УДК: 669.018.25.017

ОСНОВЫ ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ ИЗНОСОСТОЙКИХ ПОКРЫТИЙ ИЗ СМЕСЕЙ ПОРОШКОВ КАРБИДА ХРОМА С МЕТАЛЛИЧЕСКОЙ СВЯЗКОЙ ВЗРЫВНЫМ ПРЕССОВАНИЕМ

© 2018 г. А.В. Крохалев, В.О. Харламов, С.В. Кузьмин, В.И. Лысак

Волгоградский государственный технический университет (ВолгГТУ)

Статья поступила в редакцию 26.01.18 г., подписана в печать 29.01.18 г.

Представлены экспериментальные данные по взрывному компактированию смесей порошков карбида хрома (Cr₃C₂) с металлами (Ti, Ni, Cu), даны их теоретические объяснения и на этой основе сформированы научно-обоснованные принципы подбора состава и разработки технологии получения взрывом износостойких антифрикционных карбидохромовых твердых сплавов и покрытий. Прессование порошковых смесей взрывом осуществляли по схеме с использованием плоской, нормально падающей детонационной волны в широком диапазоне параметров нагружения (температуру разогрева порошка в ударных волнах изменяли в опытах от 200 до 1000 °C, а максимальное давление ударно-волнового сжатия – от 4 до 16 ГПа). Для анализа фазовых превращений проводили численное термодинамическое моделирование равновесия фаз с применением программного комплекса «Thermo-Calc». Микроструктуру, химический и фазовый составы исследовали с помощью оптического («Axiovert 40MAT», Carl Zeiss, Германия), растровых («Versa 3D» и «Quanta 3D FEG» компания FEI, США), просвечивающих (BS 540 (Tesla, Чехия), «Titan 80-300» и «Tecnai G2 20F» (FEI, США)) электронных микроскопов и атомно-силового микроскопа «Solver Pro» (ООО «НТ-МДТ», г. Зеленоград). Температурную устойчивость и стойкость к окислению при повышенных температурах полученных взрывом материалов изучали посредством термогравиметрического анализа на приборе «STA 449 F3 Jupiter» (NETZSCH, Германия) в среде синтетического воздуха при нагреве до 1500 °C. Триботехнические испытания проводили на машине трения МИ-1М (МЭЗИМиВ, г. Москва) по схеме «штифт-кольцо» с врезанием в среде дистиллированной воды. Описаны механизмы уплотнения и формирования прочных границ между частицами порошковых материалов при взрывном прессовании. Показано, что твердые сплавы карбида хрома с титановой связкой, полученные взрывом, сохраняют неизменным свой фазовый состав и не окисляются до температуры 600 °C, а также имеют значительно лучшие антифрикционные свойства и износостойкость, чем применяющиеся до настоящего времени в парах трения, смазываемых водой, материалы СГП-0,5 и КХН-20.

Ключевые слова: твердый сплав, карбид хрома, титан, взрывное прессование порошков, фазовые превращения, антифрикционный материал.

Крохалев А.В. – докт. техн. наук, декан факультета технологии конструкционных материалов ВолгГТУ (400005, г. Волгоград, пр. Ленина, 28). E-mail: kroch@vstu.ru.

Харламов В.О. – канд. техн. наук, вед. инж. Центра коллективного пользования «Физико-химические методы исследования» ВолгГТУ. E-mail: harlamov_vo@mail.ru.

Кузьмин С.В. – докт. техн. наук, проф. кафедры «Оборудование и технология сварочного производства», проректор ВолгГТУ. E-mail: weld@vstu.ru.

Лысак В.И. – докт. техн. наук, акад. РАН, проф., зав. кафедрой «Оборудование и технология сварочного производства», ректор ВолгГТУ. E-mail: lysak@vstu.ru.

Для цитирования: *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. Цвет. металлургия. 2018. No. 3. C. 68–83. DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2018-3-68-83.

Krokhalev A.V., Kharlamov V.O., Kuzmin S.V., Lysak V.I.

Fundamentals of wear-resistant coating production from chromium carbide powder mixture with binder metal by explosive compaction

The article presents experimental data on explosive compaction of chromium carbide (Cr_3C_2) powder mixtures with metals (Ti, Ni, Cu) provided with theoretical explanations. These data were used as a basis for stating science-based principles of composition selection and technology development to produce antifriction wear-resistant chromium carbide hard alloys and coatings by explosion. Explosive compaction of powder mixtures was carried out according to a scheme using a normally incident plane detonation wave in a wide range of loading parameters (powder heating temperature in shock waves varied from 200 to 1000 °C and maximum shock compression pressure varied from 4 to 16 GPa during experiments). Phase transformation analysis was carried out by the numerical thermodynamic

modeling of phase equilibrium using the Thermo-Calc software. Microstructure, chemical and phase compositions were studied using optical («Axiovert 40MAT» by Carl Zeiss, Germany), scanning («Versa 3D» and «Quanta 3D FEG» by FEI, USA), transmission («BS 540» by Tesla, Czech Republic, «Titan 80-300» and «Tecnai G2 20F» by FEI, USA) electron microscopes and «Solver Pro» atomic force microscope (LLC «NT-MDT», Zelenograd). Temperature stability and oxidation resistance at elevated temperatures of the materials obtained by explosion was studied using thermogravimetric analysis (TGA) using the «STA 449 F3 Jupiter» instrument (NETZSCH, Germany) in the synthetic air environment when heated to 1500 °C. Tribological tests were carried out on the MI-1M friction machine (MEZIMiV, Moscow) according to the pin-on-ring scheme with plunging in distilled water environment. The mechanisms of consolidation and formation of strong boundaries between powder material particles during explosive compaction are described. It is shown that hard alloys of chromium carbide with titanium bond obtained by explosion retain their phase compositions without any changes and resist to oxidation up to 600 °C, and also have significantly better anti-friction properties and wear resistance than the SGP-0,5 and KHN-20 materials used in water-lubricated friction couples until the present time.

Keywords: hard alloy, chromium carbide, titanium, explosive powder compaction, phase transformations, antifriction material.

Krokhalev A.V. – Dr. Sci. (Tech.), dean of Structural materials technology faculty, Volgograd State Technical University (VSTU) (400005, Russia, Volgograd, Lenina ave., 28). E-mail: kroch@vstu.ru.

Kharlamov V.O. – Cand. Sci. (Tech.), lead engineer of Shared Equipment Center, VSTU. E-mail: harlamov_vo@mail.ru.

Kuzmin S.V. – Dr. Sci. (Tech.), prof., Department of welding equipment and technology, vice-rector of VSTU. E-mail: weld@ vstu.ru.

Lysak V.I. – Dr. Sci. (Tech.), prof., acad. of RAS, head of the Department «Equipment and technology of welding production», rector of VSTU. E-mail: lysak@vstu.ru.

Citation: *Krokhalev A.V., Kharlamov V.O., Kuzmin S.V., Lysak V.I.* Osnovy tekhnologii polucheniya iznosostoikikh pokrytii iz smesei poroshkov karbida khroma s metallicheskoi svyazkoi vzryvnym pressovaniem. *Izv. vuzov. Tsvet. metallurgiya.* 2018. No. 3. P. 68–83. DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2018-3-68-83.

Введение

Прогресс ряда областей техники определяется успехами в создании новых материалов для использования в узлах трения, которые способны успешно работать в необычных, более тяжелых условиях: при повышенных температурах, высоких скоростях скольжения и удельных нагрузках, в агрессивных средах, вакууме, в условиях сильной радиации и т.п. Одним из перспективных направлений современного материаловедения в этой связи является разработка новых материалов триботехнического назначения [1], в частности антифрикционных твердых сплавов на основе карбида хрома (Cr₃C₂), оптимально сочетающих коррозионную стойкость и высокое сопротивление схватыванию с достаточно низкими значениями коэффициента трения [2-4].

Традиционно подобные материалы получают путем прессования исходных смесей порошков карбида и металлической связки и последующего спекания или нанесением на поверхность стальных деталей в виде покрытий газотермическим напылением [5]. 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 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 [6—10], в том числе смесей карбидов с металлами [11—13], 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 изучено в существенно меньшей степени. Наиболее распространена точка зрения, что этот процесс связан с появлением на границах соединяемых частиц областей интенсивной пластической деформации [14—17], подобных наблюдаемым при сварке взрывом [18]. Выполнение этого условия

Металловедение и термическая обработка

обеспечивает активацию контактных поверхностей и образование прочных связей между ними в соответствии с общими представлениями сварки давлением [18—20].

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 [9].

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 теоретическое объяснение и формирование на этой основе комплекса научнообоснованных принципов подбора состава и разработки технологии получения взрывом износостойких антифрикционных карбидохромовых твердых сплавов и покрытий.

Схемы нагружения смесей порошков

Как показали многочисленные исследования [9, 21], 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).

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 [18-20].

Использование плоского нагружения позволяет устранить вероятность выноса порошка с поверхности подложки за счет горизонтальной составляющей массовой скорости частиц за фронтом падающей и отраженных волн [9, 22]. Для уменьшения остаточной деформации плакируемой 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 невозмущенно-





Рис. 1. Схема нагружения (*a*) и внешний вид полученных образцов (б) *I* – электродетонатор; *2* – детонирующий шнур; *3* – заряд взрывчатого вещества; *4* – промежуточная прокладка; *5* – порошок; *6* – стальное основание;

7 – песчаная полушка

му порошку ударной волны, вдоль покрываемой поверхности.

Методика исследования

Для металлографических исследований и локального микрорентгеноспектрального анализа полученных прессовок использовали оптический микроскоп «Axiovert 40MAT» (Carl Zeiss, Германия), просвечивающий электронный микроскоп (ПЭМ) BS 540 (Tesla, Чехия), многофункциональные растровые электронные микроскопы (РЭМ) «Versa 3D» и «Quanta 3D FEG» (FEI, США) с интегрированной системой фокусированного ионного пучка для изготовления фольги, а также просвечивающие электронные микроскопы «Titan 80-300» и «Теспаі G2 20F» (FEI, США) с режимом трансмиссионного сканирования фольг. Температурную устойчивость и стойкость к окислению при повышенных температурах полученных взрывом материалов изучали с помощью термогравиметрического анализа (ТГА) на приборе «STA 449 F3 Jupiter» (NETZSCH, Германия) в среде синтетического воздуха при нагреве до 1500 °С. Для анализа фазовых превращений проводили численное термодинамическое моделирование равновесия фаз с применением программного комплекса «Thermo-Calc». Триботехнические испытания осуществляли на машине трения МИ-1М (МЭЗИМиВ, г. Москва) по схеме «штифт-кольцо» с врезанием в среде дистиллированной воды.

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) с различным содержанием компонентов (табл. 1) в широком диапазоне параметров нагружения (в соответствии с проведенными расчетами температура разогрева порошка в ударных волнах изменялась в опытах от 200 до 1000 °C, а максимальное давление ударно-волнового сжатия — от 4 до 16 ГПа), показало [9, 21], что в их структуре четко просматриваются образующие непрерывный скелет частицы карбидной фазы, между которыми располагаются металлическая связка и отдельные поры (рис. 2).

С увеличением интенсивности нагружения (высоты заряда, скорости детонации взрывчатого вещества, 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). Предварительное механическое уплотнение порошковых смесей (утряска) ведет к значительному повышению пористости прессовок за счет снижения температуры разогрева порошка при ударно-волновой обработке (см. рис. 3, *a*).



Рис. 2. Структура твердых сплавов, полученных взрывом *a* – оптическая микроскопия (Axiovert, Carl Zeiss, ×200); *б* – угольная реплика, ПЭМ (Tesla BS 540, ×5000); *в* – шлиф без травления, РЭМ (Quanta 3D FEG)



Рис. 3. Влияние давления ударно-волнового сжатия (p) на остаточную пористость (Π) твердых сплавов с различным содержанием титановой связки (об.%) и различной исходной плотностью (a) и с различным типом металлической связки (δ)

Порошковые смеси карбида хрома с титановой связкой уплотняются при обработке взрывом существенно лучше, чем смеси с медной и никелевой связками (рис. 3, δ). Это связано с тем, что акустическая жесткость титана значительно ниже, чем у меди и никеля, в результате чего он приобретает бо́льшую 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.

Приведенные данные позволяют сделать вывод, что использование титановой связки в составе исходной порошковой смеси на основе карбида хрома позволяет на практике реализовать принципиальную возможность получения взрывным

Таблица 1 Состав и насыпная плотность исходных порошковых смесей

Металл связки	Содержание связки		Насыпная плотность, г/см ³	
	об.%	мас.%	при свободной засыпке	после утряски
Медь	30	37	2,15	3,11
Никель	30	36	2,71	3,82
Титан	20	14	2,16	3,09
	30	22	1,91	2,63
	40	31	1,64	2,38
	50	40	1,42	2,02

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 (Cr₃C₂) с медной, никелевой и титановой связками, с использованием программного комплекса «Thermo-Calc» проводилось численное термодинамическое моделирование равновесия фаз в системах Cr-C-Cu, Cr-C-Ni и Cr-C-Ti. Результаты расчетов показали, что в случае медной и никелевой связок исходный фазовый состав порошковых смесей близок к равновесному и в процессе ударно-волновой обработки изменяться не должен. В сплавах карбида хрома с титаном при содержании последнего до 40 мас.% (см. рис. 4) равновесными фазами являются карбид титана TiC, карбид хрома Cr₃C₂, обедненные углеродом карбиды хрома Cr₇C₃ и Cr₂₃C₆ и твердый раствор Ті в Сг (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 превы-



Рис. 4. Квазибинарное сечение Cr₃C₂-Ti системы Cr-C-Ti

шающей 1000 °С, показали, однако, что в структуре полученных порошковых материалов форма и размеры частиц карбидной фазы соответствуют исходным (рис. 5).

Изучение линейного профиля распределения элементов между фазами выявило 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, протекать не успевают.

При использовании более жестких режимов нагружения, например при ударно-волновой обработке порошковой смеси карбида хрома с 40 мас.% 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, которая приводит к локализации деформации, вызывающей перегрев отдельных микрообъемов прессуемого материала вплоть до оплав-



Рис. 5. Вид частиц карбида хрома в исходном состоянии (*a*) и структура твердых сплавов Cr₃C₂-Ti, полученных взрывом (*б*) (РЭМ, Versa 3D)



Рис. 6. Распределение элементов между фазами твердого сплава (РЭМ, Quanta 3D FEG)

линия сканирования состава
 3 и 4 – содержание Cr, C и Ti соответственно

ления. Появление жидкой фазы обуславливает растворение в ней частиц исходного Cr₃C₂, выравнивание состава жидкости и формирование при



Рис. 7. Пенообразная составляющая на поверхности твердого сплава *a* – макроструктура, РЭМ (Quanta 3D FEG); *б* – структура межпоровых участков, РЭМ (Versa 3D)

дальнейшем охлаждении равновесной (см. рис. 4) структуры (рис. 7, δ), состоящей из карбида титана ТіС и твердого раствора титана в хроме.

Формирование прочных межфазных границ и их структура

Твердость материалов на основе карбида хрома Cr_3C_2 с медной, никелевой и титановой связками с повышением 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).

Температура 500—600 °С, при которой наблюдается сварка частиц порошка друг с другом на стадии уплотнения, соответствует температуре $(0,35\div0,4)t_{пл}$ карбида хрома, при которой происходит его переход в пластичное состояние. Данный факт соотносится с современной теорией сварки в твердой фазе, согласно которой этот переход делает возможным скольжение дислокаций и их выход в процессе де-

формирования 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 1150 HV, см. рис. 8) доказывают принципиальную возможность формирования консолидированных твердых сплавов на стадии прессования без последующего спекания.

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 представляет собой переходную



Рис. 8. Влияние температуры разогрева (*t*) при ударно-волновом сжатии на твердость (*HV*) материалов с различным типом металлической связки (*a*) и различным ее содержанием (об.%) (*б*)



Рис. 9. Вид излома образцов сплавов системы Cr₃C₂-Ti *a* – межкристаллитный, РЭМ (Versa 3D); *б* – транскристаллитный, РЭМ (Quanta 3D FEG)



Рис. 10. Микроструктура (*a*) зоны соединения карбидной и металлической фаз в твердых сплавах системы Cr₃C₂-Ti и распределение элементов между фазами (*б*) *1*, *2* – содержание Ti и Cr соответственно; *3* – линия сканирования состава (фольга, ПЭМ, Tecnai G2 20F)

зону сложного состава и строения (рис. 10-12) толщиной 50-100 нм, содержащую два кристаллических слоя со стороны Cr_3C_2 и Ті соответственно (рис. 10, *a*), между которыми располагается аморфная прослойка толщиной 5-7 нм (рис. 12).

В пределах переходной зоны наблюдается непрерывное монотонное изменение содержаний Cr и Ti (см. рис. 10, δ) при практически неизменной доле углерода (см. рис. 11). Подобное строение и состав границ позволяют объяснить выявленные различия в твердости материалов с титановой, никелевой и медной связками (см. рис. 8, *a*) влиянием склонности данных металлов к карбидообразованию, определяющим энергию (и, соответственно, 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 Cr₃C₂ вместо традиционного никеля.



Рис. 11. Распределение элементов между фазами (фольга, ПЭМ, Titan 80-300)

1 – линия сканирования состава;
2, 3, 4 – содержание Сг, С и Ті соответственно

Металловедение и термическая обработка



Рис. 12. Атомное строение граничной фазы в твердых сплавах системы Cr₃C₂—Ti (фольга, ПЭМ, Titan 80-300) *1*, *2* – зоны с кристаллическим строением и преобладанием в составе «граничной фазы» Cr и Ti соответственно; *3* – зона с аморфным строением

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 Ті плоской, нормально падающей детонационной волной (по схеме рис. 1, *a*) и использование параметров нагружения, обеспечивающих формирование твердых сплавов на стадии прессования, позволяют одновременно получать покрытия из них (см. рис. 1, *б* и 13, *a*). Для этого требуется применение порошковых смесей с достаточным количеством металлической связки (\geq 30 об.%). Прочность соединения покрытий со стальным основанием при испытаниях на срез при этом составляет 25—40 МПа (рис. 13, δ), а разрушение образцов происходит преимущественно по материалу покрытия, что говорит о достижении равнопрочности на границе раздела «твердый сплав—подложка».

При отслоении покрытий из твердых сплавов, содержащих недостаточное количество связки, отмечается разрушение 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. 13, δ) с увеличением содержания Ті в исходной порошковой смеси можно объяснить снижением коэффициента линейного термического расширения (КЛТР) твердых сплавов от 10,1·10⁻⁶ до 9,5·10⁻⁶ °С⁻¹ при повышении содержания в них титановой связки от 20 до 50 %, а причиной возрастания прочности соединения с увеличением давления ударно-волнового сжатия — считать эффект роста прессовок при разгрузке за счет упругого последействия, который в рассматриваемой ситуации ослабляет эффект торможения усадки покрытия в процессе охлаждения.

С целью снижения напряжений используемая схема нагружения (см. рис. 1, *a*) была модифици-



Рис. 13. Микроструктура (*a*) и прочность соединения со стальной основой на срез покрытий из твердых сплавов системы Cr₃C₂-Ti в зависимости от содержания титановой связки (об.%) (*б*)



Рис. 14. Микроструктура зоны соединения твердого сплава со стальным основанием через прослойку титана (*a*) и прочность соединения покрытий со стальной основой на срез при различном содержании титановой связки (*б*)

рована 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. 14, a). Это позволило в конечном итоге повысить прочность соединения твердых сплавов с подложкой более чем в 2 раза (рис. 14, δ).

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 (TO) — отжигом — для уменьшения остаточных напряжений.

Прочность соединения с основой покрытий с 30 об.% связки после отжига при t = 400 °C составила 130 МПа, что почти в 2 раза превышает ее значение до ТО (рис. 15). Проведение исследований микроструктуры титановой прослойки между твердым сплавом и стальным основанием показало, что в процессе отжига при t = 400 °C имеет место рекристаллизация титана, в результате которой исходные, вытянутые в направлении деформации (перпендикулярно импульсу давления) зерна размером 500—800 нм (рис. 16, *a*) заменяются пространственно разориентированными равноосными зернами (рис. 16, 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 ТО в условиях близких температур покрытия и подложки из-за разницы в значениях их КЛТР. Поскольку численное значение КЛТР 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.



Рис. 15. Влияние температуры термообработки на прочность соединения с основой (τ_{cp}) и твердость покрытия (*HRA*)



Рис. 16. Микроструктура титановой прослойки до термической обработки (*a*) и после отжига при t = 400 °C (*б*) (шлиф, ACM, Solver Pro)

При температуре отжига 800 °С уровень вновь появившихся напряжений становится столь высок, что вызывает отслоение покрытия.

Описанный характер изменения напряженного состояния покрытия при отжиге (растяжение при t < 400 °C и сжатие при $t = 400 \div 700$ °C) может объяснить также наблюдаемое увеличение твердости покрытий в интервале температур от 300 до 700 °C (см. рис. 15). Снижение твердости материала покрытия при температуре отжига 800 °C может быть связано с релаксацией напряжений, вызванной отслоением покрытия от подложки.

Приведенные данные позволяют сделать вывод, что взрывное нагружение смесей порошков карбида хрома и титана позволяет в полной мере реализовать совмещение процессов формирования порошковых твердых сплавов с их нанесением в виде покрытий на монолитные основания.

Эксплуатационные свойства покрытий из твердых сплавов Cr₃C₂—Ti

Фазовый состав твердых сплавов карбида хрома Cr_3C_2 с титановой связкой, полученных взрывным прессованием, является термодинамически неравновесным. Следовательно, воздействие на них достаточно высоких температур может вызывать изменение их фазового состава и структуры — это существенный фактор, определяющий температурные границы условий эксплуатации, в которых могут применяться данные материалы и покрытия из них.

Изучение термической устойчивости полученных взрывом твердых сплавов карбида хрома и титана при нагреве от 300 до 1200 °С показало, что их исходное двухфазное состояние и описанное выше специфическое строение межфазных границ сохраняются практически в неизменном виде вплоть до температур порядка 600 °С (рис. 17, a-d). Единственным превращением, которое удается зафиксировать в данном температурном интервале, является рекристаллизация титана при t = 400 °С (рис. 17, e) с интенсивным ростом рекристаллизованного зерна до температур ~500 °С (рис. 17, e).

С увеличением температуры нагрева сплава после взрывной обработки до 650 °С (рис. 17, *e*) внутри межфазного граничного слоя наблюдается появление мелкодисперсных зародышей новых фаз, которые при t = 700 °С (рис. 17, *ж*) сливаются и образуют два отдельных диффузионных слоя, растущих в противоположных направлениях. За счет их роста при t = 1200 °С исходные фазы в сплаве полностью исчезают (рис. 17, *з*).

Вторым важным фактором, лимитирующим температурные границы области возможного применения разрабатываемых материалов, может стать их стойкость к окислению при повышенных температурах.

Проведение термогравиметрического анализа (ТГА) с помощью прибора «STA 449 F3 Jupiter» в среде синтетического воздуха при нагреве до 1500 °С показало, что твердые сплавы карбида хрома с титановой связкой, полученные взрывом, как при первом, так и при повторном нагревах не окисля-



Рис. 17. Микроструктуры твердых сплавов, полученных взрывным прессованием порошковых смесей карбида хрома с 50 об.% титана, после нагрева до различных температур (РЭМ, Versa 3D)

а − исходное состояние *б*−*з*: *t* = 300 °C (*б*), 400 (*в*), 500 (*г*), 600 (*д*), 650 (*е*), 700 (*ж*), 1200 (*з*) Металловедение и термическая обработка



Рис. 18. Исходная структура (*a*) и вид поверхности трения (*б*) твердых сплавов Cr₃C₂ + 50 % Ti (РЭМ, Versa 3D)



Рис. 19. Исходная структура (a) и вид поверхности трения (б) силицированного графита (РЭМ, Versa 3D)

Ta	блица 2	2
	-	

Антифрикционные	характеристики	и пар трения и	износ материалов
- m - m - m - m - m - m - m - m - m - m			monov marepinatoz

	Разработанные материалы на основе Cr ₃ C ₂		Применяемые материалы	
Свойство материала	Содержание титана, об.%			WVII 20
	30	50	CI 11-0,5	КАН-20
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

ются до t = 600 °C. Температура начала взаимодействия с окислительной средой (~650 °C) при этом совпадает с температурой начала диффузионного взаимодействия исходных фаз при нагреве. Данный факт позволяет предположить, что начало обоих этих процессов определяется одним и тем же фактором — термической активацией диффузии элементов внедрения (углерода и кислорода) в кристаллической решетке фазовых составляющих исследуемого материала.

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 на машине трения МИ-1М по схеме «штифт—кольцо» с врезанием [4].

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. 18) и хрупким разрушением и выкрашиванием SiC (рис. 19).

Наиболее высокие антифрикционные свойства покрытий на основе карбида хрома с титановой связкой наблюдаются при содержании связки 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 Cr₃C₂-Ті по износостойкости и предельным нагрузкам сохранения жидкостного и граничного режимов трения (см. табл. 2).

Выводы

1. Использование взрывного нагружения порошковых смесей 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 применяемого в качестве связки металла и его склонность к карбидообразованию. Величина первого показателя определяет степень уплотнения порошковых смесей при ударно-волновой обработке, а второго — прочность формирующихся границ между карбидной и металлической составляющи-

ми твердого сплава. С этих позиций оптимальной связкой при получении взрывом твердых сплавов и покрытий на основе Cr₃C₂ 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 $(0,35\div0,4)t_{пл}$ для Cr₃C₂, что соответствует переходу последнего в пластичное состояние.

4. Образующаяся при взрывном компактировании прочная граница между карбидом хрома и титаном представляет собой переходную зону сложного состава и строения толщиной 50—100 нм, содержащую два кристаллических слоя со стороны Cr_3C_2 и Ті соответственно, между которыми располагается аморфная прослойка толщиной 5—7 нм. В пределах переходного слоя наблюдается непрерывное монотонное изменение содержаний Сг и Ті при практически неизменной концентрации углерода.

5. Максимально допустимая температура разогрева при взрывном компактировании смесей порошков Cr_3C_2 и Ті 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.

6. Нагружение смесей порошков Cr_3C_2 и Ті на монолитных подложках плоской, нормально падающей детонационной волной позволяет совместить процессы формирования порошковых твердых сплавов и их нанесения в виде покрытий на монолитные 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.

7. Твердые сплавы карбида хрома с титановой связкой, полученные взрывом, сохраняют неизменным свой фазовый состав и не окисляются до температуры 600 °C. Химическое взаимодействие компонентов сплава между собой и с окислительной внешней средой начинается при температурах от 650 °C и определяется диффузией элементов внедрения — углерода и поглощаемого из внешней среды кислорода. В результате химического взаимодействия исходный термодинамически неравновесный фазовый состав сплавов заменяется равновесным.

8. Антифрикционные свойства и износостойкость твердых сплавов системы Cr_3C_2 —Ті 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».

Работа выполнена при поддержке РНФ в рамках проекта № 18-19-00518.

Литература

- 1. *Zum Gahr K.H.* Microstructure and wear of materials. Vol. 10. Amsterdam: Elsevier, 1987.
- Wang D.-Y., Weng K.-W., Chang C.-L., Ho W.-Y. Synthesis of Cr₃C₂ coatings for tribological applications // Surf. Coat. Technol. 1999. No. 120–121. P. 622–628.
- Li J.-F., Huang J.-Q., Zhang Y.-F., Ding C.-X. Tribological properties of plasma-sprayed coatings under waterlubricated sliding // J. Inorg. Mater. 1998. No. 13. P. 519–520.
- Krokhalev A.V., Kharlamov V.O., Lysak V.I., Kuz'min S.V. Friction and wear on hard alloy coatings of the Cr₃C₂—Ti system over silicified graphite in water // J. Mater. Sci. 2017. Vol. 52. Iss. 17. P. 10261–10272.
- Groover M.P. Fundamentals of modern manufacturing: Materials, processes and systems. 4th ed. Danvers: John Wiley & Sons, Inc., 2010.
- Альтиулер Л.В., Трунин Р.Ф., Урлин В.Д., Фортов В.Е., Фунтиков А.И. Развитие в России динамических методов исследований высоких давлений // Успехи физ. наук. 1999. Т. 169. No. 3. С. 323—344.
- 7. *Рогозин В.Д.* Взрывная обработка порошковых материалов. Волгоград: ВолгГТУ, 2002.
- 8. Pruemmer R.A., Balakrishna Blat T., Siva Kumar K., Hokamoto K. Explosive compaction of powders and composites. Science Publishers, 2006.
- Лысак В.И., Крохалев А.В., Кузьмин С.В., Рогозин В.Д., Каунов А.М. Прессование порошков взрывом. М.: Машиностроение, 2015.

- Meyers M. Shock waves: equations of state, in dynamic behavior of materials. N.Y.: John Wiley and Sons, Inc., 1994.
- Lee S.H., Hokamoto K. WC/Co coating on a mild steel substrate through underwater shock compaction using a self combustible material layer // Mater. Trans. 2007. Vol. 48. No. 1. P. 80–83.
- Яковлев И.В., Оголихин В.М., Шемелин С.Д. Взрывное изготовление металлокерамических защитных контейнеров // Вестн. Перм. нац. иссл. политехн. ун-та. Машиностроение, материаловедение. 2012. Т. 14. С. 55—60.
- Buzyurkin A.E., Kraus E.I., Lukyanov Ya.L. Explosive compaction of WC + Co mixture by axisymmetric scheme // J. Phys.: Conf. Ser. 2015. Vol. 653. No. 1. P. 012036.
- Бондарь М.П., Нестеренко В.Ф. Деформации на контактах и критерии образования соединения при импульсных воздействиях // Физика горения и взрыва. 1991. Т. 27. No. 3. С. 103–117.
- Staver A.M. Metallurgical effects under shock compression of powder materials // Shock waves and high-strain-rate phenomena in metals. Concepts and applications / Eds. M.A. Meyers, L.E. Murr. N.Y.; London: Plenum Press, 1981. P. 865–880.
- Бондарь М.П. Компактирование взрывом: тип микроструктуры контактных границ, созданный при образовании прочной связи // Физика горения и взрыва. 2004. Т. 40. No. 4. С. 131–140.
- Бондарь М.П., Ободовский Е.С., Псахье С.Г. Изучение особенностей микроструктуры зоны контактного взаимодействия частиц порошков при динамическом прессовании // Физ. мезомеханика. 2004. Т. 7. No. 3. C. 17–23.
- 18. Лысак В.И., Кузьмин С.В. Сварка взрывом. М.: Машиностроение, 2005.
- Каракозов Э.С. Соединение металлов в твердой фазе. М.: Металлургия, 1976.
- Красулин Ю.Л., Назаров Г.З. Микросварка давлением. М.: Металлургия, 1976.
- Крохалев А.В., Авдеюк О.А., Приходьков К.В., Савкин А.Н., Кузьмин С.В., Лысак В.И. Технология взрывного плакирования заготовок твердыми сплавами // Вестн. машиностроения. 2013. No. 11. С. 45—48.
- Kaunov A.M., Bukin V.M. Explosive application of coatings // Sov. Powder Metall. Met. Ceram. 1984. Vol. 23. No. 1. P. 42–45.

References

1. *Zum Gahr K.H.* Microstructure and wear of materials. Vol. 10. Amsterdam: Elsevier, 1987.

- Wang D.-Y., Weng K.-W., Chang C.-L., Ho W.-Y. Synthesis of Cr₃C₂ coatings for tribological applications. Surf. Coat. Technol. 1999. No. 120–121. P. 622–628.
- Li J.-F., Huang J.-Q., Zhang Y.-F., Ding C.-X. Tribological properties of plasma-sprayed coatings under waterlubricated sliding. J. Inorg. Mater. 1998. No. 13. P. 519– 520.
- Krokhalev A.V., Kharlamov V.O., Lysak V.I., Kuz'min S.V. Friction and wear on hard alloy coatings of the Cr₃C₂—Ti system over silicified graphite in water. *J. Mater. Sci.* 2017. Vol. 52. Iss. 17. P. 10261–10272.
- Groover M.P. Fundamentals of modern manufacturing: Materials, processes and systems. 4th ed. Danvers: John Wiley & Sons, Inc., 2010.
- Al'tshuler L.V., Trunin R.F., Urlin V.D., Fortov V.E., Funtikov A.I. Razvitie v Rossii dinamicheskikh metodov issledovanii vysokikh davlenii [Development of high-pressure dynamical measurement techniques in Russia]. Uspekhi fizicheskikh nauk. 1999. Vol. 169. No. 3. P. 323–344.
- Rogozin V.D. Vzryvnaya obrabotka poroshkovykh materialov [Explosive treatment of powders materials]. Volgograd: VolgGTU, 2002.
- Pruemmer R.A., Balakrishna Blat T., Siva Kumar K., Hokamoto K. Explosive compaction of powders and composites. Science Publishers, 2006.
- Lysak V.I., Krokhalev A.V., Kuz'min S.V., Rogozin V.D., Kaunov A.M. Pressovanie poroshkov vzryvom [Explosive pressing of powders]. Moscow : Mashinostroenie, 2015.
- Meyers M. Shock waves: equations of state, in dynamic behavior of materials. N.Y.: John Wiley and Sons, Inc., 1994.
- Lee S.H., Hokamoto K. WC/Co coating on a mild steel substrate through underwater shock compaction using a self combustible material layer. *Mater. Trans.* 2007. Vol. 48. No. 1. P. 80–83.
- 12. Yakovlev I.V., Ogolikhin V.M., Shemelin S.D. Vzryvnoe izgotovlenie metallokeramicheskikh zashchitnykh konteinerov [Explosive manufacture of metal-ceramic protective containers]. Vestnik Permskogo natsional'nogo

issledovatel'skogo politekhnicheskogo universiteta. Mashinostroenie, materialovedenie. 2012. Vol. 14. P. 55–60.

- Buzyurkin A.E., Kraus E.I., Lukyanov Ya.L. Explosive compaction of WC + Co mixture by axisymmetric scheme. J. Phys.: Conf. Ser. 2015. Vol. 653. No. 1. P. 012036.
- Bondar' M.P., Nesterenko V.F. Deformatsii na kontaktakh i kriterii obrazovaniya soedineniya pri impul'snykh vozdeistviyakh [Deformations on contacts and criteria for the formation of a compound under impulse influences]. *Fizika goreniya i vzryva*. 1991. Vol. 27. No. 3. P. 103–117.
- Staver A.M. Metallurgical effects under shock compression of powder materials. In: Shock waves and high-strainrate phenomena in metals. Concepts and applications. Eds. M.A. Meyers, L.E. Murr. N.Y.; London: Plenum Press, 1981. P. 865–880.
- Bondar' M.P. Kompaktirovanie vzryvom: tip mikrostruktury kontaktnykh granits, sozdannyi pri obrazovanii prochnoi svyazi [Blast compacting: the type of contact boundary microstructure created in the formation of a strong bond]. *Fizika goreniya i vzryva*. 2004. Vol. 40. No. 4. P. 131–140.
- Bondar' M.P., Obodovskii E.S., Psakh'e S.G. Izuchenie osobennostei mikrostruktury zony kontaktnogo vzaimodeistviya chastits poroshkov pri dinamicheskom pressovanii [The study of the microstructure of the contact zone of powder particles during dynamic pressing]. *Fizicheskaya mezomekhanika*. 2004. Vol. 7. No. 3. P. 17–23.
- Lysak V.I., Kuz'min S.V. Svarka vzryvom [Explosion welding]. Moscow: Mashinostroenie, 2005.
- 19. *Karakozov E.S.* Soedinenie metallov v tverdoi faze [Metals in the solid phase]. Moscow: Metallurgia, 1976.
- 20. *Krasulin Yu.L. Nazarov G.Z.* Mikrosvarka davleniem [Pressure microwelding]. Moscow: Metallurgia, 1976.
- Krokhalev A.V., Avdeyuk O.A., Prikhod'kov K.V., Savkin A.N., Kuz'min S.V., Lysak V.I. Explosive coating with hard alloys. Russ. Eng. Res. 2014. No. 34. P. 85–88.
- Kaunov A.M., Bukin V.M. Explosive application of coatings. Sov. Powder Metall. Met. Ceram. 1984. Vol. 23. No. 1. P. 42–45.