МЕТАЛЛОВЕДЕНИЕ И ТЕРМИЧЕСКАЯ ОБРАБОТКА КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ

УДК 669.018.25.017

DOI: 10.35211/1990-5297-2021-7-254-7-21

А. В. Крохалев, В. О. Харламов, Д. Р. Черников, С. В. Кузьмин, В. И. Лысак

ОСНОВЫ ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ ВЗРЫВОМ ИЗНОСОСТОЙКИХ ПОРОШКОВЫХ ПОКРЫТИЙ ИЗ ТВЕРДЫХ СПЛАВОВ

Волгоградский государственный технический университет,

e-mail: weld@vstu.ru

Приведен обзор результатов экспериментального исследования влияния типа и содержания металлической связки, параметров ударно-волнового сжатия и последующего нагрева на формирование твердых сплавов и покрытий из них при взрывной обработке порошковых смесей Cr_3C_2 -Ti на стальных подложках; описан механизм износа и антифрикционные свойства полученных материалов.

Ключевые слова: порошковая смесь, карбид хрома, титан, взрывное прессование, уплотнение, остаточная пористость, фазовый состав, микроструктура прессовок.

A. V. Krokhaliev, V. O. Kharlamov, D. R. Chernikov, S. V. Kuzmin, V. I. Lysak

FUNDAMENTALS OF TECHNOLOGY FOR OBTAINING WEAR-RESISTANT HARD ALLOY POWDER COATINGS BY EXPLOSION

Volgograd State Technical University

An overview of the results of an experimental study of the effect of the type and content of the metal binder, the parameters of shock-wave compression and subsequent heating on the formation of hard alloys and coatings from them during the explosive treatment of Cr_3C_2 -Ti powder mixtures on steel substrates is presented, the mechanism of wear and antifriction properties of the obtained materials is described.

Keywords: powder mixture, chromium carbide, titanium, explosive pressing, compaction, residual porosity, phase composition, microstructure of compacts.

Введение

В последние десятилетия процессы получения консолидированных материалов из смесей металлических порошков явились предметом многочисленных исследований. Экспериментальному изучению, моделированию и расчету ударно-волновых процессов в пористых материалах посвящен ряд работ В. Ф. Нестеренко, Н. А. Костюкова, А. А. Штерцера (Институт гидродинамики им. М. А. Лаврентьева СО РАН), А. М. Ставера (Красноярский государственный технический университет), В. Д. Рогозина (Волгоградский государственный технический университет) [1–5].

Однако, несмотря на большое количество накопленного экспериментального материала и несомненные успехи в области взрывного компактирования порошков, должного теоретического понимания и единой точки зрения на факторы, обуславливающие достижения предельного уплотнения в условиях воздействия высоких динамических давлений, не выработано.

Традиционно подобные материалы получают путем прессования исходных смесей порошков карбида и металлической связки с последующим спеканием или наносят на поверхность стальных деталей в виде покрытий газотермическим напылением. Это накладывает определенные ограничения на подбор состава материалов, связанные, прежде всего, с химической совместимостью компонентов, что сдерживает возможности повышения эксплуатационных свойств материалов и покрытий за счет применения новых металлических связок. Весьма перспективной с научной и практической точек зрения является возможность обойти

Весьма перспективной с научной и практической точек зрения является возможность обойти

данные ограничения путем использования взрывного компактирования порошковых смесей карбидов с металлами.

Получение твердых сплавов и покрытий из смесей порошков карбида и металла взрывным (как, впрочем, и любым другим) методом предполагает решение двух основных задач: уплотнение порошковой смеси и формирование прочных поверхностей раздела между компонентами порошкового покрытия и между покрытием и основой.

Многочисленные исследования уплотнения порошковых материалов при взрывном прессовании, в том числе таких, как смеси карбидов с металлами [6–8], показывают, что на пути решения первой из названных задач принципиальных препятствий не существует: взрывное прессование порошков может обеспечить их уплотнение до практически беспористого состояния.

Формирование прочных границ между частицами порошка при взрывном компактировании исследовано в существенно меньшей степени. Наиболее распространена точка зрения, что этот процесс связан с появлением на границах соединяемых частиц областей интенсивной пластической деформации [9–10], подобных наблюдаемым при сварке взрывом. Выполнение этого условия обеспечивает активацию контактных поверхностей и образования прочных связей между ними в соответствии с общими представлениями сварки давлением [11].

Использование взрывного компактирования создает, таким образом, все условия для получения консолидированных твердых сплавов и покрытий из них (при выборе соответствующих

схем нагружения) на стадии прессования, что позволяет отказаться от спекания, сохранить исходный фазовый состав материалов и избежать химического взаимодействия материала покрытия с подложкой.

Реализация принципиальных возможностей взрывного метода получения твердых сплавов и покрытий из них не является, однако, тривиальной задачей и требует комплексного подхода как в выборе исходных компонентов порошковых смесей, так и в назначении режимов их ударно-волнового нагружения.

Целью данной работы было систематическое изложение накопленных к настоящему времени экспериментальных данных по взрывному компактированию смесей порошков карбида хрома с металлами, их теоретических объяснений и формирование на этой основе комплекса научно-обоснованных принципов подбора состава и разработки технологии получения взрывом износостойких карбидохромовых твердых сплавов и покрытий.

Схемы нагружения смесей порошков

Как показали многочисленные исследования [12], наиболее простой и эффективной в технологическом отношении схемой нагружения для нанесения покрытий из порошковых твердых сплавов является схема, предусматривающая размещение исходной смеси порошков Cr_3C_2 и металлической связки непосредственно на рабочей поверхности заготовки детали и ее нагружение плоской нормально падающей детонационной волной через промежуточную прокладку, отделяющую продукты детонации от порошка (рис. 1).

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

При использовании данной схемы разогрев порошкового материала происходит не за счет теплообмена между ним и продуктами детонации, а в результате общего увеличения внутренней энергии порошка в ходе его необратимого сжатия в ударных волнах. Повышение давления в наносимом материале осуществляется ступенчато вследствие отражения движущейся по невозмущенному порошку ударной волны от поверхности покрываемой подложки, а затем и от промежуточной прокладки, отделяющей продукты взрыва от порошка. При этом рост температуры происходит в основном в первой волне, движущейся по невозмущенному порошку, а максимальное давление его сжатия достигается в отраженных ударных волнах, что является оптимальным с точки зрения сварки давлением.

Использование плоского нагружения позволяет устранить вероятность выноса порошка с поверхности подложки за счет горизонтальной составляющей массовой скорости частиц за фронтом падающей и отраженных волн [12]. Для уменьшения остаточной деформации пла-

кируемой заготовки ее обычно размещают на песчаной подушке, верхняя кромка которой располагается так, чтобы уплотненные и увлажненные песчаные массы не препятствовали выходу воздуха, скапливающегося перед фронтом движущейся по невозмущенному порошку ударной волны, вдоль покрываемой поверхности.

Уплотнение смесей порошков при взрывном нагружении

Исследование сплавов, полученных взрывной обработкой смесей порошка карбида хрома Cr_3C_2 с порошками титана ПТС (ТУ 14-1-958-74), никеля ПНЭ-1 (ГОСТ 9722-97) или меди ПМА (ГОСТ 4960-75) в широком диапазоне параметров нагружения (в соответствии с проведенными расчетами температура разогрева порошка в ударных волнах изменялась в опытах от 200 до 1000 °С, а максимальное давление ударно-волнового сжатия – от 4 до 16 ГПа) показало, что в их структуре четко просматриваются образующие непрерывный скелет частицы карбидной фазы, между которыми располагаются металлическая связка и отдельные поры (рис. 2).

Рис. 2. Структура твердых сплавов, полученных взрывом:
 а – оптическая микроскопия, Carl Zeiss Axiovert, $\times 200$; б – угольная реплика, ПЭМ, Tesla BS 540, $\times 5000$;
 в – шлиф без травления, РЭМ, Quanta 3D FEG

С увеличением интенсивности нагружения (высоты заряда, скорости детонации ВВ, максимального давления ударно-волнового сжатия, температуры разогрева порошкового материала в процессе нагружения), а также содержания в исходной порошковой смеси металлической связки пористость полученных взрывом твердых сплавов существенно уменьшается (рис. 3, а, б). Предварительное механическое

уплотнение порошковых смесей (утряска) ведет к значительному увеличению пористости прессовок за счет снижения температуры разогрева порошка при ударно-волновой обработке (рис. 3, а).

Порошковые смеси карбида хрома с титановой связкой уплотняются при обработке взрывом существенно лучше, чем смеси с медной и никелевой связкой (рис. 3, б). Это связано

с тем, что акустическая жесткость титана значительно ниже, чем акустическая жесткость меди и никеля, в результате чего он приобретает большую массовую скорость при ударном

взаимодействии частиц исходной порошковой смеси друг с другом во время прессования и эффективнее заполняет промежутки между карбидными частицами, чем медь и никель.

Рис. 3. Влияние давления ударно-волнового сжатия p на остаточную пористость P твердых сплавов с различным содержанием титановой связки и различной исходной плотностью (а) и с различным типом металлической связки (б)

Приведенные данные говорят о том, что использование титановой связки в составе исходной порошковой смеси на основе карбида хрома позволяет на практике реализовать принципиальную возможность получения взрывным прессованием без последующего спекания порошковых материалов с плотностью, близкой к плотности монолита.

Межфазное взаимодействие компонентов порошковых твердых сплавов

Для анализа фазовых превращений, возможных при ударно-волновом воздействии на порошковые смеси карбида хрома Cr_3C_2 с медной, никелевой и титановой связками, с использованием программного комплекса Thermo-Calc проводилось численное термодинамическое моделирование равновесия фаз в системах $Cr-Cu$, $Cr-Ni$ и $Cr-Ti$. Результаты расчетов показали, что при использовании медной и никелевой связки исходный фазовый состав по-

рошковых смесей близок к равновесному и в процессе ударно-волновой обработки изменяться не должен. В сплавах карбида хрома с титаном при содержании последнего до 40 масс. % (см. рис. 4) равновесными фазами являются карбид титана TiC , карбид хрома Cr_3C_2 , обедненные углеродом карбиды хрома Cr_7C_3 и $Cr_{23}C_6$ и твердый раствор Ti в Cr (в зависимости от состава сплава). Следовательно, воздействие достаточно высокой температуры на такие сплавы в отличие от сплавов с медью и никелем без изменения фазового состава теоретически невозможно.

Металлографические исследования образцов после ударно-волновой обработки смесей порошков на основе карбида хрома с титаном с температурой разогрева в ударных волнах, не превышающей $1000^\circ C$, показали, однако, что в структуре полученных порошковых материалов форма и размеры частиц карбидной фазы соответствуют исходным (рис. 5).

Рис. 4. Квазибинарное сечение Cr_3C_2 -Ti системы Cr-C-Ti

а

б

Рис. 5. Вид частиц карбида хрома в исходном состоянии (а) и структура твердых сплавов Cr_3C_2 -Ti, полученных взрывом (б), РЭМ, Versa 3D LoVac

Изучение линейного профиля распределения элементов между фазами показало отсутствие следов химического взаимодействия между компонентами исходной порошковой смеси и перераспределения элементов между фазами (рис. 6). Этот факт позволяет утверждать, что процессы, обусловленные диффузией, взаимным растворением компонентов и образованием новых фаз, и ведущие в конечном счете к формированию промежуточных слоев той или иной толщины со свойствами, отличными от свойств исходных соединяемых материалов, за столь короткое время, в течение которого длится ударно-волновая обработка порошкового материала, в заметном объеме протекать не успевают.

Рис. 6. Распределение элементов между фазами твердого сплава, РЭМ, Quanta 3D FEG: 1 – линия сканирования состава; 2, 3 и 4 – содержание Cr, C и Ti соответственно

При использовании более жестких режимов нагружения (например, при ударно-волновой обработке порошковой смеси карбида хрома с 40 вес. % титановой связки, обеспечивающей сжатие материала до давления 15 ГПа и разогрев до средней температуры 1030 °С) на поверхности прессовки наблюдается дефект в виде пены (рис. 7), обусловленный нестационарностью формы ударного фронта в момент формирования ударной волны в порошке, кото-

рая приводит к локализации деформации, вызывающей перегрев отдельных микрообъемов прессуемого материала вплоть до оплавления. Появление жидкой фазы приводит к растворению в ней частиц исходного Cr_3C_2 , выравниванию состава жидкости и формированию при дальнейшем охлаждении равновесной (см. рис. 4) структуры (рис. 7, б), состоящей из карбида титана TiC и твердого раствора титана в хrome $\text{Cr}(\text{Ti})$.

а

б

Рис. 7. Пенообразная составляющая на поверхности твердого сплава:

а – макроструктура, РЭМ Quanta 3D FEG; б – структура межпоровых участков, РЭМ Versa 3D LoVac

Формирование прочных межфазных границ и их структура

Твердость материалов на основе карбида хрома Cr_3C_2 с медной, никелевой и титановой связками с увеличением интенсивности ударно-волнового воздействия увеличивается, причем на ее плавный рост при температуре разогрева порошка в процессе обработки, равной

500...600 °С, накладывается скачок, свидетельствующий о формировании прочного соединения между составляющими исходной порошковой смеси (рис. 8). Данный вывод хорошо согласуется с наблюдаемым изменением характера излома образцов при переходе через указанный участок с межкристаллитного на транскристаллитный (рис. 9).

а

б

Рис. 8. Влияние температуры разогрева T при ударно-волновом сжатии на твердость HV материалов с различным типом металлической связки (а) и различным ее содержанием (б)

Температура 500...600 °С, при которой наблюдается сварка частиц порошка друг с другом на стадии уплотнения, соответствует температуре $(0,35...0,4)T_{пл}$ карбида хрома, при которой происходит его переход в пластичное состояние. Данный факт соответствует современной теории сварки в твердой фазе, согласно которой этот переход делает возможным скольжение дислокаций и их выход в процессе деформирования

карбидных частиц на поверхность карбидной фазы, активацию этой поверхности и образование прочных границ между карбидными частицами и металлической связкой.

Максимальные значения твердости сплавов системы Cr_3C_2 -Ti (до 1150HV, см. рис. 8) доказывают принципиальную возможность формирования консолидированных твердых сплавов на стадии прессования без последующего спекания.

Рис. 9. Вид излома образцов сплавов системы Cr_3C_2 -Ti:
а – межкристаллитный, РЭМ Versa 3D LoVac; б – транскристаллитный, РЭМ, Quanta 3D FEG

Изучение строения и химического состава зоны соединения карбидных частиц с металлической связкой с применением методов просвечивающей электронной микроскопии и рентгеновского энергодисперсионного микроанализа показало, что образовавшаяся прочная граница

между карбидом хрома и титаном состоит из трех слоев (рис. 10), причем каждый из этих слоев не является однофазным, а содержит в своем составе несколько фаз, появление которых подтверждают результаты рентгеноструктурного анализа (рис. 11).

Рис. 10. Микроструктура зоны соединения карбидной и металлической фаз
в твердых сплавах системы Cr_3C_2 -Ti, полученных взрывом. ПЭМ, Теспаи G2 20F

Исследование химического состава прослойки на границе карбида хрома с титаном (рис. 12) выявило плавное непрерывное изменение ее химического состава от максимально возможного содержания одного металла до максимально возможного содержания другого

при практически неизменном по сечению содержании углерода. Это свидетельствует о протекании в зоне соединения диффузии не только углерода, но и хрома, и титана. Диффузия последних является существенно более медленной и в связи с этим лимитирует, по-видимому,

весь процесс роста промежуточной прослойки, содержание углерода в различных областях ко-

торой успевает выравниваться за счет большей скорости диффузии углерода.

Рис. 11. Результаты рентгеноструктурного фазового анализа исходной смеси порошков (а) и твердого сплава $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-Ti}$, полученного взрывом (б)

Рис. 12. Линия сканирования состава (а) и распределение элементов между фазами (б) на межфазных границах в твердых сплавах системы $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-Ti}$, полученных взрывом. ПЭМ, Titan 80-300

Термодинамический расчет равновесного фазового состава, выполненный для зафиксированного по сечению граничного слоя химического состава и различных давлений (рис. 13), показал, что три структурных многофазных зоны, зафиксированные при изучении микроструктуры границ, могли образоваться только при повышенном давлении, реализуемом

в процессе взрывной обработки (рис. 13, б).

Данный факт означает, что при нормальных условиях (то есть после снятия давления и быстрого охлаждения за счет теплоотвода в подложку) зафиксированный фазовый состав и структура границ являются неравновесными так же, как и структура полученного материала в целом.

Рис. 13. Политермические сечения диаграммы состояния тройной системы Cr-C-Ti для содержаний углерода, равных 40 ат. %, при давлениях 1 атм (а) и 12 ГПа (б)

С целью выяснения последствий подобной ситуации образцы, полученные взрывом, подвергали нагреву до 400 и 700 °С. Результаты их рентгеноструктурного фазового анализа (рис. 14) показывают, что неравновесные фазы, образовавшиеся на границе между Cr_3C_2 и Ti,

при последующем нагреве до 400 °С растворяются (рис. 14, а), и твердый сплав карбида хрома с титаном становится, как и исходная порошковая смесь (рис. 11, а), двухфазным (рис. 15, а), по крайней мере, в рамках погрешности использованных методов исследования.

Рис. 14. Результаты рентгеноструктурного фазового анализа твердого сплава Cr_3C_2 -Ti, полученного взрывом, после нагрева до 400 °С (а) и 700 °С (б) (см. также на с. 16)

Рис. 14. Окончание

Нагрев до 700 °С приводит к появлению обедненных углеродом карбидов хрома Cr_7C_3 , Cr_{23}C_6 и карбида титана TiC (рис. 14, б), которые на этот раз образуют чередующиеся слои толщиной 175, 45 и 420 нм (рис. 15, б) соответственно и формируются, по-видимому, за счет диффузии углерода из исходного карбида хрома Cr_3C_2 к титану, что вполне укладывается в традиционные представления о реакционной диффузии.

Подобное строение и состав границ позво-

ляют связать выявленные различия в твердости материалов с титановой, никелевой и медной связкой (см. рис. 8, а) влиянием склонности данных металлов к карбидообразованию, определяющим возможность химического взаимодействия фаз и энергию (а соответственно, и прочность) межатомных связей в переходных слоях на границе «карбид – металл». Это, в свою очередь, указывает на перспективность использования титана как связки твердых сплавов на основе Cr_3C_2 , вместо традиционного никеля.

а

б

Рис. 15. Микроструктура зоны соединения карбидной и металлической фаз в твердых сплавах системы Cr_3C_2 –Ti после нагрева до 400 °С (а) и 700 °С (б)

Получение покрытий из твердых сплавов

Необходимым условием формирования работоспособного покрытия является достаточная

прочность его соединения с основой. Исследования показали, что нагружение порошковых смесей Cr_3C_2 и Ti плоской нормально падающей детонационной волной (по схеме рис. 1, а)

и использование параметров нагружения, обеспечивающих формирование твердых сплавов на стадии прессования, позволяет одновременно получать покрытия из них (рис. 1, б; 16, а). Необходимым условием для этого является использование порошковых смесей с достаточным количеством металлической связки (30 %

по объему и более). Прочность соединения покрытий со стальным основанием при испытаниях на срез при этом составляет 25...40 МПа (рис. 16, б), а разрушение образцов происходит преимущественно по материалу покрытия, что говорит о достижении равнопрочности на границе раздела «твердый сплав – подложка».

Рис. 16. Микроструктура (а) и прочность соединения со стальной основой на срез (б) покрытий из твердых сплавов системы Cr_3C_2-Ti

При отслоении покрытий из твердых сплавов, содержащих недостаточное количество связки, разрушение происходит по прилегающим к подложке слоям твердого сплава. При этом поверхность разрушения не имеет видимых признаков окисления. Это позволяет предположить, что основной причиной отслоения, а также основным фактором, определяющим прочность соединения покрытий с подложкой, являются внутренние термические напряжения, обусловленные разностью остаточных температур материалов покрытия и основы в момент разгрузки после ударно-волнового сжатия. С этих позиций рост прочности соединения (см. рис. 16, б) с увеличением содержания Ti в исходной порошковой смеси можно объяснить снижением коэффициента линейного термического расширения твердых сплавов от $10,1 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ до $9,5 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ при увеличении содержания в них титановой связки от 20 до 50 %, а причиной воз-

растания прочности соединения с увеличением давления ударно-волнового сжатия считать эффект роста прессовок при разгрузке за счет упругого последствия, который в рассматриваемой ситуации ослабляет эффект торможения усадки покрытия в процессе охлаждения.

С целью снижения напряжений используемая схема нагружения (рис. 1, а) была модифицирована путем введения между слоем исходной порошковой смеси дополнительной прослойки порошка титана толщиной 1,0 мм, которая в результате взрывного прессования консолидировалась в монолитный слой толщиной 130...160 мкм, прочно связанный как с поверхностью твердого сплава, так и со стальным основанием (рис. 17, а). Это позволило в конечном итоге повысить прочность соединения твердых сплавов с подложкой более, чем в два раза по сравнению с ее значениями для покрытий тех же составов, но полученных без прослойки (рис. 17, б).

Рис. 17. Микроструктура зоны соединения твердого со стальным основанием через прослойку титана (а) и прочность соединения покрытий со стальной основой на срез (б)

Еще большего увеличения прочности соединения покрытий из твердого сплава карбида хрома и титана с покрываемой поверхностью при наличии между ними титановой прослойки удалось добиться термической обработкой – отжигом для уменьшения остаточных напряжений.

Прочность соединения с основой покрытий с 30 % связки после отжига при 400 °С составила 130 МПа, что почти в два раза превышает ее значение до проведения термической обработки (рис. 18).

Рис. 18. Влияние температуры T термообработки на прочность соединения с основой $\tau_{ср}$ и твердость покрытия HRA

Проведение исследований микроструктуры титановой прослойки между твердым сплавом и стальным основанием показало, что в процессе отжига при температуре 400 °С имеет место рекристаллизация титана, в результате которой исходные вытянутые в направлении деформации (перпендикулярно импульсу давления) зерна размером 500...800 нм (рис. 19, а) заменяются пространственно разориентированными равноосными зернами (рис. 19, б). Следствием рекристаллизации является релаксация сформировавшихся при охлаждении после взрывной обработки напряжений – растягивающих в покрытии и сжимающих в основе, которая, в свою очередь, приводит к росту прочности соединения покрытия с основой.

Уменьшение прочности соединения покрытия с основой при более высоких температурах отжига можно объяснить появлением новых напряжений, которые также связаны с торможением усадки, но возникают при охлаждении после термической обработки в условиях близких температур покрытия и подложки из-за разницы в значениях их коэффициента линейного расширения. Поскольку численное значение этого коэффициента для твердых сплавов на основе карбида хрома меньше, чем для малоуглеродистой стали, то, очевидно, что их совместное охлаждение приведет к возникновению сжимающих напряжений в покрытии и растягивающих в основании. При температуре отжига, равной 800 °С, уровень вновь появившихся напряжений становится столь высок, что вызывает отслоение покрытия.

Рис. 19. Микроструктура титановой прослойки до термической обработки (а) и после отжига при температуре 400 °С (б), шлиф, АСМ, Solver Pro

Описанный характер изменения напряженного состояния покрытия (растяжение при тем-

пературах отжига, меньших 400 °С, и сжатие при температурах от 400 до 700 °С) может объ-

яснить также наблюдаемое увеличение твердости покрытий в интервале температур от 300 до 700 °С (см. рис. 18). Снижение твердости материала покрытия при температуре отжига, равной 800 °С, при этом может быть связано с релаксацией напряжений, вызванной отслоением покрытия от подложки.

Приведенные данные позволяют сделать вывод, что взрывное нагружение смесей порошков карбида хрома с титаном позволяет в полной мере реализовать совмещение как процесса формирования порошковых твердых сплавов, так и их нанесение в виде покрытий на монокристаллические основания.

Эксплуатационные свойства покрытий из твердых сплавов $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-Ti}$

Разработанные твердые сплавы на основе карбида хрома являются антифрикционными материалами. С целью оценки их триботехнических свойств и оптимизации состава проводились испытания на трение и износ по силицированному графиту СГП-0,5 в воде.

Исследование вида поверхностей трения показало, что разрушение материалов пары трения определяется разрушением их карбидных составляющих за счет взаимодействия друг с другом – пластической деформацией и расслаиванием по плоскостям скольжения с последующим выкрашиванием частиц Cr_3C_2 (рис. 20) и хрупким разрушением и выкрашиванием SiC (рис. 21).

Рис. 20. Исходная структура (а) и вид поверхности трения (б) твердых сплавов $\text{Cr}_3\text{C}_2 + 50\% \text{Ti}$. РЭМ, Versa 3D LoVac

Рис. 21. Исходная структура (а) и вид поверхности трения (б) силицированного графита. РЭМ, Versa 3D LoVac

Наиболее высокие антифрикционные свойства покрытий на основе карбида хрома с титановой связкой достигаются при содержании связки, равном 30 или 50 об. %, что связано с достижением максимальных значений отношения твердости покрытий к содержанию в них карбидной фазы и, соответственно, минимальной суммарной площади физического контакта по ней при трении. Сравнение обеспечиваемых

в этом случае триботехнических характеристик с характеристиками пар трения «СГП-0,5 по СГП-0,5» и «твердый сплав карбида хрома с никелевой связкой КХН-20 по СГП-0,5» показало существенные преимущества покрытий системы $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-Ti}$ по износостойкости и предельным нагрузкам сохранения жидкостного и граничного режимов трения (см. приведенную ниже таблицу).

Антифрикционные характеристики пар трения и износ материалов

Свойство материала	Разработанные материалы на основе Cr_3C_2		Применяемые материалы	
	Содержание титана, об. %		СГП-0,5	КХН-20
	30	50		
Минимальный коэффициент преимущественно жидкостного трения	0,089	0,093	0,054	0,123
Предельная нагрузка устойчивого преимущественно жидкостного трения, МПа	3,3	1,9	1,4	2,6
Коэффициент трения при граничной смазке	0,100	0,129	0,076	0,152
Предельная нагрузка схватывания, МПа	11,5	6,9	3,5	5,2
Коэффициент трения в режиме схватывания	0,110	0,140	0,080	0,154
Износ штифта, мм^3	0,2	0,6	0,9	0,7
Износ кольца из силицированного графита, мг	1	10	34	18
Объемный износ кольца, мм^3	0,4	0,2	14,2	7,5
Суммарный износ пары трения, мм^3	0,6	0,8	15,1	8,2

Выводы

1. Использование взрывного нагружения смесей порошков карбидов с металлами обеспечивает возможность получения консолидированных твердых сплавов с повышенными эксплуатационными характеристиками на стадии прессования без последующего спекания.

2. На процесс формирования твердых сплавов из смесей порошков Cr_3C_2 с металлами при взрывном нагружении влияют акустическая жесткость используемого в качестве связки металла и его склонность к карбидообразованию. От величины первой из них зависит степень уплотнения порошковых смесей при ударно-волновой обработке, а от значения второй – прочность формирующихся границ между карбидной и металлической составляющими твердого сплава. С этих позиций оптимальной связкой при получении твердых сплавов и покрытий на основе Cr_3C_2 взрывом является титан.

3. Процесс образования прочных межфазных границ при взрывном нагружении смесей порошков карбида хрома и титана, сопровождающийся скачкообразным ростом твердости спрессованного материала, происходит на стадии ударно-волнового сжатия при разогреве материала в ударной волне до температур, превышающих (0,35–0,4) температуры плавления Cr_3C_2 , что соответствует переходу последнего в пластичное состояние.

4. Максимальная допустимая температура разогрева при взрывном компактировании смесей порошков Cr_3C_2 и Ti определяется появлением в процессе ударно-волнового сжатия жидкой фазы, что приводит к существенному

ускорению диффузии, полному или частичному растворению компонентов исходной порошковой смеси в ней и образованию термодинамически стабильных фаз.

5. При получении твердых сплавов системы Cr_3C_2 –Ti взрывным нагружением смесей порошков титана и карбида хрома на режимах, обеспечивающих формирование прочных межфазных границ на стадии прессования, в целом удается сохранить фазовый состав порошковой смеси практически неизменным. Химическое взаимодействие компонентов ограничено приграничными слоями, имеющими общую толщину порядка 90 нм.

6. Образующиеся при взрывном компактировании порошковых смесей Cr_3C_2 и Ti приграничные слои представляют собой переходные зоны, содержащие три подслоя, каждый из которых состоит из нескольких фаз. В пределах переходного слоя наблюдается непрерывное монотонное изменение содержания Cr и Ti при практически неизменном содержании углерода. Фазовый состав слоев соответствует равновесному при давлении ударно-волнового сжатия.

7. Образующиеся при взрывном компактировании приграничные слои являются термодинамически неравновесными в нормальных условиях. Нагрев до 400 °C приводит к их растворению и переходу твердых сплавов системы Cr_3C_2 –Ti полностью в двухфазное состояние.

8. Фазовый состав твердых сплавов системы Cr_3C_2 –Ti в целом является термодинамически неравновесным. Нагрев до 700 °C приводит к появлению вдоль межфазных границ обедненных углеродом карбидов хрома Cr_7C_3 ,

Cr_{23}C_6 и карбида титана TiC , которые образуют чередующиеся слои и формируются за счет диффузии углерода из исходного карбида хрома Cr_3C_2 к титану.

9. Нагружение смесей порошков Cr_3C_2 и Ti на монокристаллических подложках плоской нормально падающей детонационной волной позволяет совместить процессы формирования порошковых твердых сплавов и их нанесения в виде покрытий на монокристаллические основания. Основным фактором, определяющим прочность соединения образующихся в процессе взрывного прессования покрытий с покрываемой стальной поверхностью, являются внутренние термические напряжения, обусловленные разностью остаточных температур материалов покрытия и основы в момент разгрузки после ударно-волнового сжатия.

10. Антифрикционные свойства и износостойкость твердых сплавов системы $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-Ti}$ при трении скольжения по силицированному графиту СГП-0,5 в воде определяются их твердостью и содержанием карбида хрома, что связано с ведущей ролью в процессах контактного взаимодействия элементов пары трения контактирования трущихся поверхностей по карбидной фазе. Оптимальное содержание связки обеспечивает уменьшение износа пары трения на порядок по сравнению с износом в применяющихся до настоящего времени парах трения «СГП-0,5 по СГП-0,5» и «твердый сплав КХН-20 по СГП-0,5».

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. V. F. Nesterenko. Dynamics of heterogeneous materials. Springer-Verlag, New York, 2001.
2. Костюков, Н. А. Критерий возникновения макрон неоднородностей типа «центральной зоны» при ударно-волновом воздействии на пористые среды / Н. А. Костюков, Г. Е. Кузьмин // Физика горения и взрыва. – 1986. – Т. 22, № 5. – С. 87–96.
3. Deribas A. A., Simonov P. A., Filimonenko V. N., Shterster A. A. LONG-PULSE EXPLOSIVE COMPACTION OF A DIAMOND POWDER. Combustion, Explosion, and Shock Waves. 2000. Т. 36. № 6. С. 758–770.
4. A. M. Staver. Metallurgical effects under shock compression of powder materials. Shock waves and high-strain-rate phenomena in metals. Concepts and applications. Ed. M. A. Meyers, L. E. Murr. – N. Y. and L.: Plenum Press, 1981. – Pp. 865–880.
5. Рогозин, В. Д. Взрывная обработка порошковых материалов / В. Д. Рогозин ; ВолгГТУ. – Волгоград, 2002. – 136 с.
6. H. Zum Gahr Microstructure and Wear of Materials. Tribology, series 10. Elsevier, Amsterdam. 1987. 559 pp.
7. Wang D-Y, Weng K-W, Chang C-L, Ho W-Y Synthesis of Cr_3C_2 coatings for tribological applications, Surf. Coat. Technol., 1999. No 120–121: 622–628.
8. Li J-F, Huang J-Q, Zhang Y-F, Ding C-X Tribological properties of plasma-sprayed coatings under water-lubricated sliding, J. Inorg. Mater., 1998. No 13: 519–520.
9. Бондарь, М. П. Деформации на контактах и критерии образования соединения при импульсных воздействиях. Физика горения и взрыва / М. П. Бондарь, В. Ф. Нестеренко. – 1991. – Т. 27, № 3. – С. 103–117.
10. Бондарь, М. П. Компактирование взрывом: тип микроструктуры контактных границ, созданный при образовании прочной связи. Физика горения и взрыва. – 2004. – Т. 40, № 4. – С. 131–140.
11. Каракозов, Э. С. Соединение металлов в твердой фазе / Э. С. Каракозов. – М. : Металлургия, 1976. – 264 с.
12. Прессование порошков взрывом / В. И. Лысак, А. В. Крохалев, С. В. Кузьмин, В. Д. Рогозин, А. М. Каунов. – М. : Машиностроение, 2015. – 252 с.