошков взрывом. — М.: Машиностроение, 2015.
23. **Пай В. В.** Приближенная оценка параметров нагружения в композиционных материалах для случая сильных ударных волн // Физика горения и взрыва. — 1995. — Т. 31, № 3. — С. 134–138.
24. **Физика взрыва** / под ред. К. П. Станюковича. — М.: Наука, 1975.
25. **Салтыков С. А.** Стереометрическая металлография. — М.: Металлургия, 1976.
26. **Нестеренко В. Ф.** Импульсное нагружение гетерогенных материалов. — Новосибирск: Наука, 1992.
27. **Балдев Р., Раджендран В., Паланиччи П.** Применение ультразвука. — М.: Техносфера, 2006.

Поступила в редакцию 01.10.2018.

После доработки 26.11.2018.

Принята к публикации 20.02.2019.