

УДК 661.665.3

В.И. Ковтун, канд. техн. наук, **О.Н. Григорьев**, член-корр. НАН Украины, **Н.Д. Бега**,
канд. физ-мат. наук, **В.М. Волкогон**, д-р техн. наук,
М.В. Карпец, д-р физ-мат. наук

Институт проблем материаловедения им. И.Н. Францевича НАН Украины, г. Киев

СТРУКТУРА ПОРОШКОВ WC, ОБРАБОТАННЫХ УДАРНЫМИ ВОЛНАМИ

In the cylindrical tree-contour of saving dusts WC are treated by shock waves. Shock waves were generated at explosion of an explosive charge of makeup TG50, which speed of a knocking of 7.3 km/s, pression in a detonation wave 20 GPa. After handling the substructure, parameters of a lattice a method of radiography studied fractional makeup of dusts a method of scanning electron microscopy.

It is fixed, that shock-wave handling of dust WC results in change of fractional makeup at the expense of crushing out of particles. Features of x-ray diffraction curved lines allow counting, that in particles there is nano dispersible a component with the size of grains about 4 nm in an amount up to 60 %. Varies, the periods of a lattice and volume of a low level cell.

Введение

Карбид вольфрама является основным компонентом твердых сплавов, которые с момента их разработки в 1909 г. и с 1923 г. до настоящего времени широко применяются в режущем и буровом инструментах, при обработке металлов давлением, в деревообработке, для изготовления высокотемпературных, коррозионно и окалиностойких конструкционных деталей, в наплавочных материалах.

Несмотря на почти столетний период применения твердых сплавов, продолжают поиски путей улучшения их свойств. Поиски ведутся преимущественно в направлении улучшения качества исходных материалов, усовершенствования состава и основных технологических операций при производстве твердых сплавов и изделий из них. В то же время известно, что при обработке ударными волнами порошков различных соединений металлов, в том числе тугоплавких, можно значительно уменьшить размеры частиц и ОКР, генерировать в них высокую плотность линейных и точечных дефектов. Это позитивно влияет на процесс последующего спекания, позволяя в ряде случаев снижать температуру спекания и получать более плотные образцы [1 – 3].

Результаты изучения воздействия ударных волн на порошки ряда тугоплавких соединений, в том числе WC, приведены в [4]. Ударное сжатие порошка WC в цилиндрической ампуле привело к появлению на рентгенограммах дополнительных линий, интенсивность которых повышалась с увеличением амплитуды ударных волн. Эти линии соответствовали

-W₂C. Исследователи полагают, что при ударном воздействии произошло частичное разложение WC на W₂C и C, однако не сообщают о появлении на рентгенограммах линий, которые можно отнести к углероду.

Результаты изучения ударной сжимаемости компактных образцов WC приведены в [5 – 8]. Например, был определен динамический предел упругости, который оказался равным 4 ГПа (по сравнению с 15 ГПа у W_4C) [5]. Исследователи выдвинули также интересное предположение о том, что при соблюдении правила аддитивности давления для сплавов и соединений при ударном сжатии, а также нестандартном виде D-U зависимостей в некоторых карбидах, в том числе и WC, возможен переход углерода в алмазную фазу [6 – 8]. Однако в исследованиях не приводятся данные о структуре порошков WC после ударного сжатия, субструктуре, фазовом составе, параметрах кристаллической решетки, свойствах спеченных образцов. Это побудило авторов к постановке и выполнению настоящей работы.

Материалы и методика

Обработка порошков. Использовали порошок WC, полученный ООО «Металлоке-рам» согласно ТИ 26591.И-2002. Рентгенографически выявили небольшое количество W_2C . Содержание связанного С в карбиде составляет $6,12 \pm 0,1$ % масс. Свободный углерод отсутствовал. Так как порошок содержал довольно большое количество крупных агломератов, состоящих из припекшихся друг к другу более мелких изометричных частиц, его подвергли предварительному сухому помолу в течение 5 ч в твердосплавном барабане. Мелющие тела – твердосплавные шары диаметром 10 – 15 мм. Удельная поверхность порошка, определенная методом адсорбции азота, после размола увеличилась с $0,13 \text{ м}^2/\text{г}$ в исходном состоянии до $0,3 \text{ м}^2/\text{г}$. Максимальный размер частиц составлял 10 – 12 мкм, минимальный – $1,8 - 2$ мкм.

Для ударно-волновой обработки было разработано трехконтурное цилиндрическое устройство сохранения, конструкция которого предотвращала как затухание ударной волны, так и ее усиление до образования по оси устройства трехударной волновой конфигурации. Схема устройства в сечении, перпендикулярном к его продольной оси, и некоторые геометрические параметры показаны на рис. 1.

Для того чтобы исключить взаимные контакты частиц WC и припекание их друг к другу при прохождении ударной волны, приготовили смесь из 60 % порошка инертного наполнителя и 40 % порошка WC. Смесь порциями засыпали в каждый контур и прессовали до плотности 50 % теоретической. Всего в устройство запрессовали 1,5 кг порошка WC без учета инертного наполнителя.

Перед засыпанием смеси и прессованием все поверхности устройства, контактирующие со смесью, футеровали молибденовой фольгой толщиной 20 мкм для предотвращения загрязнения смеси железом. Ударная волна генерировалась при детонации цилиндрического литого заряда взрывчатого вещества состава ТГ50 (50 % масс. тротила и 50 % масс. гексогена). Скорость детонации составляла 7,3 км/с, давление в детонационной волне – 20 ГПа. После взрыва отрезали верхнюю и нижнюю части устройства и выпрессовали каждый контур отдельно. Затем уплотненную смесь поместили в емкость с горячей дистиллированной водой, инертный наполнитель растворился. После трехкратного промывания порошок WC высушили и исследовали.

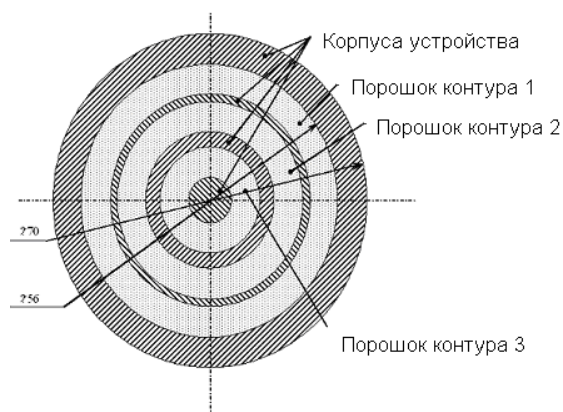


Рис. 1. Схема трехконтурного цилиндрического устройства хранения

Дифрактометрические съемки порошков и спеченных образцов проводили в $\text{CuK}\alpha$ -излучении с использованием изогнутого графитового монохроматора на дифрагированном пучке. В качестве внутреннего эталона использовали порошок кремния. Дифрактометрическое высокотемпературное *in situ* изучение образцов осуществляли с помощью высокотемпературной приставки УВД-2000 в гелиевой атмосфере. Во время съемок дифрактограмм при высоких температурах объем приставки продували гелием с избыточным давлением 20 кПа по сравнению с атмосферным. Обработку кривых (исключение фона, сглаживание, разделение накладывающихся кривых и выделение $\text{K}\alpha_1$ -составляющей, определение параметров профиля линий) осуществляли с помощью соответствующих программ.

Результаты и обсуждение

Дисперсность и состав порошков. Фракционный состав порошков WC после предварительного помола показан на рис. 2, а, извлеченных из трех контуров после ударно-волновой обработки – на рис. 2, б – г.

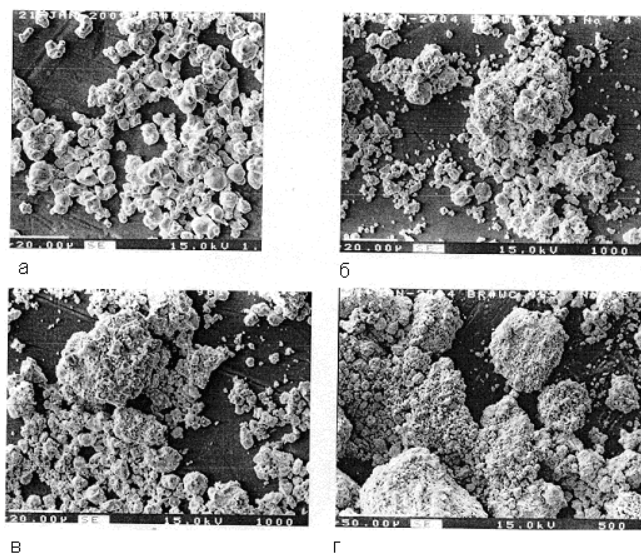


Рис. 2. Фракционный состав порошков WC до и после обработки ударными волнами: а - до обработки; б - обработанный ударной волной в контуре 1; в – в контуре 2; г – в контуре 3. Везде увеличение $\times 1000$

Как видим на рис. 2, после ударно-волновой обработки размер частиц порошков существенно уменьшился. В контуре 1 средний размер частиц составил 4 – 5 мкм, в контуре 2 – 3 – 4 мкм, в контуре 3 – 1 – 2 мкм. Все порошки агломерированы, особенно сильно в контуре

3. Соответственно увеличилась площадь удельной поверхности: в контуре 1 – 0,4 м²/г, в контуре 2 – 0,51 м²/г, в контуре 3 – 0,64 м²/г. Изменилось также содержание С в WC. Так, согласно данным химического анализа в порошке из контура 3 содержание С уменьшилось до 5,9 % масс. по сравнению с 6,12±0,1 % масс. в порошке WC после предварительного помола в течение 5 ч.

Первым результатом обработки порошков WC является изменение фракционного состава – увеличение мелких фракций вследствие дробления крупных частиц. Такое изменение наблюдалось, например, в порошках В₄С [2; 3], однако механизм дробления при этом не рассматривался.

Можно полагать, что размещенные в пластической матрице частицы разрушаются в результате прохождения по ним последовательно волн сжатия и расширения. При этом во фронте волны сжатия, если давление в ней выше предела упругости Гюгонио, образуется высокая концентрация межузельных атомов, дислокаций и вакансий [9]. Часть этих дефектов вместе с ударной волной выходит на поверхность частиц, а от поверхности в частицу движется волна расширения. Навстречу ей с тыльной поверхности частицы движется вторая волна расширения. В месте их встречи напряжение сжатия превращается в такое же напряжение растяжения. Наличие больших растягивающих напряжений и дефектности частиц приводит к разрушению последних.

Уменьшение концентрации углерода в порошках вероятнее всего связано с ударно-волновой обработкой. В [9] предложен механизм образования межузельных атомов и вакансий с помощью радиоактивных изотопов; экспериментально доказано перенесение в твердом теле (Mo) атомов углерода на расстояние до 5 мм. Кроме того, в [10] на примере сплава Fe-0,14 масс. % С показано, что в ударной волне возможны разрыв межатомных связей в Fe₃C, образование межузельных атомов С и их перемещение от границы Fe₃C-Fe на расстояние до 10 мкм. Можно полагать, что и в WC во фронте ударной волны генерируются не только линейные, но и точечные дефекты, в том числе межузельные атомы углерода. Так как энергия перемещения межузельных атомов ниже, чем вакансий [11], они способны перемещаться на большие расстояния и вследствие малого размера частиц WC выходить в зависимости от Р-Т параметров ударной волны на их первоначальные или вновь образованные поверхности, образуя пленки свободного углерода, или покидать частицы, переходя в матрицу.

Рентгенографические исследования порошков WC. Типичный вид рентгенограмм порошков WC показан на рис. 3.

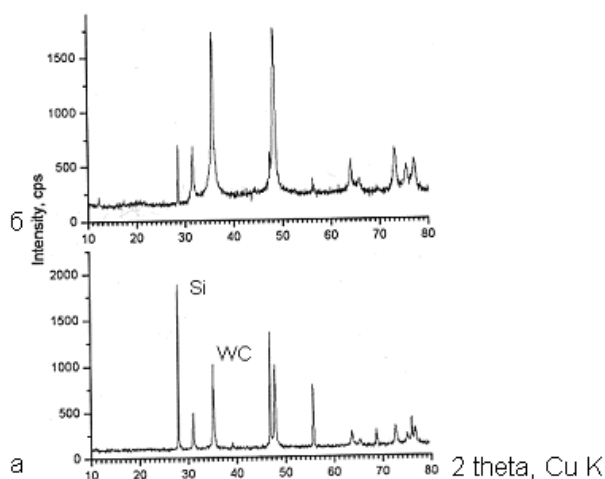


Рис. 3. Рентгенограммы порошков WC (с кремниевым эталоном): а – исходное состояние; б – после ударно-волновой обработки, контур 2

Порошки карбида вольфрама в состоянии поставки характеризовались высокой степенью совершенства, на что указывает малая ширина дифракционных линий (совпадающая с шириной линий эталона кремния) и отсутствие фона диффузного рассеивания (рис. 3, а).

Профиль линий при этом хорошо описывался функцией Гаусса. В порошках WC после размола и ударно-волновой обработки (контур 2) существенно увеличилась полуширина линий (рис. 3, б), появился диффузный фон у основания линий, форма которых описывалась функцией Коши (рис. 4, а).

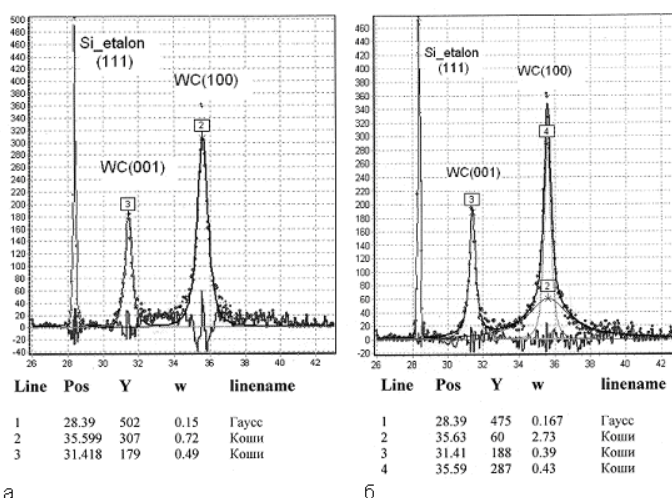


Рис. 4. Фрагменты рентгенограммы порошка WC после УВО; обработка рефлекса (100) как одиночного (а) и двойного (б)

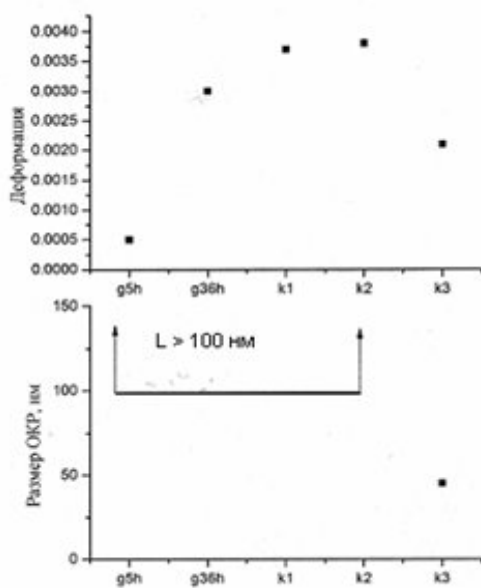


Рис. 5. Изменения параметров субструктуры компоненты WC₁ при размоле и ударно-волновой обработке: g5h – размол в течение 5 ч; g36h – в течение 36 ч; k1 – ударно-волновая обработка, контур 1; k2 – контур 2; k3 – контур 3

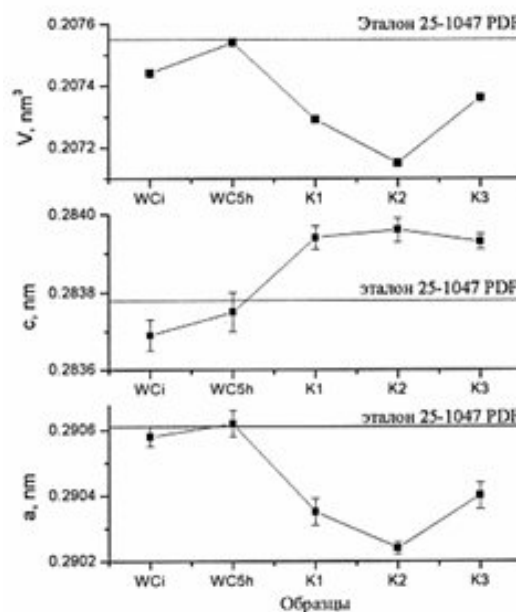


Рис. 6. Изменения периодов и объема элементарной ячейки порошков карбида вольфрама при размоле и ударно-волновой обработке: WC₁-порошки в состоянии поставки; WC5h – размол в течение 5 ч; k1 – ударно-волновая обработка, контур 1; k2 – контур 2; k3 – контур 3

Интенсивность в области «хвостов» линий увеличилась до такой степени, что при определении параметров и формы линий удовлетворительная невязка разделения обеспечивалась только при представлении дифракционной линии в виде суммы двух накладывающихся компонент различной ширины (рис. 4, б). Эти компоненты соответствуют двум, образуя-

щимся при обработке структурным составляющим частиц порошка условно обозначенных WC_I и WC_{II} с различными уровнями микродеформаций и дисперсности. Согласно расчетам количество частиц WC_I составляет ~ 40 % об., - $WC_{II} \sim 60$ % об.

Зависимости физического уширения линий от угла дифракции для порошков с компонентой WC_I изучали методом аппроксимации. Результаты изучения показаны на рис. 5.

Во всех состояниях, за исключением порошка из контура 3, ОКР > 100 нм и, следовательно, уширение линий обусловлено микродеформациями. Видно, что микродеформации $\langle \epsilon \rangle_{II}$ порошков из контуров 1 и 2 значительно больше, чем после размола, и практически одинакова для обоих контуров, что свидетельствует об отсутствии градиентов параметров ударной волны. В частицах порошка из контура 3 фиксируется диспергирование с формированием ОКР размером ~ 45 нм, сопровождающееся падением уровня $\langle \epsilon \rangle_{II}$. Это вызвано не снижением параметров ударной волны (дробление частиц в этом контуре наибольшее, см. рис. 2, г), а их значительным увеличением. При этом температура во фронте ударной волны и остаточная температура достигли значений, при которых произошли частичный отжиг и упорядочение дефектов.

Вторая компонента порошка WC_{II} обнаруживается только на малоугловых линиях, включая (101) на угле $48,2^\circ 2\theta$. В связи с большой шириной линий ($\sim 2,7^\circ$ у рефлекса (001) $_{WC}$ на угле дифракции $35,6^\circ 2\theta$) с увеличением угла дифракции увеличивающаяся ширина делает практически невозможной выделение дифракции на больших углах. Таким образом, анализ природы уширения линий затруднен в связи с необходимостью его проведения по одной – двум малоугловым линиям. Большое уширение линий WC_{II} может обуславливаться высокой дисперсностью (4 нм) или недопустимо высокими микродеформациями (до 1,6 %). В высокодисперсных порошках обычно обеспечены условия релаксации напряжений и уширение линий может обуславливаться преимущественно дисперсностью. Таким образом, приходим к выводу об образовании нанодисперсной составляющей при ударно-волновой обработке порошков карбида вольфрама. Этот вывод плохо согласуется с тем, что в компоненте WC_I , напротив, уширение кривых связано с микродеформациями, а не измельчением ОКР. Поэтому необходимо дальнейшее исследование особенностей структурного состояния порошков после ударно-волновой обработки, в том числе в связи с поведением примесей в порошках.

Результаты определения параметров a и c решетки, а также объема V элементарной ячейки для порошков показаны на рис. 6. В целом ударно-волновая обработка в контурах 1 и 2 сопровождается увеличением периода решетки c , уменьшением периода решетки a и в результате снижением объема элементарной ячейки. В контуре 3 происходит релаксация периодов и объема элементарной ячейки с частичным возвратом к исходным значениям. Этот результат аналогичен зафиксированному при анализе характеристик субструктуры.

Выводы

1. Ударно-волновая обработка порошка WC приводит к изменению фракционного состава за счет дробления частиц. Особенности рентгеновских дифракционных линий позволяют считать, что в частицах появляется нанодисперсная составляющая с размером зерен порядка 4 нм в количестве до 60 об. %.

2. При прохождении ударной волны по частицам в них генерируются дефекты, приводящие к резкому увеличению уровня микродеформаций $\langle \epsilon \rangle_{II}$, изменениям периодов и объема элементарной ячейки карбида вольфрама.

Литература

1. Патент США № 3367766, 1968.
2. Bergmann O.R., Barrington J. Effect of Explosive Shock Waves on Ceramic Powders // J. Amer. Ceram. Soc. – 1966. – V. 49. – № 9. – P. 502 – 507.

3. Исследование влияния ударно-волновой обработки порошков карбида бора на структуру и свойства горячепрессованных поликристаллов / Ткаченко Ю.Г., Ковтун В.И., Бритун В.Ф. и др. // Порошковая металлургия. – 2005. – № 7/8.
4. Воздействие ударных волн на тугоплавкие соединения / Адагуров Г.А., Бреусов О.Н., Дремин А.Н., Таций В.Ф. // Порошковая металлургия. – 1971. – № 11. – С. 7–9.
5. High-Velocity Impact Phenomena / Ed. by R. Kinslow. – N.Y., L.: Acad. Press, 1970.
6. Павловский М.Н. Ударная сжимаемость шести высокотвердых веществ // ФТТ. – 1970. – Вып. 7. – С. 2175-2178.
7. Баканова А.А., Дудоладов И.П., Сутулов Ю.Н. Выполнение правила аддитивности для ряда сплавов при ударном сжатии // ПМТФ. – 1972. – № 6. – С. 167-172.
8. Ударная сжимаемость нитридов и карбидов металлов / Баканова А.А., Бугаева В.А., Дудоладов И.П., Трунин Р.Ф. // Физика Земли. – 1995. – № 6. – С. 58-63.
9. Массоперенос в металлах, вызванный сходящейся цилиндрической ударной волной / Алексеевский В.П., Джамаров С.С., Ковтун В.И. и др. // Порошковая металлургия. – 1989. – № 10. – С. 80-84.
10. Васильковская М.А., Ковтун В.И., Фирстов С.А. Перераспределение атомов углерода и структурные изменения в сплаве Fe – C после обработки ударными волнами // Физика и техника высоких давлений. – 1992. – № 4. – С. 130-139.
11. Дамаск Д., Динс Д. Точечные дефекты в металлах. – М.: Мир, 1966. – 292 с.

Поступила 05.06.2008