

Ю.Г.Гуревич,В.К.Нарва,Н.Р.Фраге

КАРБИДО СТАЛИ



Ю.Г.Гуревич,В.К.Нарва,Н.Р.Фраге

КАРБИДС СТАЛИ



Москва "Металлургия" 1988

УДК 669.621.762.32

Рецензент докт. техн. наук проф. Ю.В. Левинский

УДК 669.621.762.32

Карбидостали. Гуревич Ю.Г., Нарва В.К., Фраге Н.Р. М.: Металлургия, 1988. 144 с.

Приведены теоретические и экспериментальные данные о производстве и термической обработке карбидосталей. Изложены новые сведения о термодинамике и кинетике взаимодействия фаз и формировании структуры карбидосталей в процессе их получения методами спекания, пропитки и последующей термообработки. Показано влияние структурного состояния карбидосталей на их свойства.

Предназначена для инженерно-технических и научных работников металлургических и машиностроительных предприятий и организаций. Может быть полезна студентам вузов и техникумов. Ил. 50. Табл. 45. Библиогр. список: 119 назв.

Г $\frac{2604000000 - 135}{040 (01) - 88}$ 153-88

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие	4
Г л а в а I. Физико-химические свойства карбид- и нитридсодержащих систем	5
1. Система титан — углерод	5
2. Система титан — азот	7
3. Система титан — азот — углерод	8
4. Система железо — титан — углерод	10
5. Система никель — титан — углерод	18
6. Система железо — титан — азот	23
7. Система никель — титан — азот	26
8. Система металл — титан — углерод — азот	28
Г л а в а II. Анализ стабильности тугоплавких соединений в металлической матрице	30
Г л а в а III. Смачиваемость карбида титана металлами и сталями	43
Г л а в а IV. Кинетические закономерности взаимодействия карбидов и нитридов с металлическими расплавами	47
1. Закономерности растворения тугоплавких фаз в жидких металлах	47
2. Кинетика и механизм взаимодействия карбида титана с металлическими расплавами	54
3. Кинетика и механизм взаимодействия нитрида титана с металлическими расплавами	58
Г л а в а V. Получение карбидосталей	62
1. Состав карбидосталей	62
2. Формирование структуры карбидостали при спекании	65
3. Формирование структуры карбидостали при ее получении методом пропитки карбидного каркаса	83
Г л а в а VI. Термообработка карбидосталей	107
1. Отжиг	107
2. Закалка и отпуск	112
3. Химико-термическая обработка	119
Г л а в а VII. Свойства и применение карбидосталей	121
1. Механические и антифрикционные свойства	121
2. Коррозионные свойства	129
3. Применение в промышленности	134
Библиографический список	139

ПРЕДИСЛОВИЕ

Основными направлениями экономического и социального развития СССР на 1986—1990 годы и на период до 2000 года предусматриваются всемерная интенсификация и повышение эффективности производства на базе научно-технического прогресса. Необходимо более полно использовать при разработке новой техники и технологии возможности материалов с заранее заданными свойствами, особенно прогрессивных конструкционных, в том числе синтетических, композиционных, сверхчистых и других, обуславливающих высокий экономический эффект в народном хозяйстве. В связи с этим планируется создание и внедрение прогрессивных конструкционных и инструментальных материалов с высокими физико-механическими свойствами, в том числе получаемых порошковой металлургией.

Среди изготавливаемых методами порошковой металлургии материалов начинают получать достаточно широкое распространение карбидостали. Карбидосталью называют материалы, состоящие из легированных сталей и карбидов с массовой долей от 20 до 70 %. В качестве карбида для карбидосталей чаще всего применяют карбид титана. Карбидостали, как правило, в озоженном состоянии можно подвергать механической обработке, а после закалки и отпуска они обладают высокой твердостью и износостойкостью. По своим свойствам карбидостали занимают промежуточное место между твердыми сплавами и сталями.

Карбидостали, обладающие высокими физико-механическими свойствами, могут быть использованы для изготовления различных конструкционных деталей, подвергающихся интенсивному износу: втулок, валиков, подшипников, зубчатых колес, кулачков и др. Их можно применять также для изготовления изделий, работающих в условиях гидроабразивного износа, при высоких температурах и в коррозионных средах. Карбидостали применяют и в качестве инструментального материала. По своим режущим свойствам они занимают промежуточное положение между быстрорежущими сталями и твердыми сплавами. Коэффициент теплового расширения карбидосталей почти такой же, как у легированных сталей, поэтому в их сварных соединениях возникают значительно меньшие напряжения, чем в соединениях твердого сплава и стали.

В связи с простотой получения и невысокой стоимостью карбида титана карбидостали применяют также взамен твердых сплавов при изготовлении штампового и мерительного инструмента.

В предлагаемой книге приведены теоретические и экспериментальные данные, позволяющие обоснованно подходить к разработке оптимальных составов карбидосталей, режимов их получения и термической обработки в соответствии с теми требованиями, которые к ним предъявляются при эксплуатации.

Глава I. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КАРБИД- И НИТРИДСОДЕРЖАЩИХ СИСТЕМ

1. СИСТЕМА ТИТАН – УГЛЕРОД

Данные о растворимости углерода в титане, полученные в разных исследованиях, проанализированы в работе [1]. В α -Ti растворимость углерода увеличивается от 0,1 % при 873 К до 0,4 % при 1173 К, в β -Ti — от 0,16 % при 1233 К до 0,55 % при 1873 К.

Низкоуглеродистая граница области гомогенности карбида титана при температуре эвтектики Ti–TiC лежит между $\text{TiC}_{0,47}$ и $\text{TiC}_{0,49}$. Высокоуглеродистая граница точно не установлена. При температуре эвтектики $\text{TiC} + \text{C}$ (3049 К) состав карбида близок к $\text{TiC}_{1,0}$. Область гомогенизации обычно принимают в пределах $\text{TiC}_{0,48}$ – $\text{TiC}_{0,98}$.

Для термодинамического анализа систем, содержащих карбид титана, особо важное значение приобретает величина изменения свободной энергии Гиббса $\Delta G_T^0(x)$ образования карбидной фазы различной стехиометрии. В работе [2] показано, что при анализе нестехиометрических карбидов с решеткой типа NaCl можно принимать линейную зависимость энтальпии образования от состава. Вклад конфигурационной энтропии зависит от степени дефектности:

$$\Delta S_{\text{конф}} = -4,575 [n \lg n + (1 - n) \lg(1 - n)], \quad (1)$$

где n принимает значение $1-x$ при переходе исходных веществ в нестехиометрическое состояние или x для вновь образующихся соединений.

Энтальпийный и энтропийный члены в уравнении для $\Delta G^0(x)$ образования соединения типа AB_x состоят из двух частей: не зависящей от дефектности структуры ($\Delta H'$, $\Delta S'$) и зависящей ($\Delta H''$, $\Delta S''$). С учетом изложенного выражение для $\Delta G^0(x)$ принимает вид [2]

$$\Delta G^0(x) = \Delta H' + \Delta H''x - T(\Delta S' + \Delta S'' + \Delta S_{\text{конф}}). \quad (2)$$

Для фазы TiC_x в работе [2] принято $\Delta H' = -2510$ Дж/г-ф; $\Delta H'' = -184000$ Дж/г-ф; $\Delta S' = -10,92$ Дж/г-ф; $\Delta S'' = -2,30$ Дж/г-ф. Расчет по уравнению (2) показывает, что в области гомогенности значение $\Delta G^0(x)$ изменяется более чем в два раза. Если рассматривать нестехиометрический карбид титана как твердый раствор внедрения углерода в титане, легко показать, что выражение (2) соответствует предположению о регулярности этого раствора. Согласно уравнению (2), нижний предел области гомогенности должен составлять $x = 0,6 \div 0,7$, что не согласуется с диаграммой состояния Ti–C. Следовательно, простые соотношения, вытекающие из предположения регулярности раствора Ti–C с учетом принятых значений параметров, не описывают реального хода зависимостей активностей титана и

углерода от состава. В литературе приводятся данные об изменении давления пара титана над карбидом в зависимости от его дефектности при 2173 К и значения парциальной молярной теплоты испарения титана ΔH_{Ti} из карбида различного состава [3]. С учетом соотношения Гиббса—Дюгема нами получены уравнения для температурной зависимости парциальных давлений и активностей титана и углерода (табл. 1). При выводе уравнений принимали, что карбид состава $TiC_{0,98}$ находится в равновесии с графитом и активность углерода в нем равна единице. Нижний предел области гомогенности принимали равным 0,48, а активность титана в $TiC_{0,48}$ — равной атомной доле титана в α - и β -растворе $Ti-C$.

Т а б л и ц а 1. Парциальные характеристики титана и углерода в области гомогенности карбида титана

Состав	$\lg P_{Ti} = A + B/T$		$\lg a_{Ti} = A + B/T$		$\lg P_C = A + B/T$		$\lg a_C = A + B/T$		$\Delta G = A + B/T$, Дж	
x	A	-B	-A	-B	A	-B	A	-B	A	-B
0,5	11,784	23606	0,676	-964	12,048	46112	-1,112	8622	4,118	33845
0,6	11,469	24262	0,991	-308	12,812	45283	-0,348	7793	3,700	37439
0,7	11,160	25137	1,300	567	13,250	43865	0,090	6375	3,554	40514
0,8	10,855	26230	1,605	1660	13,449	42015	0,289	4525	3,551	42835
0,9	11,015	28415	1,445	3845	13,467	39835	0,307	2345	3,596	44232
0,98	12,44	32787	0,020	8217	13,377	37902	0,217	412	3,616	44592

Для определения активностей компонентов ($a_i = P_i / P_i^0$) приняты следующие уравнения [4]:

$$\lg P_{Ti}^0 = -24570/T + 12,46(1000 - 1980 \text{ К}), \quad (3)$$

$$\lg P_{Ti}^0 = -22400/T + 11,35(1980 - 3525 \text{ К}), \quad (4)$$

$$\lg P_C^0 = -37490/T + 13,16(1000 - 3525 \text{ К}). \quad (5)$$

Значения величин изменения свободной энергии Гиббса для карбидов различного состава, рассчитанных по уравнению $\Delta G_x^0 = -RT \ln a_{Ti} a_C^x$, представлены в последней колонке табл. 1. Парциальные давления титана при 1773 К, рассчитанные по приведенным в табл. 1 соотношениям, достаточно хорошо согласуются с экспериментальными данными Стормса [5]:

Состав карбида x	0,50	0,55	0,91	0,98
P_{Ti} (расчет), Па	$2,9 \cdot 10^{-2}$	$1,38 \cdot 10^{-2}$	$7,38 \cdot 10^{-6}$	$8,87 \cdot 10^{-7}$
P_{Ti} (эксперимент), Па	$3,1 \cdot 10^{-2}$	$2,2 \cdot 10^{-2}$	$8 \cdot 10^{-6}$	$7 \cdot 10^{-7}$

2. СИСТЕМА ТИТАН – АЗОТ

Нитрид титана в зависимости от состава и степени дисперсности имеет цвет от светло-коричневого до бронзово-желтого. Плотность нитрида титана стехиометрического состава, по данным пикнометрических измерений, составляет $5,43 \text{ кг/м}^3$, по данным рентгеновского анализа $5,44 \text{ кг/м}^3$.

Изменение энергии Гиббса при реакции образования нитрида описывается уравнениями, Дж:

$$\alpha\text{Ti} + 1/2 \text{N}_2 = \text{TiN}, \Delta G_T^0 = -335766 + 92,9 T; \quad (6)$$

$$\beta\text{Ti} + 1/2 \text{N}_2 = \text{TiN}, \Delta G_T^0 = -338276 + 95,3 T. \quad (7)$$

Для многих нитридов тугоплавких металлов, в том числе и для нитрида титана, характерны относительно высокие равновесные давления диссоциации. В связи с этим необходимо учитывать влияние давления на равновесные фазовые превращения в системах тугоплавкий металл – азот.

Конгруэнтное плавление нитрида титана происходит при давлении азота более 10^6 Па и температуре $3553 \pm 60 \text{ К}$. Параметр решетки конгруэнтно плавящихся образцов – $0,4232 \text{ нм}$, что отвечает составу $\text{TiN}_{0,90}$.

Процесс испарения нитридов оказывает влияние на эксплуатационные характеристики сплавов при высоких температурах. Исследование процесса испарения нитрида титана (77,8 % (мол.) Ti и 21,8 % (мол.) N) в интервале 1990–2240 К показало, что при потере исходной массы порошка нитрида от 2 до 44 % состав твердой фазы достигает определенных значений, после которых он в пределах ошибок анализов остается практически постоянным независимо от длительности нагрева [6]. Концентрационная зависимость моноснитрида титана описывается уравнением

$$x = 1,46 - 2,8 \cdot 10^{-4} T, \quad (8)$$

где x – соотношение атомных долей азота и титана в нитриде.

Согласно уравнению (8), при 1990 К состав конгруэнтного испарения близок к формульному выражению $\text{TiN}_{0,9}$, при 2240 К – к выражению $\text{TiN}_{0,83}$.

Нитрид титана относится к числу нитридов, диссоциация которых носит газообразный характер и описывается реакцией



$$\Delta G_T^0 = 1612346 - 472,29 T, \text{ Дж } (298 - 1155 \text{ К}), \quad (10)$$

$$\Delta G_T^0 = 1579125 - 443,59 T, \text{ Дж } (1156 - 1980 \text{ К}), \quad (11)$$

$$\Delta G_N^0 = 1618455 - 463,59 T, \text{ Дж } (1980 - 3000 \text{ К}). \quad (12)$$

Константы равновесия реакций в соответствующих температурных интервалах определяются уравнениями

$$\lg K_{\text{TiN}} = -84230/T + 24,67, \quad (13)$$

$$\lg K_{\text{TiN}} = -82500/T + 23,17, \quad (14)$$

$$\lg K_{\text{TiN}} = -84550/T + 24,22. \quad (15)$$

В предположении, что $P_{\text{Ti}} = 2 P_{\text{N}_2}$, рассчитаны [4] составы газовой фазы над нитридом титана, которые хорошо согласуются с известными экспериментальными данными.

3. СИСТЕМА ТИТАН – АЗОТ – УГЛЕРОД

Равновесные характеристики системы Ti–N–C в областях, богатых титаном, изучены достаточно подробно. Показано, что область существования однофазных карбонитридов ограничивается составами $\text{TiN}_{1,0} - \text{TiN}_{0,42} - \text{TiC}_{0,49} - \text{TiC}_{1,0}$.

Карбид и нитрид титана имеют изоморфные кристаллические решетки и образуют непрерывный ряд твердых растворов. Ввиду близости их физических и химических свойств считается, что твердые растворы близки к идеальным, а отклонения параметров решетки от правила аддитивности (правила Вегарда) весьма незначительные. В то же время в работе [7] показано, что внедрение в решетку TiC_xN_y атомов азота или углерода по-разному влияет на ее параметры (уменьшая или увеличивая в зависимости от размера металлоида) и в области большой структурной дефектности отклоняет эту зависимость от линейной.

Взаимодействие нитрида титана с углеродом можно описать реакцией



Константу равновесия реакции (16) рассчитывали с учетом состава продуктов реакции (карбонитридов) при 1573, 1773 и 2073 К и давления азота $5,9 \cdot 10^3 - 26,3 \cdot 10^3$ Па по уравнению [1]

$$K = P_{\text{N}_2}^{0,5} x_{\text{TiC}}/x_{\text{TiN}}, \quad (17)$$

где x_i — мольные доли карбида и нитрида в карбонитриде.

Температурная зависимость константы, описывающая экспериментальные данные, определяется выражением

$$\lg K = -5600/T + 2,78. \quad (18)$$

Равновесный состав карбонитрида при $P_{\text{N}_2} = 10^5$ Па в зависимости от температуры представлен на рис. 1.

Исходя из того что раствор TiN-TiC подчиняется уравнениям нулевого приближения регулярных растворов, авторами было показано, что для определения активности TiC и TiN можно использовать выражения [8]

$$\ln a_{\text{TiC}} = \ln x_{\text{TiC}} - 3500(1 - x_{\text{TiC}})^2/4,575 T, \quad (19)$$

$$\ln a_{\text{TiN}} = \ln x_{\text{TiN}} - 3500(1 - x_{\text{TiN}})^2/4,575 T. \quad (20)$$

Графическая интерпретация процессов взаимодействия нитрида титана с углеродом рассмотрена в работе [1]. Использованы схемы изотермических сечений диаграммы тройной системы Ti-N-C (рис. 2). Заштрихованная область на рисунке соответствует твердому раствору TiN-TiC . Согласно правилу фаз Гиббса, трехкомпонентная система (при P и $T = \text{const}$) невариантна, когда в равновесии находятся три фазы (карбонитрид, графит и газ). На диаграмме этому равновесию соответствует точка A , положение которой при $P_{\text{N}_2} = 10^5$ Па определяется температурой. При низких температурах равновесный с графитом состав карбонитрида соответствует практически чистому нитриду и углерод с нитридом практически не будет реагировать. При 2073 К весь углерод, добавляемый к TiN (до составов, отвечающих точке B), должен расходоваться на образование TiC_xN_y , который будет равновесным с газовой фазой. Для составов,

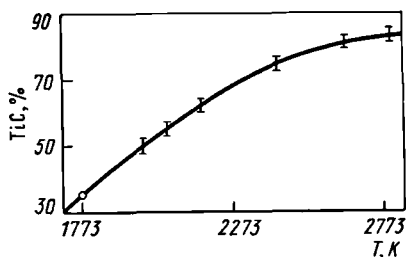


Рис. 1. Равновесный состав карбонитридов в системе Ti-C-N ($P_{\text{N}_2} = 10^5$ Па)

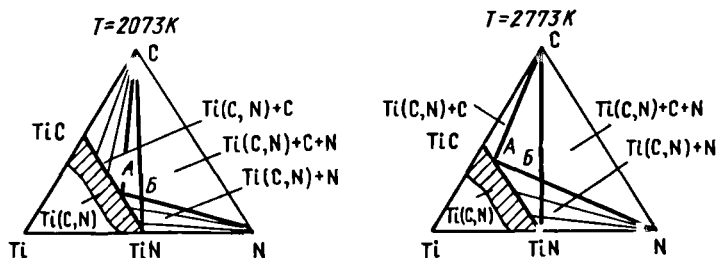


Рис. 2. Изотермические сечения диаграммы состояния Ti-N-C

отвечающих участку CB , в равновесии будут находиться твердый раствор нитрида в карбиде, соответствующий точке A , графит и газовая фаза. При 2773 K на участке составов CB нитрид титана должен переходить в практически чистый карбид титана.

4. СИСТЕМА ЖЕЛЕЗО – ТИТАН – УГЛЕРОД

В стабильной системе железо – титан – углерод имеются следующие твердые фазы: твердые растворы титана α и β , графит, интерметаллиды $FeTi$ (О.Ц.К. решетка с возможной сверхструктурой), Fe_2Ti (фаза Лавеса), твердые растворы железа α и γ и карбидная фаза TiC . Двойные карбиды титана и железа не обнаружены. Обсуждается также вопрос о возможности образования $FeTi_2$, существование которого вызывает сомнение. Наиболее реальными являются квазибинарные разрезы $Fe_2Ti-TiC$ и $Fe-TiC$, которые делят диаграмму на три самостоятельные области.

На основании проведенных исследований [9] построено изотермическое сечение участка диаграммы состояния при 1373 K (рис. 3). Из рис. 3 следует, что имеется достаточно широкая по углероду область $\gamma\text{ Fe}-TiC$ и более узкая область $\alpha\text{ Fe}-TiC$, разделенные весьма узкой трехфазной областью $\alpha\text{ Fe}-\gamma\text{ Fe}-TiC$. Показано также, что повышение концентрации углерода ведет не к появлению избыточного свободного углерода, а к образованию Fe_3C . Интересно отметить полученные в работе данные о влиянии легирующих добавок

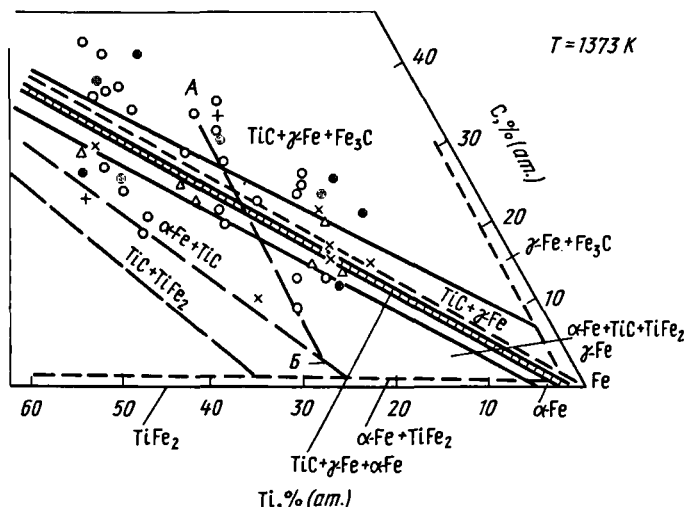


Рис. 3. Изотермическое сечение участка диаграммы $Fe-Ti-C$ [9]. $T = 1373\text{ K}$

Cr, Cu, Mo (2 %) на расположение фазовых областей α Fe–TiC и γ Fe–TiC. Как показали исследования, добавки молибдена, хрома и меди не оказывают значительного влияния на расположение границ двухфазных областей, которые сдвигаются по углероду к стороне Fe–Ti на 0,2 % [0,3 % (ат.)]. Дифференциально-термический анализ сплавов Ti–C–Fe показал, что эвтектическая реакция $\text{ж} = \gamma \text{ Fe} + \text{TiC} + \text{Fe}_3\text{C}$ протекает при 1388 К, реакция $\text{ж} = \alpha \text{ Fe} + \text{TiC} + \text{Fe}_2\text{Ti}$ – при 1563 К и $\alpha - \gamma$ -превращение – при 1013 К.

Комплекс легирующих добавок до 2 % Cr, Mo и 1 % Cu повышает температуру кристаллизации тройной эвтектики $\gamma \text{ Fe} + \text{TiC} + \text{Fe}_3\text{C}$ на 353 К, температуру превращения $\alpha - \gamma$ – на 313 К.

Квазибинарный разрез Fe–TiC, по данным В.Н. Еременко, представляет собой квазибинарную диаграмму простого эвтектического типа (рис. 4). Содержание карбида в эвтектике 3,8 % [3,6 % (моль)%];

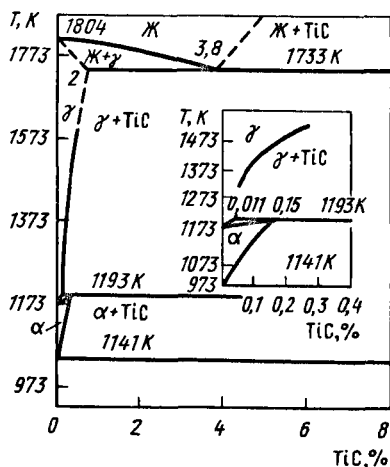


Рис. 4. Диаграмма состояния квазибинарной системы Fe–Ti–C

5,9 % (объемн.)]. Температура плавления эвтектики 1733 К. Предельная растворимость карбида в металле при температуре эвтектики 0,6 %.

В работе [10] приведены результаты термодинамического расчета фазовых границ на изотермических разрезах диаграммы Fe–Ti–C в областях, богатых железом. Термодинамический расчет диаграмм – это решение комплекса проблем, связанных с определением активностей компонентов в растворах и выбором возможных равновесных фаз. Наиболее просто вторая задача решается при анализе стабильной диаграммы Fe–Ti–C при температурах, обеспечивающих реализацию равновесий только с жидкими металлическими расплавами. В этом случае следует рассматривать двухфазные равновесия жидкого метал-

ла с графитом и карбидом титана, а также трехфазное равновесие жидкого металла, карбида и графита.

Расчеты равновесий с участием химических соединений удобно проводить, анализируя реакции их образования в расплаве. В нашем случае

$$\text{TiC} = [\text{Ti}] + [\text{C}], K = a_{\text{Ti}} \cdot a_{\text{C}}. \quad (21)$$

Квадратные скобки показывают, что титан и углерод находятся в металлическом растворе.

Уравнение (21) с учетом нормировочного соотношения $x_{\text{Fe}} + x_{\text{Ti}} + x_{\text{C}} = 1$ позволяет получить все равновесные параметры системы металл — карбид, если задаваться концентрацией титана в металлическом расплаве. Для численного решения уравнения (21) необходимо знать зависимости активностей компонентов от их концентраций в растворе. Активность углерода и титана в жидком железе в первом приближении можно описать уравнениями регулярных растворов:

$$RT \ln a_i = RT \ln x_i + \sum_{j=1}^{l-1} x_j Q_{ij} + \sum_{i=1}^k x_i Q_{ii} - \\ - \sum_{i=1}^{k-1} \sum_{j=i+1}^k x_i x_j Q_{ij}, \quad (22)$$

где Q_{ij} — энергия смешения.

Для бинарной системы Fe—C активность углерода определяется уравнением

$$RT \ln a_{\text{C}} = RT \ln x_{\text{C}} + (1 - x_{\text{C}})^2 Q_{\text{Fe-C}} + \Delta H - T \Delta S, \quad (23)$$

где ΔH , ΔS — соответственно изменение энтальпии и энтропии при плавлении графита (за стандартное состояние принят жидкий графит).

Для системы Fe—Ti—C

$$RT \ln a_{\text{C}} = RT \ln x_{\text{C}} + x_{\text{Fe}}(1 - x_{\text{C}}) Q_{\text{Fe-C}} + \\ + x_{\text{Ti}} Q_{\text{Fe-Ti}}(1 - x_{\text{C}}) - x_{\text{Fe}} x_{\text{Ti}} Q_{\text{Fe-Ti}}. \quad (24)$$

Энергии смешения, необходимые для расчетов по уравнениям (23) и (24), составляют: $Q_{\text{Fe-C}} = -98000$ Дж; $Q_{\text{Ti-C}} = -276080$ Дж; $Q_{\text{Fe-Ti}} = -42000$ Дж. Величины ΔH и ΔS имеют значения 96600 Дж и 6,03 Дж/(моль·К). За стандартное состояние для титана принято состояние чистого жидкого титана.

Применение теории регулярных растворов для сплавов Fe—Ti—C, характеризующихся сильным взаимодействием между частицами, нель-

зя признать корректным, однако при хорошо подобранных значениях Q_{ij} уравнения (23), (24) удовлетворительно описывают экспериментальные данные и их можно считать удачными интерполяционными соотношениями.

В то же время для аппроксимации термодинамических характеристик разбавленных растворов широко применяется метод параметров взаимодействия, предложенный Вагнером и развитый Люписом и Эллиотом. Метод основан на разложении в ряд Тейлора избыточной парциальной энергии Гиббса или логарифма коэффициента активности растворенного вещества:

$$\ln \gamma_i = \ln \gamma_i^0 + \sum_{j=2}^m \epsilon_i^j x_j + \sum_{j=2}^m \rho_i^j x_j^2 + \sum_{j=2}^m \sum_{\substack{k=2 \\ j \neq i, k \neq i}}^m \rho_i^{j,k} x_j x_k, \quad (25)$$

где γ_i^0 — коэффициент активности в разбавленном растворе; ϵ_i^j — параметр взаимодействия первого порядка; ρ_i^j — параметр взаимодействия второго порядка; $\rho_i^{j,k}$ — перекрестные параметры взаимодействия второго порядка.

В практике термодинамических расчетов чаще всего ограничиваются параметрами взаимодействия первого порядка, реже имеются экспериментальные данные, позволяющие оценить параметры второго порядка и перекрестные параметры. Если для расчета активностей используются концентрации в процентах по массе и десятичные логарифмы, то применяют параметр ϵ_i^j . Связь параметров выражается уравнением

$$\epsilon_i^j = 230 M_j \epsilon_i^j / M_{Me} + (M_{Me} - M_j) / M_{Me}, \quad (26)$$

где M_{Me} и M_j — атомные массы растворителя и легирующего элемента.

Параметры взаимодействия первого порядка ϵ_i^j имеют простую связь с энергиями смешения:

$$\epsilon_i^j = -2 Q_{Me-i} / RT, \quad (27)$$

$$\epsilon_i^j = (Q_{ij} - Q_{Me-i} - Q_{Me-j}) / RT. \quad (28)$$

Для оценки неизвестных параметров взаимодействия можно использовать соотношение

$$\epsilon_i^j = \pm \sqrt{\epsilon_i^j \epsilon_i^j}. \quad (29)$$

Знак в выражении (29) определяется характером межчастичного взаимодействия в системе $i-j$.

Имеющийся в настоящее время экспериментальный материал поз-

воляет рассчитать активности углерода и титана как в рамках теории регулярных растворов, так и с использованием параметров взаимодействия. Расчеты дают практически совпадающие результаты.

Как уже отмечалось, для определения фазовых границ в системе Fe—Ti—C необходимо рассмотреть два двухфазных (моновариантных при $T = \text{const}$) равновесия и одно трехфазное (инвариантное при $T = \text{const}$). Учитывая, что раствор Fe—Ti—C, находящийся в равновесии с графитом, насыщен углеродом ($a_C = 1$), из соотношения для активности углерода получим

$$-23090 + 1,44 T = RT \ln x_C [-23,4 x_{Fe} (1 - x_C) - 66,0 x_{Ti} (1 - x_C) + 10,0 x_{Fe} x_{Ti}] 10^3. \quad (30)$$

Из уравнения (30), задавая концентрацией титана, рассчитывали равновесные с графитом концентрации углерода в расплаве. Анализ фазового равновесия карбида титана с расплавом проводили с учетом реакции (21) и ее константы равновесия:

$$\lg K = 10514/T - 1,16. \quad (31)$$

Параметры трехфазного равновесия расплав — карбид титана — графит определяли совместным решением уравнений (21) и (30). Изотермические разрезы диаграммы фазовых равновесий в системе Fe—Ti—C в областях, богатых железом, представлены на рис. 5.

В качестве параметра, определяющего стабильность карбидной фазы, можно использовать произведение растворимостей углерода и титана ($x_{Ti} x_C$) или $[Ti, \%] \cdot [C, \%]$. Если при 1773 К и $x_{Ti} = 0,1$ значение $x_{Ti} x_C = 0,00099$, то при 1973 К оно равно 0,0024. Это свидетельствует о значительном уменьшении стабильности карбида титана при повышении температуры. С ростом температуры возрастают также концентрации титана и углерода, обеспечивающие трехфазное

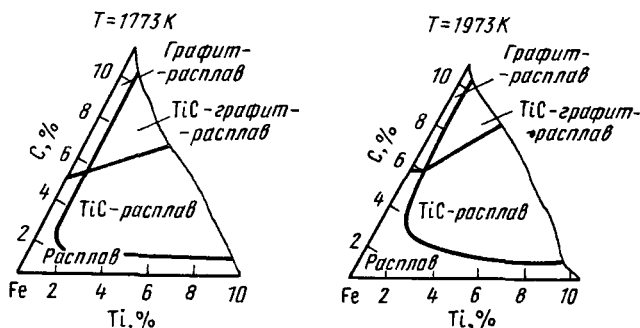


Рис. 5. Изотермические сечения диаграммы состояния Fe—Ti—C

равновесие. При 1773 К концентрация углерода в невариантной точке $x_C = 0,205$ (5 %) и $x_{Ti} = 0,0022$ (0,21 %), при 1973 К эти величины равны 0,22 (5,7 %) и 0,0069 (0,7 %) соответственно.

Изложенная методика расчета областей фазовых равновесий может быть использована для анализа стабильности карбидной фазы в реальных жидких сталях и сплавах на основе железа и определения оптимальных технологических параметров получения карбидосталей пропиткой или жидкофазным спеканием. В работе [11] приведены результаты расчета для расплава стали X18H10. В расплаве Fe–Cr–Ni–C возможно образование карбидов титана, карбидов хрома и сложных карбидных фаз. Последнее обстоятельство учесть не представляется возможным, так как не определены термодинамические характеристики сложных карбидов в системе Ti–C–Cr.

Анализ показывает, что при температурах выше 1773 К в расплаве, содержащем 18 % хрома, карбиды хрома образовываться не будут. Следовательно, систему X18H10–Ti–C в этом интервале температур можно рассматривать как квазитроичную и учитывать образование только карбида титана. Для расчета использовали следующие энергии смешения, Дж: $Q_{Ni-Ti} = -131000$, $Q_{Ni-C} = -50000$, $Q_{Cr-C} = -176000$; $Q_{Cr-Ti} = 48000$, $Q_{Ni-Cr} = 25000$, $Q_{Fe-Ni} = Q_{Fe-Cr} = 0$.

Изотермические разрезы построенной нами фазовой диаграммы X18H10–Ti–C представлены на рис. 6, из которой следует, что титан повышает растворимость углерода в расплавах Fe–Cr–Ni–C и при содержании титана 0,17 % (1773 К) и 0,5 % (1973 К) в расплавах, насыщенных углеродом (6,0 % при 1773 К и 6,7 % при 1973 К), появляется карбидная фаза TiC. Дальнейшее повышение содержания титана в расплаве приводит к понижению концентрации углерода до уровня, обеспечивающего стабильность карбидной фазы. С ростом

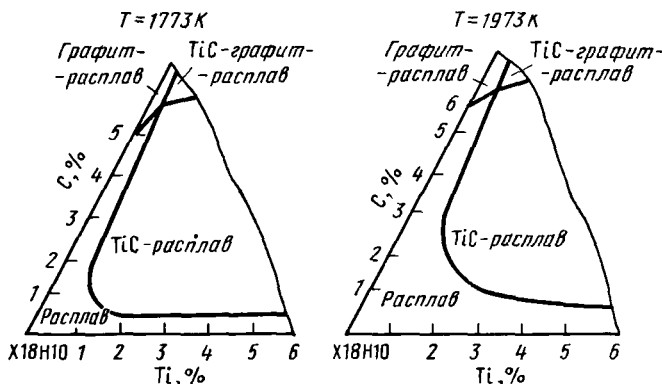


Рис. 6. Изотермические сечения диаграммы состояния X18H10–Ti–C

температуры фазовая граница расплав — карбид смещается вправо и область стабильности металлического расплава увеличивается, а стабильность карбида уменьшается.

Практический интерес представляют фазовые диаграммы для расплавов, по составу соответствующих металлическим связкам, применяемым для получения карбидосталей. На рис. 7 представлены рассчитанные нами [12] аналогичные изотермические разрезы фазовых

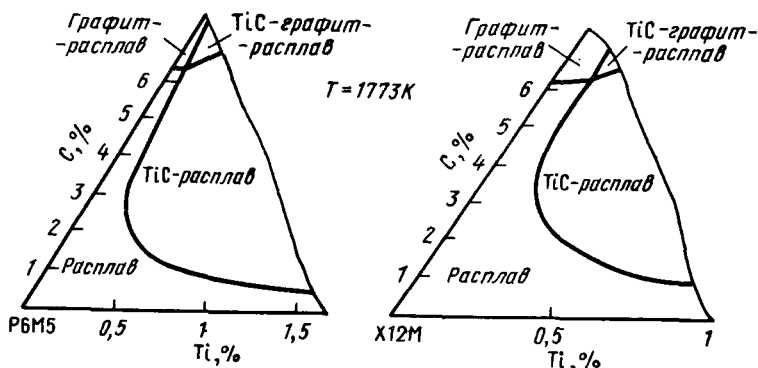


Рис. 7. Изотермические сечения диаграммы состояния R6M5—Ti—C и X12M—Ti—C

диаграмм квазитройных систем R6M5—Ti—C и X12M—Ti—C. Активности углерода и титана в сталях рассчитывали через параметры взаимодействия ϵ_i^j , приведенные ниже (29):

$i \setminus j$	Mn	Si	W	V	Mo
Ti	0	5,83	2,5	2,95	1,69
C	-2,7	9,72	-6,54	-16,1	-4,1

Коэффициент активности титана в разбавленном растворе принят $\gamma_{\text{Ti}}^0 = 0,011$. Анализ диаграмм показывает, что стабильность карбида титана в сталях R6M5 и X12M практически одинакова.

Представленные выше экспериментальные и расчетные диаграммы состояния системы Fe—Ti—C не учитывают того факта, что карбид титана имеет широкую область гомогенности и каждому составу карбида соответствует один, вполне определенный, состав равновесного металлического раствора. В то же время термодинамические характеристики карбида титана в области гомогенности (см. табл. 1) позволяют оценить границу фазовой области расплав — карбид с учетом нестехиометричности карбида. Координаты границы фазовых областей в этом случае целесообразно определять из решения системы уравнений:

$$\left. \begin{aligned} \mu_{\text{Ti}(\kappa)} &= \mu_{\text{Ti}(\text{p-p})} \\ \mu_{\text{C}(\kappa)} &= \mu_{\text{C}(\text{p-p})} \end{aligned} \right\} \quad (32)$$

где μ_{κ} — химический потенциал компонентов в карбидной фазе;
 $\mu_{\text{p-p}}$ — химический потенциал компонентов в металлическом растворе. Из соотношения (32) следует:

$$\left. \begin{aligned} \Delta\mu_{\text{Ti}}^0 &= \mu_{\text{Ti}(\kappa)}^0 - \mu_{\text{Ti}(\text{p-p})}^0 = RT \ln a_{\text{Ti}(\text{p-p})} / a_{\text{Ti}(\kappa)} \\ \Delta\mu_{\text{C}}^0 &= \mu_{\text{C}(\kappa)}^0 - \mu_{\text{C}(\text{p-p})}^0 = RT \ln a_{\text{C}(\text{p-p})} / a_{\text{C}(\kappa)} \end{aligned} \right\} \quad (33)$$

Активности титана и углерода в расплаве определяли по соотношениям, приведенным ранее. Результаты расчета координат линии фазового равновесия расплав — карбид TiC_x представлены в табл. 2, из которой следует, что при увеличении содержания титана в расплаве состав карбида изменяется в сторону уменьшения значения x для TiC_x . Это обстоятельство должно приводить к изменению состава карбидной фазы в процессах жидкофазного спекания карбидосталей.

Т а б л и ц а 2. Координаты линии фазового равновесия
 расплав — TiC_x

1773 К					1873 К				
x для TiC_x	x_{Ti}	$[\text{Ti}, \%]$	x_{C}	$[\text{C}, \%]$	x для TiC_x	x_{Ti}	$[\text{Ti}, \%]$	x_{C}	$[\text{C}, \%]$
0,98	0,003	0,335	0,200	5,10	0,98	0,005	0,552	0,213	5,48
0,96	0,004	0,391	0,164	4,05	0,96	0,006	0,597	0,176	4,39
0,94	0,005	0,473	0,132	3,158	0,94	0,007	0,674	0,144	3,48
0,90	0,008	0,764	0,079	1,802	0,90	0,010	0,966	0,089	2,061
0,80	0,083	5,580	0,014	0,298	0,80	0,043	3,743	0,018	0,396

Для расчета границ фазовых областей при температурах, соответствующих термической обработке карбидосталей (1000–1300 К), кроме термодинамических характеристик твердых растворов Fe-Ti-C , требуются сведения о фазовом переходе сплавов и об активности углерода в аустените. В области ГЦК растворов для активности титана в системе Fe-Ti , согласно соотношениям Кауфмана, приведенным в работе [13], имеем

$$\ln \gamma_{Ti} = x_{Fe}^2 (-4013 x_{Fe}/T + 1505 x_{Ti}/T) \quad (34)$$

$$\lg a_C = \frac{2105}{T} - 0,6735 + \frac{317}{T} \frac{x_C}{1-x_C} + \lg \frac{x_C}{1-5 x_C} \quad (35)$$

Совместное влияние углерода и титана на активности учитывали с помощью параметра взаимодействия $\epsilon_C^{Ti} = -41$.

Рассчитанные нами параметры равновесия системы аустенит — карбид TiC позволили построить линию фазовой диаграммы при

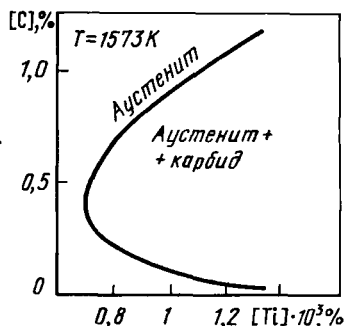


Рис. 8. Граница фазовых областей аустенит — карбид. $T = 1573$ К

1573 К (рис. 8), которая показывает чрезвычайно высокую стабильность карбида титана в аустените. Произведение растворимостей $[Ti, \%] \cdot [C, \%]$ при 1300 К составляет $0,88 \cdot 10^{-3}$ при 0,001 % Ti и $2,0 \cdot 10^{-5}$ при 0,1 % Ti.

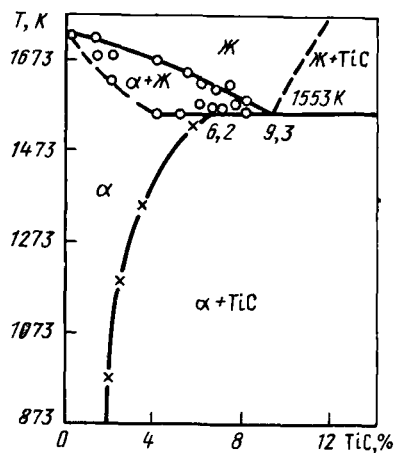
5. СИСТЕМА НИКЕЛЬ — ТИТАН — УГЛЕРОД

Система Ni—Ti—C характеризуется наличием трех интерметаллических соединений (Ti_2Ni , $TiNi$, $TiNi_3$), металлического раствора и карбида титана переменного состава [14, 15]. Анализ вертикального сечения диаграммы состояния Ni—Ti—C по плоскости Ni—TiC показывает, что сплавы указанного разреза не являются квазибинарными, а соответствуют области трехфазного равновесия Ni—TiC—C [16].

В.Н. Еременко изучал сплавы Ni—TiC (карбид содержал 18,28 % $C_{связ}$ и 0,75 % $C_{своб}$, что соответствует формуле $TiC_{0,88}$) и показал, что они относятся к системе простого эвтектического типа (рис. 9). Эвтектическая реакция $\delta = TiC + \gamma$ зафиксирована при 1553 К, в составе эвтектики содержится 9,2 % (мол.) TiC.

Равновесие между жидкой фазой и карбидом титана в системе никель — углерод — титан изучено в работе [5]. Составы металлической и карбидной фаз определены путем разделения жидкой и

Рис. 9. Диаграмма состояния системы Ni-TiC



Т а б л и ц а 3. Равиовесные составы сплава Ni-Ti-C и карбида титана [5]

Температура, К	Жидкая фаза, % (ат.)			Карбид титана	
	Ti	Ti	C	Ti, %(ат.)	x в TiC_x
1573	10,50	88,66	0,84	65,50	0,53
	20,36	78,88	0,76	62,3	0,60
	30,08	66,64	0,75	61,9	0,62
	40,97	58,41	0,62	57,8	0,73
	51,41	48,15	0,44	54,7	0,83
	60,85	38,65	0,50	53,6	0,87
	72,03	26,92	1,05	51,5	0,94
	85,52	9,15	5,33	51,0	0,96
1673	12,65	87,15	1,10	66,0	0,52
	20,93	78,02	1,05	61,4	0,63
	30,53	68,31	1,16	68,9	0,45
	33,94	65,21	0,85	59,8	0,67
	40,91	58,22	0,87	55,6	0,80
	53,00	46,49	0,51	54,5	0,83
	55,65	43,90	0,45	52,0	0,89
	80,78	8,18	11,04	50,0	1,00
1773	7,78	90,60	1,62	68,3	0,46
	15,45	82,97	1,56	64,5	0,55
	22,52	75,99	1,49	60,7	0,65
	31,62	67,15	1,23	57,9	0,73
	42,99	55,66	1,35	57,3	0,75
	49,36	49,98	0,66	56,8	0,76
	64,97	33,55	1,48	52,6	0,90
	68,02	29,84	2,14	51,1	0,96
	73,11	22,70	4,19	50,6	0,98
	74,00	9,75	16,25	49,9	1,00

твердой (карбидной) фаз с помощью флотации и фильтрования. Составы, соответствующие трехфазному равновесию расплав — графит — карбид, оценивали по результатам исследования больших частиц графита, всплывающих вместе с карбидом на поверхность расплава. Характеристики равновесных фаз представлены в табл. 3. Никеля в карбидах обнаружено не было.

Необходимо отметить, что экспериментальное исследование систем, содержащих титан, затруднительно из-за высокого сродства титана к кислороду и азоту. Возникают также трудности при разделении и идентификации фаз при высокой температуре. Возможно, поэтому исследования системы Ni—Ti—C в высокотемпературных областях немногочисленны.

Более достоверные результаты могут быть получены при анализе твердофазных взаимодействий. Однако и здесь имеющиеся экспериментальные данные о взаимодействии карбида титана с твердым никелем противоречивы. По данным Штовера и Вульфа, растворимость титана в никеле с понижением температуры уменьшается медленней, чем растворимость углерода:

Ti, К	1533	1273	873
Ti, % (ат.)	3,4	3,1	2,0
C, % (ат.)	2,6	1,2	0,2

Это позволило утверждать, что в гетерогенных сплавах при содержании углерода в карбиде, близком к стехиометрическому, появляется структурно-свободный углерод. В то же время в работе [17] приведены результаты исследования термодинамической активности углерода и титана в сплавах Ni—Ti—C при 1273 К. В пределах концентраций титана до 10 % (ат.) не обнаружено его влияния на растворимость углерода в никеле. Термодинамическая активность титана при различных его концентрациях в сплавах Ni—Ti, полученная в этой работе, приведена в табл. 4.

Следует отметить очень низкие значения a_{Ti} , свидетельствующие о сильном межчастичном взаимодействии в растворе Ni—Ti. Используя термодинамические данные для реакции образования TiC и актив-

Т а б л и ц а 4. Активность титана a_{Ti} и коэффициент его активности γ_{Ti} в сплавах Ni—Ti при 1573 К

Ti, % (ат.)	a_{Ti}	γ_{Ti}	Ti, % (ат.)	a_{Ti}	γ_{Ti}
2,0	$5,23 \cdot 10^{-9}$	$2,56 \cdot 10^{-7}$	20,0	$2,75 \cdot 10^{-7}$	$1,4 \cdot 10^{-6}$
6,0	$3,06 \cdot 10^{-8}$	$5,01 \cdot 10^{-7}$	40,0	$1,9 \cdot 10^{-1}$	$4,7 \cdot 10^{-1}$
10,0	$8,90 \cdot 10^{-8}$	$5,9 \cdot 10^{-7}$	—	—	—

ности титана в никеле, авторы работы [17] установили, что при 1573 К даже в сплавах, насыщенных углеродом, карбид титана не стабилен.

Сплавы Ni-Me-C (где Me-Ti, V, Zr, Nb, Mo, Ta, W) науглероживали из газовой фазы и с помощью микроанализатора определяли состав насыщенных слоев [18]. Измеряли также микротвердость образцов по Виккерсу. Обработка результатов экспериментов позволила оценить растворимость титана и углерода в никеле при 1373 К в равновесии с карбидом титана ($3,5 \leq \text{Ti, \%} \leq 10$):

$$\lg [\text{C, \%}] + 0,222 [\text{Ti, \%}] = 1,00. \quad (36)$$

Концентрации выражены в атомных процентах. Таким образом, согласно работе [18], карбид титана является стойкой фазой в твердом никеле.

Немногочисленные экспериментальные данные о высокотемпературных фазовых равновесиях в системе Ni-Ti-C и противоречивость данных о твердофазных взаимодействиях определяют важность и необходимость термодинамического анализа системы Ni-Ti-C, который выполнен в работе [19]. Методика расчета была аналогична той, которая описана при анализе системы Fe-Ti-C с учетом нестехиометрии карбида TiC_x . Для расчета активности титана и углерода в жидком никеле использованы уравнения:

$$\ln a_{\text{C}} = \ln x_{\text{C}} - (1 - x_{\text{C}})^2 5995/T - 11391 x_{\text{Ti}} / T + 11571/T - 0,719; \quad (37)$$

$$\ln a_{\text{Ti}} = \ln x_{\text{Ti}} + 31415 x_{\text{Ti}} / T - 11391 x_{\text{C}} / T - 8,85. \quad (38)$$

При расчете принято: $\gamma_{\text{Ti}}^0 = 1,4 \cdot 10^{-4}$; $e_{\text{Ti}}^{\text{Ti}} = 31415/T$; $e_{\text{C}}^{\text{Ti}} = \epsilon_{\text{Ti}}^{\text{C}} = 11391/T$; $Q_{\text{Ni-C}} = -56000$ Дж. Активности титана и углерода в карбиде определяли по соотношениям из табл. 1. Изотермические разрезы фазовой диаграммы системы Ni-Ti-C представлены на рис. 10.

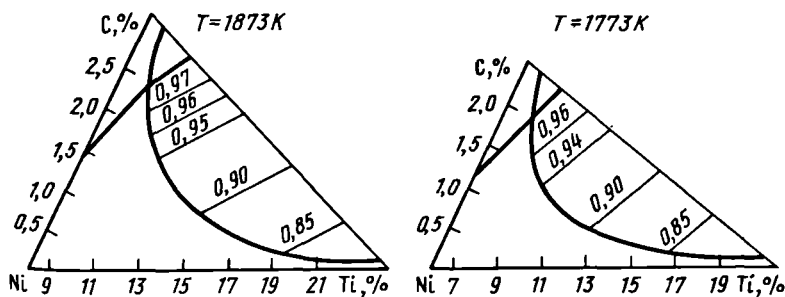


Рис. 10. Изотермические сечения диаграммы состояния системы Ni-Ti-C

Титан увеличивает растворимость углерода в жидком никеле и при его содержаниях 5,54 (1723 К) и 6,03 (1773 К) в расплавах, насыщенных углеродом (1,65 и 1,8 % при 1723 и 1773 К), появляется карбидная фаза. Параметры трезфазного равновесия с ростом температуры смещаются в области высоких концентраций титана и углерода. При этом кривая, описывающая двухфазное равновесие TiC_x — расплав, смещается на диаграмме вправо, область устойчивости расплава увеличивается, а устойчивость карбидной фазы уменьшается.

Степень дефектности равновесного с расплавом карбида титана по углероду в зависимости от содержания титана и углерода в жидком никеле изменяется незначительно и приближается к верхней границе области гомогенности. Таким образом, состав карбидов, выделяющихся из расплава Ni-Ti-C, близок к стехиометрическому. Это соответствует в качественном отношении данным работы [5].

Для анализа твердофазных равновесий наиболее важной термодинамической характеристикой является коэффициент активности титана в никеле и параметр, учитывающий его влияние на активность углерода (ϵ_C^{Ti}). Кауфман с сотрудниками на основании анализа фазовых диаграмм предложил следующие уравнения для изменения избыточной свободной энергии при образовании твердого раствора [13]:

$$\Delta G_{12}^{изб} = x_1 x_2 [a_{12}(T)x_1 + b_{12}(T)x_2]. \quad (39)$$

На основании этого уравнения с учетом известных зависимостей нами получено уравнение для расчета коэффициента активности титана в системе Ni-Ti:

$$\ln \gamma_{Ti} = x_{Ni}^2 [(-21941/T + 6,54)x_{Ni} + (201/T + 0,5)x_{Ti}]. \quad (40)$$

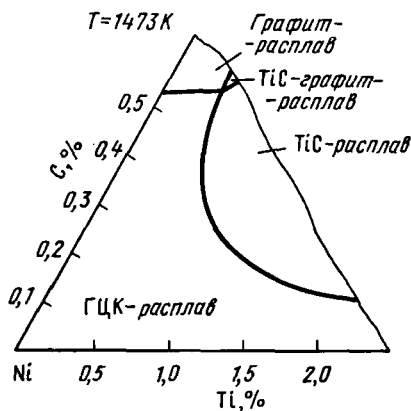


Рис. 11. Изотермы равновесия фаз в системе Ni-Ti-C

Активность углерода в твердом никеле определяют уравнением [13]

$$\ln a_C = 6447/T - 0,69 + \ln x_C. \quad (41)$$

Влияние титана на активность углерода можно оценить параметром ϵ_C^{Ti} . Как уже отмечалось в работе [17], это влияние не обнаружено и $\epsilon_C^{Ti} = 0$. Однако, если принять для анализа результаты исследований [18], можно получить выражение для параметра, согласно которому при изменении концентрации титана от 3,5 до 10 % (ат.) значение ϵ_C^{Ti} изменяется от -20,6 до -51,6. При невысоких концентрациях титана для расчета принято значение $\epsilon_C^{Ti} = -20$.

На рис. 11 представлены изотермы равновесия фаз в системе Ni-Ti-C при 1473 К, из которых следует, что карбидная фаза стабильна в твердом никеле даже при незначительных концентрациях титана.

6. СИСТЕМА ЖЕЛЕЗО – ТИТАН – АЗОТ

Система Fe-Ti-N изучена в работах [20-23], из которых следует, что азот в железе может находиться в растворенном виде или в нитридной фазе. Результаты исследований растворимости азота в

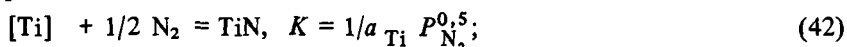
Т а б л и ц а 5. Условия равновесия железа с газообразным азотом и нитридом титана при $P_{N_2} = 10^5$ Па [23]

Равновесие	T, К	$\lg [N, \%] = A/T + B$	
		A	B
	$\alpha\text{-Fe}$		
$Fe_{16}N_2 = 16 Fe + 2 [N]$	398-498	-2165	+ 2,520
$Fe_4N = 4 Fe + [N]$	653-753	-1815	+ 1,090
	653-753	-1649	+ 0,942
$1/2 N_2 = [N]$	1179	-1580	-0,99
	993-1183	-1580	-1,009
	$\gamma\text{-Fe}$		
	1183-1673	- 450	-1,96
	1183-1473	- 420	-1,932
	$\delta\text{-Fe}$		
	1473-1808	-1575	-1,010
	1473	-1330	-1,130
	Жидкость		
	1829-2043	- 189	-1,25
	1823-2043	- 767	-0,05
	1823-2023	- 285	-1,25

железе в зависимости от парциального давления азота в газовой фазе приведены в табл. 5.

Влияние титана на растворимость азота изучено только для жидких сплавов Fe—Ti. При 1873 К используют параметр взаимодействия $\epsilon_N^{Ti} = -124$ [23].

Результаты экспериментальных и теоретических исследований указывают на значительное увеличение растворимости азота в сплавах, содержащих титан. Термодинамические условия стабильности нитридной фазы в сплавах Fe—Ti—N определяются из условий равновесия реакций:



Основной интерес представляет вопрос о составе нитридной фазы, находящейся в равновесии с металлическим расплавом. Одним из авторов работы [24] были проведены специальные эксперименты по изучению условий образования нитрида титана в жидком металле. С этой целью изучали микроструктуру твердых частиц, плавающих на поверхности жидкой стали. Применение этой методики позволило точно установить температуру, при которой начинается интенсивное образование нитрида титана в жидкой стали, и химический состав выделяющейся нитридной фазы при изменении содержания титана и азота в широких пределах (отношение $[Ti, \%]/[N, \%]$ изменялось от 2,8 до 25,4).

Рентгеноструктурный анализ электролитически выделенных осадков и синтетического карбида титана состава, близкого к стехиометрическому (22,6 % N, 77,25 % Ti), показал только линии кубичес-

Т а б л и ц а 6. Сопоставление межплоскостных расстояний и параметра кристаллической решетки

h, k, l	$d, \text{нм}$	
	по данным [20]	по данным ASTM
(111)	0,2447	0,2440
(200)	0,2120	0,2120
220	0,1500	0,1496
311	0,1274	0,1277
322	0,1225	0,1223
400	0,1061	0,1059
331	0,0971	0,0972
420	0,0949	0,0948
422	0,0866	0,0865
Параметр решетки	0,4239	0,4240

кой гранецентрированной решетки с параметром 0,4238 нм. Впоследствии состав нитрида титана, выделяющегося из жидкой стали, был тщательно проанализирован [20]. В табл. 6 приведены результаты рентгеноструктурного анализа исследуемого нитрида титана в сопоставлении с данными таблиц *ASTM* (Американское общество по испытанию материалов). Данные таблицы убедительно подтверждают, что при кристаллизации из жидкого железа образуется нитрид титана стехиометрического состава.

В работе [21] рассчитаны термодинамические характеристики системы Fe-Ti-N и определены координаты линии фазового равновесия расплав — нитрид. Получены следующие зависимости произведения растворимостей $[Ti, \%][N, \%]$ для различных температур:

$$1823 \text{ K } [Ti, \%][N, \%] = 0,0012 + 0,0010 [Ti, \%]. \quad (44)$$

$$1873 \text{ K } [Ti, \%][N, \%] = 0,0020 + 0,0020 [Ti, \%] \quad (45)$$

$$1923 \text{ K } [Ti, \%][N, \%] = 0,0036 + 0,0030 [Ti, \%]. \quad (46)$$

Если в качестве раствора сравнения для титана выбрать бесконечно разбавленный раствор, получим

$$\lg K = \lg f_{Ti} [Ti, \%] f_N^{Ti} [N, \%] = -17038/T + 6,40. \quad (47)$$

В выражении (47)

$$\lg f_{Ti} = (-2 x_{Ti} + x_{Ti}^2) Q_{Fe-Ti}. \quad (48)$$

Рассчитанная нами температурная зависимость константы равновесия реакции (42) хорошо согласуется с результатами работ А.Н. Морозова и В.Ф. Исаева, Д.В. Эванса и Г.Д. Пельке, Д. Морита и К. Кунисада. На рис. 12 показаны результаты наших расчетов [21], сопоставленные с экспериментальными данными [20]. Совпадение расчетных и экспериментальных данных достаточно хорошее.

Анализ равновесных характеристик показывает, что растворимость нитрида титана в жидком железе незначительна и составляет 0,07 % при 1823 К, 0,09 % при 1873 К и 0,13 % при 1923 К. Необходимо отметить, что в системе Fe-Ti-N при $P_N = 10^5$ Па и 1823–1923 К

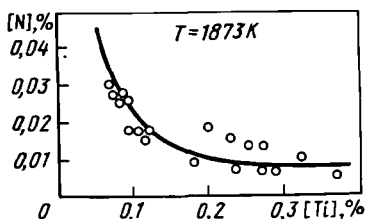


Рис. 12. Равновесные концентрации азота и титана в системе Fe-Ti-N [21]. Точки — экспериментальные данные разных авторов [20]

выделение азота в газовую фазу при разложении нитрида происходить не должно, так как концентрации азота в железе при соответствующих температурах (0,018; 0,012 и 0,032 %) меньше, чем равновесные при данном давлении (0,043; 0,044 и 0,045 %).

Результаты исследования стабильности нитрида титана в аустените менее представительны. Это, очевидно, связано с трудностями анализа очень малых концентраций титана и азота в растворе при равновесии с нитридом. Несомненно, что нитрид титана в аустените является чрезвычайно стабильной фазой. В работе [25] произведение $[Ti][N]$ в твердом железе при 1373–1573 К выражено уравнением

$$\lg [Ti, \%][N, \%] = -15660/T + 4,24. \quad (49)$$

При 1473 К $[Ti, \%][N, \%] = 4,1 \cdot 10^{-7}$. Чтобы нитрид был стабильным при $[Ti, \%] = 0,1$, необходимо иметь содержание азота в железе $\geq 4,1 \cdot 10^{-6} \%$.

7. СИСТЕМА НИКЕЛЬ – ТИТАН – АЗОТ

Экспериментальные исследования системы Ni–Ti–N проведены в работах [26–29]. Установлено, что растворы азота в никеле подчиняются закону Сиверкса. Титан начинает повышать растворимость азота в никеле при его содержаниях $> 0,5 \%$. Влияние титана можно оценить параметром взаимодействия $\epsilon_N^{Ti} = -0,22$ (при 1823 К). Сравнение величин ϵ_N^{Ti} для расплавов железа и никеля указывает на существенное усиление связи титана с металлом в расплаве на основе никеля по сравнению с расплавами на основе железа. Об этом говорит, в частности, величина энергии смешения Q_{Me-Ti} в системах Fe–Ti (–42000 Дж) и Ni–Ti (–131000 Дж) [26]. Нами изучены также условия нитридообразования в системе Ni–Ti–N. Установлено, что при $P_{N_2} = 10^5$ Па и $T = 1823$ К, нитрид титана в жидком никеле появляется при концентрациях титана около 4,5 %.

Оригинальный метод экспериментального исследования фазовых равновесий в системе Ni–Ti–N предложен в работе [28]. Сущность метода заключается в том, что в тигель из нитрида титана при заданных температуре и парциальном давлении азота сбрасывается определенная навеска металла или сплава, в котором изучается стабильность нитрида.

Измеряя объем азота, выделившегося при растворении нитрида в металле, при известном значении параметра e_N^{Ti} можно найти равновесную концентрацию нитридообразующего элемента. Результаты экспериментального исследования описаны уравнениями

$$\lg [Ti, \%]\sqrt{P_{N_2}} = -8750/T + 5,14; \quad (50)$$

$$\lg [Ti, \%][N, \%] = -76500/T + 6,95. \quad (51)$$

Из уравнений следует, что при $P_{N_2} = 10^5$ Па и 1823 К равновесная с нитридом концентрация титана составит 2,24 %. Авторами [29] сделана попытка рассчитать условия стабильности нитридной фазы в расплавах Ni—Cr и Ni—Fe, используя теорию регулярных растворов для расчета активности титана. Для системы Ni—Cr (до 30 % Cr) получено соотношение, определяющее стабильность нитридной фазы:

$$\lg P_{N_2}^{0,5} [Ti, \%] f_{Ti} = - \frac{1840}{T} + 7,28 + \frac{[13,05 x_{Cr}^2 - 107,6 x_{Cr} + 69,45] 10^2}{T}, \quad (52)$$

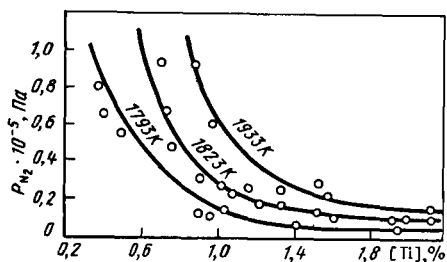
причем

$$\lg f_{Ti} = -x_{Ti} \frac{[-138,9 + 107,6 x_{Cr}] 10^2}{T}. \quad (53)$$

Расчеты по уравнениям (52) и (53) показали хорошее совпадение полученных данных с экспериментальными (рис. 13).

Аналогичный расчет сделан для системы Ni—Fe—Ti—N. Из его результатов следует, в частности, что в расплаве, содержащем 50 %

Рис. 13. Равновесные параметры системы Ni—20 % Cr—Ti—N. Точки — экспериментальные данные А.Н. Морозова, А.Я. Стомахина, А.Ф. Филиппова



Ni при $P_{N_2} = 10^5$ Па и $T = 1873$ К, концентрация титана, равновесная с нитридом, для этой системы составляет 0,42 %, а для системы Ni—Ti—N ~ 5 %. Последняя цифра хорошо согласуется с имеющимися экспериментальными данными.

Таким образом, взаимодействие нитрида титана с жидким никелем при $P_{N_2} = 10^5$ Па должно сопровождаться разложением нитрида, причем при 1873 К растворимость нитрида составляет ~ 6,45 %. Необходимо иметь в виду, что часть азота должна выделяться в газовую фазу.

8. СИСТЕМА МЕТАЛЛ – ТИТАН – УГЛЕРОД – АЗОТ

Результаты экспериментального исследования систем Fe–Ti–C–N и Ni–Ti–C–N в известной нам литературе не приводятся. Авторами [8] сделан термодинамический расчет условий стабильности карбонитрида титана в жидкой стали с учетом термодинамических свойств компонентов в твердом растворе TiC_xN_{1-x} .

Рассмотрим четырехкомпонентную систему $Me-Ti-C-N$. Равновесие карбонитрида с металлическим расплавом и газовой фазой при $T = \text{const}$, согласно правилу Гиббса ($C = K + 1 - \Phi = 2$), определяется значением P_N и концентрацией одного из компонентов в металле. Параметры системы могут быть найдены из анализа химических равновесий, которые реализуются в изучаемой системе.

Активности титана, углерода и азота в железе рассчитывали по уравнениям, приведенным выше. Активности нитрида и карбида в карбонитриде определяли по выведенным нами соотношениям (19), (20).

На рис. 14 представлена диаграмма фазовых равновесий в системе Fe–Ti–N–C при 1773 К [29]. Любая точка поверхности $LMNQ$ определяет равновесные концентрации, а область, лежащая над поверхностью $LMNQ$, отвечает концентрациям Ti, C, N, обеспечивающим стабильность карбонитрида в расплаве. Кривые LM и NQ описывают моновариантные равновесия в системе Fe–Ti–C. Линии $MN-LQ$ соответствуют моновариантным равновесиям карбонитрида различного состава с расплавом при постоянном содержании титана. В табл. 7 и 8 представлены равновесные параметры систем Fe–Ti–C–N и Ni–Ti–C–Nl

Из приведенных данных следует, что в системе Fe–Ti–C–N при концентрациях титана 0,5–1,0 % состав карбонитрида изменяется

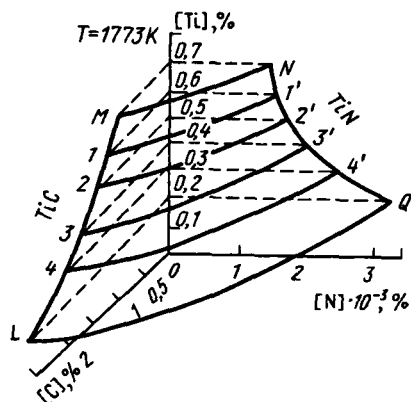


Рис. 14. Диаграмма фазовых равновесий в системе Fe–Ti–N–C

Т а б л и ц а 7. Равновесные параметры системы Fe—Ti—C—N

x_{Ti}	[Ti], %	x_C	[C], %	x_N	[N], %	x_{TiC}	$P_{N_2} \cdot 10^{-5}$, Па
При 1773 К							
0,005	0,432	0,010	0,216	$0,69 \cdot 10^{-4}$	0,0017	0,088	$0,52 \cdot 10^{-3}$
	0,446	0,050	1,116	$0,94 \cdot 10^{-5}$	0,0002	0,475	$0,18 \cdot 10^{-4}$
	0,465	0,100	2,327	$0,41 \cdot 10^{-7}$	$0,11 \cdot 10^{-5}$	0,986	$0,80 \cdot 10^{-9}$
0,010	0,865	0,010	0,216	$0,56 \cdot 10^{-4}$	0,0014	0,172	$0,10 \cdot 10^{-3}$
	0,879	0,030	0,659	$0,15 \cdot 10^{-4}$	0,0004	0,541	$0,10 \cdot 10^{-4}$
	0,894	0,050	1,117	$0,11 \cdot 10^{-5}$	$0,28 \cdot 10^{-4}$	0,934	$0,69 \cdot 10^{-7}$
При 1873 К							
0,005	0,432	0,010	0,216	$0,23 \cdot 10^{-3}$	0,0059	0,048	$0,58 \cdot 10^{-2}$
	0,446	0,050	1,116	$0,45 \cdot 10^{-4}$	0,00116	0,261	$0,40 \cdot 10^{-3}$
	0,465	0,100	2,327	$0,51 \cdot 10^{-5}$	0,0014	0,543	$0,12 \cdot 10^{-4}$
0,010	0,865	0,010	0,216	$0,19 \cdot 10^{-3}$	0,0050	0,094	$0,12 \cdot 10^{-2}$
	0,894	0,050	1,117	$0,27 \cdot 10^{-4}$	0,0007	0,514	$0,42 \cdot 10^{-4}$
	0,924	0,090	2,079	$0,52 \cdot 10^{-6}$	$0,14 \cdot 10^{-4}$	0,963	$0,30 \cdot 10^{-7}$

Т а б л и ц а 8. Равновесные параметры системы Ni—Ti—C—N

x_{Ti}	[Ti], %	x_C	[C], %	x_N	[N], %	x_{TiC}	$P_{N_2} \cdot 10^{-5}$, Па
При 1773 К							
0,030	2,465	0,005	0,103	$0,18 \cdot 10^{-3}$	0,0043	0,019	1,89
	2,505	0,025	0,522	$0,17 \cdot 10^{-3}$	0,0040	0,099	2,07
	2,557	0,050	1,065	$0,15 \cdot 10^{-3}$	0,0037	0,199	2,25
	2,597	0,069	1,483	$0,14 \cdot 10^{-3}$	0,0034	0,273	2,35
0,050	4,123	0,005	1,103	$0,16 \cdot 10^{-3}$	0,0038	0,041	0,32
	4,191	0,025	0,524	$0,13 \cdot 10^{-3}$	0,0033	0,208	0,28
	4,278	0,050	1,069	$0,99 \cdot 10^{-4}$	0,0025	0,418	0,21
	4,369	0,749	1,636	$0,65 \cdot 10^{-4}$	0,0017	0,628	0,12
При 1873 К							
0,030	2,466	0,005	0,103	$0,85 \cdot 10^{-3}$	0,0203	0,008	26,18
	2,506	0,025	0,522	$0,83 \cdot 10^{-3}$	0,0203	0,039	31,67
	2,558	0,050	1,066	$0,81 \cdot 10^{-3}$	0,0202	0,078	40,08
	2,619	0,078	1,698	$0,78 \cdot 10^{-3}$	0,0199	0,120	51,99
0,050	4,125	0,005	0,103	$0,77 \cdot 10^{-3}$	0,0186	0,016	4,53
	4,193	0,025	0,524	$0,73 \cdot 10^{-3}$	0,0178	0,082	5,08
	4,280	0,050	1,070	$0,67 \cdot 10^{-3}$	0,0167	0,164	5,78
	4,408	0,085	1,862	$0,59 \cdot 10^{-3}$	0,0152	0,274	6,73

от практически чистого нитрида при 0,2 % C до карбида при ~ 2,3 % C. Равновесное давление азота в газовой фазе невелико и составляет $10^2 - 10^{-4}$ Па.

В системе Ni—Ti—C—N условия стабильности карбонитрида титана

существенно изменяются. При 1773 К и содержании титана в никеле $\sim 2,5$ % даже в равновесии с насыщенным по углероду [1,48 % (ат.)] расплавом концентрация карбида в карбонитриде не превышает 30 % (ат.). Характерно, что равновесные давления азота значительно больше, чем в системе Fe-Ti-C-N, и достигают десятков атмосфер.

При концентрациях титана $\sim 4,24$ % содержание карбида увеличивается до 60 % и значительно уменьшается равновесное давление азота (до 10^{-4} Па). Приведенные данные позволяют определять оптимальные составы карбонитридов, которые можно использовать для получения композиций карбонитрид — никель (железо) и при спекании которых не будет происходить газовыделение.

Г л а в а II. АНАЛИЗ СТАБИЛЬНОСТИ ТУГОПЛАВКИХ СОЕДИНЕНИЙ В МЕТАЛЛИЧЕСКОЙ МАТРИЦЕ

Для выбора оптимального технологического режима получения карбидосталей и их последующей термообработки необходимы сведения о положении границ областей тугоплавкой фазы с твердым и жидким металлом. Анализ линий фазового равновесия металл — тугоплавкая фаза позволяет получить ряд интересных и важных практических выводов.

Стабильность стехиометрических фаз (A_mB_n) в металле (Me) определяется условиями равновесия реакции

$$A_mB_n = m[A] + n[B]; \quad K = a_A^m a_B^n. \quad (54)$$

Определяя активности A и B в растворе Me-A-B через параметры взаимодействия и подставляя их в уравнение (54), получим

$$\ln K = m \ln x_A + n \ln x_B + m \ln \gamma_A^0 + n \ln \gamma_B^0 + m \epsilon_A^A x_A + m \epsilon_A^B x_B + n \epsilon_B^A x_A + n \epsilon_B^B x_B, \quad (55)$$

где γ_A^0 и γ_B^0 — коэффициенты активностей в разбавленном растворе. Уравнение (55) связывает равновесные концентрации A и B в растворе, обеспечивающие стабильность фазы A_mB_n .

Функция $x_B = f(x_A)$ немонотонна [23, 30]. Дифференцируя уравнение (55) по x_A и x_B и приравнявая производные к нулю, можно определить координаты экстремальных точек (рис. 15):

$$x_A^* = -m / (m \epsilon_A^A + n \epsilon_B^A) \quad (\text{точка } c), \quad (56)$$

$$x_B^* = -n / (m \epsilon_A^B + n \epsilon_B^B) \quad (\text{точка } B). \quad (57)$$

Экстремальная точка x_A^* для ряда систем обнаружена экспериментально (Fe—O—Al, Fe—O—Ti, Fe—O—Si, Fe—N—Ti и др.) и соответствует концентрации элемента A , обеспечивающей минимальную растворимость B в растворе. При всех меньших концентрациях B фаза $A_m B_n$ нестабильна при любых концентрациях A . Экстремальная точка x_B^* , определяющая концентрацию A , ниже которой фаза $A_m B_n$ нестабильна, для процессов раскисления и нитридообразования экспериментально не установлена.

В системах $Me-A-O$ точка B не реализуется, очевидно, из-за образования сложной жидкой фазы, содержащей оксид раскисляемого металла (например, FeO при раскислении железа). В системах $Me-A-N$ эту точку не обнаружили экспериментально, так как исследования стабильности нитридов проводили при давлении 10^5 Па и ниже, а равновесное P_{N_2} при $x_N = x_N^*$ для систем Fe—A—N и Ni—A—N значительно выше. Отметим также, что нитриды железа и никеля при высоких температурах нестабильны вплоть до давлений 10^8 Па [23].

В сплавах с углеродом экстремальная точка B может реализовываться лишь в том случае, если x_C^* меньше концентрации насыщения:

$$-n/(m\epsilon_A^C + n\epsilon_C^C) < x_C^{\text{нас}}. \quad (58)$$

Оценка неравенства (58) для системы Fe—Ti—C (1873 К, $x_C^{\text{нас}} = 0,201$) при $\epsilon_C^{\text{Ti}} = -9,06$ и $\epsilon_C^C = 7,8$ показывает, что $x_C^* \gg x_C^{\text{нас}}$ и равновесие, соответствующее точке B , не реализуется. В то же время в твердом металле, когда существенно увеличивается значение ϵ_C^A , возможны случаи выполнения неравенства (58). Для аустенита вид этого неравенства несколько изменится, так как активность углерода в аустените не описывается простым соотношением через параметры взаимодействия. Согласно [13], в бинарной системе Fe—C

$$\lg a_C^{\text{Fe-C}} = \frac{2105}{T} - 0,6737 + \frac{317}{T} \frac{x_C}{1-x_C} + \lg \frac{x_C}{1-x_C}. \quad (59)$$

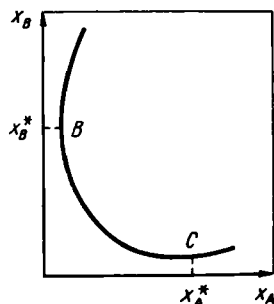


Рис. 15. Изотерма равновесия системы $Me-A_m B_n$

Влияние третьего компонента учитывается параметром ϵ_C^A .

Подставляя активность углерода в уравнение (54), после дифференцирования по x_C с учетом $dx_A/dx_C = 0$ получаем выражение для координаты экстремальной точки x_C^* в случае равновесия карбида A_mC_n с аустенитом:

$$n \left[\frac{317}{T} \frac{1}{(1-x_C^*)^2} + \frac{1}{x_C^*} + \frac{5}{1-5x_C^*} \right] + m \epsilon_C^A = 0. \quad (60)$$

Экспериментальные данные о параметрах взаимодействия ϵ_C^A в аустените для карбидообразующих элементов приведены в работе [13]: $\epsilon_C^{Mn} = -4,25$; $\epsilon_C^{Cr} = -13,15$; $\epsilon_C^V = -25,0$; $\epsilon_C^{Ti} = -41,0$.

Согласно уравнению (59), концентрация насыщения $x_C^{нас}$ при 1300 К составляет 0,07, а, согласно уравнению (60), координата экстремальной точки для системы Fe-Cr-C соответствует $x_C = 0,041$, для Fe-V-C $x_C = 0,046$; для Fe-Ti-C $x_C = 0,028$; для Fe-Mn-C $x_C = 0,84$. Следовательно, на изотермах фазового равновесия карбид-аустенит точка В может реализовываться в системах Fe-Ti-C, Fe-V-C, Fe-Cr-C. Возможность существования точки В в системе Fe-V-C показана в работе [31], а ее существование в системе Fe-Ti-C подтверждено результатами расчета (см. рис. 8).

Таким образом, при каждой температуре устанавливаются определенные соотношения между концентрациями В и А в растворе, обеспечивающие стабильность фазы A_mB_n . При изменении температуры равновесные концентрации становятся другими и происходит либо растворение фазы A_mB_n , либо выделение ее избыточного количества. Это обстоятельство широко используют при термической обработке стали. Проанализируем вопрос о количестве выделившейся избыточной фазы при охлаждении сплава с T_1 до T_2 [32].

Поскольку реакция выделения фазы A_mB_n экзотермическая, с ростом температуры количество растворенной фазы увеличивается и, наоборот, при уменьшении температуры выделяется ее избыточное количество. Для простоты анализа растворы считают разбавленными и влиянием третьего компонента на активность растворенного вещества пренебрегают. Тогда температурную зависимость растворимости соединения A_mB_n можно выразить через произведение растворимости в виде

$$[A, \%][B, \%]^{n/m} = -W/T + \gamma, \quad (61)$$

где $[A, \%][B, \%]$ — содержание элементов А и В в растворе; W и γ — константы.

Допустим, что при заданной температуре концентрация A_mB_n в сплаве у(%), причем A_T и B_T — общее количество элементов А и В в системе, %. Тогда

$$[A, \%] + py = A_T, \quad (62)$$

$$[B, \%] + qy = B_T, \quad (63)$$

где p и q — массовые доли A и B в фазе $A_m B_n$.

$$p = mM_A / (mM_A + nM_B); \quad q = nM_B / (mM_A + nM_B), \quad (64)$$

где M_A и M_B — молекулярные массы элементов A и B .

Обозначив через K произведение $[A][B]$ при данной температуре, получим

$$[A, \%][B, \%]^{n/m} = K; \quad [A, \%] = K/[B, \%]^{n/m}. \quad (65)$$

Подставив $[A, \%]$ из уравнения (65) в уравнение (62):

$$K/[B, \%]^{n/m} + py = A_T. \quad (66)$$

Решаем уравнения (66) и (63) совместно:

$$p[B, \%]^{n/m+1} - (pB_T - qA_T)[B, \%]^{n/m} - qK = 0. \quad (67)$$

Разность $pB_T - qA_T$ является константой для данного сплава и может быть заменена на R . Отметим, что при $R = 0$, $pB_T = qA_T$ и $B_T/A_T = q/p$ общее содержание элементов B и A в системе соответствует стехиометрии соединения $A_m B_n$. Величину R можно рассматривать как отклонение от стехиометрического состава сплава.

Уравнение (67) решается достаточно просто при $n/m = 1$ и $n/m = 2$, хотя имеет корни при любых значениях n и m .

Таким образом, для определенного сплава (p , q , A_T и B_T) при данной температуре количество нерастворимой фазы y можно определить по уравнению

$$y = (B_T, \% - [B, \%])/q, \quad (68)$$

где $[B, \%]$ — корень уравнения (67).

При охлаждении системы будет выделяться дополнительное количество фазы $A_m B_n$, которое можно определить как

$$\Delta y = y_2 - y_1, \quad (69)$$

где y_2 соответствует T_2 , y_1 — T_1 ($T_2 < T_1$).

Интересно проследить, как изменяется Δy от R . Допустим, $[B, \%]_1$ и $[B, \%]_2$ — положительные корни уравнения (60) при T_1 и T_2 соответственно. Тогда

$$\begin{aligned} \Delta y &= \frac{B_T, \% - [B, \%]_2}{q} - \frac{B_T, \% - [B, \%]_1}{q} = \\ &= \frac{([B, \%]_1 - [B, \%]_2)}{q}. \end{aligned} \quad (70)$$

Поскольку $[B, \%]_1$ и $[B, \%]_2$ зависят от R , то и количество выделившейся избыточной фазы также зависит от R . Зависимость $\Delta y = f(R)$ немонотонна. В этом легко убедиться, продифференцировав соотношение (70) по R . Примем для простоты $n/m = 1$ (TiC, NbC, HfC, TiN, HfN и т.д.), тогда

$$p[B, \%]^2 - R[B, \%] - qK = 0 \quad (71)$$

и

$$2 p[B, \%] \frac{d[B, \%]}{dR} - R \frac{d[B, \%]}{dR} - [B, \%] = 0. \quad (72)$$

С учетом уравнения (71) получим

$$\frac{dy}{dR} = \frac{1}{q} \left[\frac{[B, \%]_1}{2 p[B, \%]_1 - R} - \frac{[B, \%]_2}{2 p[B, \%]_2 - R} \right]. \quad (73)$$

После преобразований имеем

$$\frac{dy}{dR} = \frac{R([B, \%]_1 - [B, \%]_2)}{(2 p[B, \%]_1 - R)(2 p[B, \%]_2 - R)}. \quad (74)$$

Условию $dy/dR = 0$ соответствует значение $R = 0$. Легко показать (по знаку d^2y/dy^2), что при $R = 0$ функция имеет максимум. Следовательно, максимальное количество избыточной фазы будет выделяться в том случае, если сплав обладает "стехиометричностью". Аналогичные выводы можно получить для других значений n/m .

Максимальное количество избыточной фазы определяют по уравнению

$$\Delta y_{\max} = (1/pq^{m/n})^{1/n+1} [K_1^{1/n+1} - K_2^{1/n+1}]. \quad (75)$$

Приведенные соотношения имеют особое значение для анализа процессов выделения карбидов из металлической матрицы при ее кристаллизации и термообработке. Так, в работе [32] исследовано влияние содержания ниобия и углерода в сплаве, содержащем 18 % Cr и 12 % Ni, на количество выделившегося при термообработке карбида ниобия. Вследствие неопределенности состава карбида ниобия расчеты проводили для NbC ($m/n = 1$) и Nb₄C₃ ($m/n = 0,75$). Как и следовало ожидать, максимальное количество карбида выделяется при $R = 0$ ("стехиометрическом" соотношении Nb : C). Даже небольшое отклонение от "стехиометричности" приводит к резкому уменьшению количества карбида, причем в случае NbC отклонения в любую сторону от $R = 0$ приводят к одинаковому уменьшению количества карбида. Когда образуется Nb₄C₃, то большее уменьше-

ние количества карбида наблюдается в составах, обогащенных Nb (отрицательные R).

Важность приведенного анализа определяется возможностью прогнозирования изменения прочностных характеристик сплавов вследствие выделения упрочняющих фаз в сталях и композиционных материалах. Так, в работах Я.Е. Гольдштейна с сотрудниками исследованы механические свойства стали 15Г2АФ после нормализации с 1323 К, упрочненной нитридами ванадия, в зависимости от содержания азота (0,010–0,045 %). Показано, что максимальные прочностные характеристики соответствуют 0,045 % N. Это соответствует отношению Nb : N = 3,3 : 1 (по массе), в то время как стехиометрическое отношение Nb : N = 3,5 : 1. Результаты этих исследований приведены на рис. 16. Как и следовало ожидать, максимальное повышение

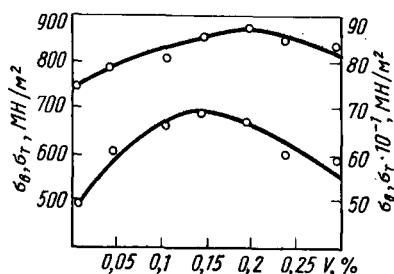


Рис. 16. Механические свойства стали 15Г2АФ после нормализации в зависимости от содержания ванадия

прочности наблюдается при 0,10–0,15 % V, что при 0,038 % N практически соответствует стехиометрическому составу. Следовательно, повышение содержания ванадия в этих сталях более 0,10–0,15 % нецелесообразно.

Представляется интересным рассмотреть термодинамическую вероятность растворения карбида в расплавах и твердых сплавах, насыщенных углеродом. Возможна реализация двух случаев (рис. 17).

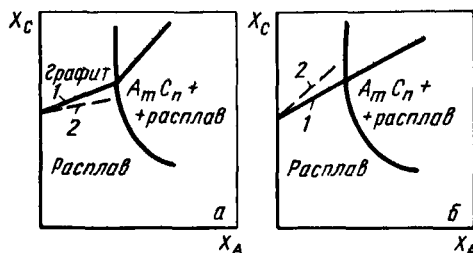


Рис. 17. Диаграмма состояния системы $A_m C_n$ - графит - расплав: а - $A_m C_n$ растворится в расплаве; б - не растворится

В процессе растворения карбида добавка карбидообразующего элемента x_A обеспечивает такое повышение растворимости, при котором кривая 1, описывающая изменение концентрации насыщения, лежит выше прямой 2 с угловым коэффициентом n/m для фазы A_mC_n , выходящей из точки, соответствующей концентрации насыщения в бинарной системе. Прямая 2 характеризует увеличение концентрации A и B вследствие растворения соединения A_mC_n (рис. 17, а). В этом случае при растворении образуется гомогенный раствор. В противном случае (рис. 17, в) при растворении карбида возможно выделение графита.

Математическим условием образования гомогенного раствора при насыщении x_C является соотношение

$$dx_C/dx_A \geq n/m. \quad (76)$$

Для концентрации насыщения x_C запишем

$$\ln x_C = \ln x_C^0 - \epsilon_C^A x_A, \quad (77)$$

где x_C^0 — концентрация насыщения в бинарном растворе. Из формул (76) и (77) имеем

$$dx_C/dx_A = \epsilon_C^A x_C^0 \exp(\epsilon_C^A x_A) \geq n/m. \quad (78)$$

Значения параметров взаимодействия ϵ_C^A для расплавов, насыщенных углеродом, рассчитывали с учетом зависимостей [33]:

$$\epsilon_C^A = 0,83(z - 2) \text{ для II периода } (z = 3 \div 9);$$

$$\epsilon_C^A = 0,86(z - 10) \text{ для III периода } (z = 10 \div 17);$$

$$\epsilon_C^A = 0,56(z - 26) \text{ для IV периода } (z = 29 \div 35);$$

$$\epsilon_C^A = 0,56(z - 44) \text{ для V периода } (z = 37 \div 53);$$

$$\epsilon_C^A = 0,56(z - 76) \text{ для VI периода } (z = 71 \div 85).$$

Для титана принимали значение $\epsilon_C^{Ti} = -9,06$. Результаты расчета производной dx_C/dx_A при различных содержаниях компонента A в жидком железе приведены в табл. 9.

Как следует из табл. 9, при растворении в расплаве карбидов всех рассмотренных элементов, кроме Ti , должен выделяться графит. В случае растворения TiC возможно образование гомогенного раствора.

Рассмотренные закономерности экспериментально подтверждены. Так, в работе [34] рассмотрено взаимодействие карбида кремния с расплавом передельного чугуна при 1773 К. В карбидах, контактирующих с жидким металлом, обнаружены включения серого цвета, состоящие из углерода. Таким образом, в зернах SiC осаждается

Т а б л и ц а 9. К анализу растворения карбидов в жидком железе, насыщенном углеродом, при 1873 К (в числителе x_C , в знаменателе dx_C/dx_A)

x_A	SiC	Mn ₇ C ₃	WC, Mo ₂ C, Cr ₇ C ₃	WC _{0,88} , NbC	TiC
0,001	0,210/-0,696	0,210/0,117	0,210/0,235	0,211/0,354	0,212/1,92
0,005	0,207/-0,686	0,211/0,118	0,212/0,237	0,212/0,356	0,220/1,99
0,010	0,203/-0,675	0,212/0,118	0,213/0,238	0,214/0,359	0,230/2,08
0,020	0,197/-0,653	0,213/0,119	0,215/0,241	0,217/0,365	0,252/2,28
0,030	0,191/-0,632	0,214/0,120	0,217/0,244	0,221/0,372	0,276/2,50

графит, объем которого может достигать примерно половины зерна SiC.

В насыщенном углеродом аустените (табл. 10) гомогенный раствор будет образовываться только при растворении TiC, NbC, VC_{0,88} и Mo₂C, а при растворении карбидов кремния, хрома и вольфрама в системе также может выделяться графит. Отметим, что при анализе не учтена возможность растворения железа в карбидах хрома и вольфрама, которая может существенно изменить их состав.

Изменение состава неметаллической фазы в процессе взаимодействия с металлом имеет большое практическое значение, так как в большой степени определяет конечные технологические свойства композиционных материалов, в частности карбидосталей.

Рассмотрим вопрос об изменении состава нестехиометрического карбида титана при взаимодействии его с железом и никелем. Ранее было показано, что каждому составу карбида титана соответствует вполне определенный состав металлического раствора. В связи с этим, если в качестве исходных материалов выбрать железо или никель и карбид состава TiC_x, то наряду с изменением состава металлического раствора в процессе растворения TiC_x будет изменяться значение x в TiC_x. Таким образом, титан и углерод будут растворяться в матрице в непропорциональных количествах.

Допустим, что в исходной смеси B молей Me (Fe или Ni) и M молей карбида, имеющего состав TiC_x. Если после взаимодействия в раствор перешло z_1 молей титана и z_2 молей углерода, то для равновесного состава металлического раствора запишем

$$x_{Ti} = z_1 / (N + z_1 + z_2); \quad x_C = z_2 / (N + z_1 + z_2). \quad (79)$$

Значение x в TiC_x определится соотношением

$$x = Mx_0 - z_2 / (M - z_1), \quad (80)$$

где x_0 — исходный состав карбида (TiC_{x₀}).

Т а б л и ц а 10. К анализу растворения карбидов в аустените, насыщенном углеродом, $T = 1300 \text{ K}$ (в числителе x_C , в знаменателе dx_C/dx_A)

x_A	WC	Mo ₂ C	Cr ₇ C ₃
0,001	0,07074/0,37072	0,07122/0,8574	0,07075/0,37215
0,005	0,07224/0,37858	0,07473/0,89678	0,07225/0,38006
0,010	0,07416/0,388631	0,07935/0,9522	0,07418/0,39019
0,020	0,07815/0,409588	0,08947/1,07364	0,07818/0,411266

Таким образом, составы равновесных фаз выражены через две неизвестные величины z_1 и z_2 , которые можно определить решением системы уравнений для равенства химических потенциалов титана и углерода в карбиде и металлическом растворе.

Т а б л и ц а 11. Изменение состава TiC_x при взаимодействии с расплавом Ni-Ti-C

Состав исходной смеси			Конечный состав карбида x в TiC_x	Состав матрицы			
TiC, %	Ni, %	x_0 в TiC_x		x_C	x_{Ti}	[C], %	[Ti], %
При 1773 К							
50	50	0,98	0,9758	0,0744	0,0727	1,632	6,378
		0,95	0,9664	0,0637	0,0801	1,387	6,978
		0,80	0,9131	0,0243	0,1290	0,516	10,971
70	30	0,98	0,9771	0,0759	0,0718	1,666	6,303
		0,95	0,9615	0,0585	0,0842	1,269	7,309
		0,80	0,8733	0,0109	0,1698	0,2325	14,397
90	10	0,98	0,9788	0,0780	0,0704	1,716	6,196
		0,95	0,9545	0,0519	0,0902	1,122	7,787
		0,80	0,8258	0,0040	0,2189	0,086	18,635
При 1873 К							
50	50	0,98	0,9778	0,0981	0,0986	2,208	8,874
		0,95	0,9692	0,0863	0,1047	1,926	9,343
		0,80	0,9196	0,0385	0,1455	0,831	12,562
70	30	0,98	0,9784	0,0989	0,0982	2,229	8,845
		0,95	0,9637	0,0794	0,1088	1,763	9,659
		0,80	0,8788	0,0183	0,1844	0,391	15,769
90	10	0,98	0,9793	0,1003	0,0975	2,261	8,795
		0,95	0,9555	0,0700	0,1150	1,543	10,142
		0,80	0,8282	0,00679	0,2357	0,1453	20,171

$VC_{0,88}$	TiC
0,07216/1,8040	0,0733/3,00635
0,07975/1,9937	0,08639/3,54212
0,09036/2,2592	0,1060/4,3480
0,11603/2,9009	0,15979/6,55171

Результаты расчета конечного состава карбонитридной фазы и металлической матрицы в зависимости от состава исходной смеси и значения x_0 приведены в табл. 11 и 12.

Как следует из табл. 11 и 12, если в исходную смесь закладывать карбид титана, близкий по составу к стехиометрическому, то из него преимущественно будет раство-

ряться углерод и значение x в TiC_x будет уменьшаться. В расплавах железа это должно проявляться в большей степени, чем в никеле.

При увеличении количества карбидной фазы в исходной смеси, как и следовало ожидать, состав карбида изменяется меньше. Начи-

Т а б л и ц а 12. Изменение состава TiC_x при взаимодействии с расплавом системы Fe-Ti-C

Состав исходной смеси, %			Конечный состав карбида x в TiC_x	Состав матрицы			
TiC, %	Fe, %	x_0 в TiC_x		x_C	x_{Ti}	[C], %	[Ti], %
При 1773 К							
50	50	0,98	0,8985	0,0771	0,0085	1,7619	0,7791
		0,95	0,8862	0,0641	0,0102	1,4496	0,9250
		0,80	0,8119	0,0171	0,0340	0,3734	2,971
70	30	0,98	0,92581	0,1107	0,0059	2,599	0,556
		0,95	0,9084	0,0886	0,0074	2,044	0,684
		0,80	0,8068	0,0155	0,0369	0,339	3,125
90	10	0,98	0,9577	0,1604	0,0041	3,934	0,399
		0,95	0,934	0,1229	0,0053	2,916	0,505
		0,80	0,8022	0,0142	0,0397	0,310	3,459
При 1873 К							
50	50	0,98	0,8942	0,0826	0,0112	1,896	1,030
		0,95	0,8820	0,0697	0,0131	1,583	1,188
		0,80	0,8099	0,0215	0,0373	0,471	3,269
70	30	0,98	0,9222	0,1177	0,0082	2,782	0,778
		0,95	0,9054	0,0958	0,0098	2,222	0,913
		0,80	0,8058	0,0200	0,0397	0,438	3,476
90	10	0,98	0,9562	0,1700	0,0062	4,209	0,609
		0,95	0,9326	0,1326	0,0074	3,175	0,713
		0,80	0,8019	0,0187	0,0421	0,409	3,687

ная примерно с $x_0 = 0,95$ для системы Fe-Ti-C и с 0,8 для системы Ni-Ti-C наблюдается обратная картина. Из карбидной фазы преимущественно растворяется титан, что приводит к увеличению x в TiC_x . Анализ приведенных данных показывает, что при $x_0 = 0,95 \div 0,96$ система Ni-Ti-C и при $x_0 = 0,80 \div 0,81$ система Fe-Ti-C являются практически квазибинарными. Исходный и конечный состав лежат на одной коноде. Эти составы соответствуют, по-видимому, условию конгруэнтного растворения карбидов в металлической матрице.

Рассмотрим закономерности растворения карбонитридных фаз TiC_xN_{1-x} при взаимодействии с железом и никелем. Как было показано, нитрид значительно более стабилен в расплавах железа и никеля, чем карбид. В связи с этим легко предположить, что состав исходного карбонитрида $TiC_xN_{1-x_0}$ будет изменяться в сторону уменьшения x_0 и увеличения доли нитрида в карбонитриде.

Допустим, что в исходной смеси N молей Me (Fe или Ni) и M молей $TiC_xN_{1-x_0}$. Представим карбонитрид как твердый раствор карбида и нитрида титана, который не меняет своего состава. Из карбида растворится z_1 молей титана и углерода, из нитрида — z_2 молей титана и азота. Для равновесного состава расплава запишем выражения

$$x_{Ti} = \frac{z_1 + z_2}{2(z_1 + z_2) + N}; \quad x_C = \frac{z_1}{2(z_1 + z_2) + N}; \quad x_N = \frac{z_2}{2(z_1 + z_2) + N}. \quad (81)$$

Состав карбонитрида TiC_xN_{1-x} определяется выражением

$$x = M_{x_0} - z_1 / (M - (z_1 + z_2)). \quad (82)$$

Составы равновесных фаз выражаются через неизвестные z_1 и z_2 . При рассмотрении системы $Me-Ti-C-N$ ранее были записаны два процесса взаимодействия TiC и TiN с расплавом и соответствующие константы равновесия, связывающие активности титана, углерода и азота в расплаве, а TiC и TiN в карбонитриде. Подставляя в эти уравнения значения активности, через x_i по уравнениям (81) и (82) можно рассчитать конечный состав карбонитрида и равновесный состав металлического расплава для различных значений N , M и x_0 . Результаты расчета для системы Ni-Ti-N-C и Fe-Ti-N-C представлены в табл. 13 и 14. Таким образом, карбонитридная фаза при взаимодействии с жидкими расплавами на основе железа и никеля изменяет свой состав в меньшей степени, чем карбидная. Заметное изменение состава происходит лишь при больших содержаниях металлической матрицы. Изменение состава в большей степени характерно для системы с никелевой матрицей, причем карбонитрид обогащается нитридом титана.

Т а б л и ц а 13. Изменение состава карбонитрида титана при взаимодействии со сплавами системы Fe-Ti-C-N

Состав исходной смеси			Конечный состав карбонитридов	Состав матрицы						
TiC, %	N _{1-x} , %	Fe, %		x _N ·10 ⁴	x _C	x _{Ti}	N·10 ³ , %	C, %	Ti, %	P _{N₂} ·10 ⁻⁵ , Па
50	50	TiC _{0,5} N _{0,5}	TiC _{0,490} N _{0,510}	0,67	0,01699	0,01706	0,170	0,370	1,485	2,79·10 ⁻⁵
		TiC _{0,7} N _{0,3}	TiC _{0,693} N _{0,307}	0,50	0,02025	0,02030	0,130	0,442	1,774	7,34·10 ⁻⁶
		TiC _{0,9} N _{0,1}	TiC _{0,897} N _{0,103}	0,20	0,02308	0,02310	0,052	0,505	2,024	6,45·10 ⁻⁷
70	30	TiC _{0,5} N _{0,5}	TiC _{0,496} N _{0,504}	0,66	0,01709	0,01715	0,170	0,372	1,494	2,71·10 ⁻⁵
		TiC _{0,7} N _{0,3}	TiC _{0,697} N _{0,303}	0,49	0,02030	0,02035	0,130	0,443	1,778	7,12·10 ⁻⁶
		TiC _{0,9} N _{0,1}	TiC _{0,899} N _{0,101}	0,20	0,02310	0,02312	0,051	0,506	2,025	6,25·10 ⁻⁷
90	10	TiC _{0,5} N _{0,5}	TiC _{0,499} N _{0,501}	0,66	0,01713	0,01720	0,170	0,373	1,498	2,66·10 ⁻⁵
		TiC _{0,7} N _{0,3}	TiC _{0,699} N _{0,301}	0,49	0,02035	0,02039	0,130	0,444	1,782	6,99·10 ⁻⁶
		TiC _{0,9} N _{0,1}	TiC _{0,900} N _{0,100}	0,20	0,02313	0,02315	0,051	0,507	2,028	6,14·10 ⁻⁷

Т а б л и ц а 14. Изменение стехиометрического состава карбонитрида титана при взаимодействии со сплавами системы Ni-Ti-C-N

Состав исходной смеси			Конечный состав карбонитридов	Состав матрицы						
TiC, %	N _{1-x} , %	Ni, %		x _N ·10 ²	x _C	x _{Ti}	N, %	C, %	Ti, %	P _{N₂} ·10 ⁻⁵ , Па
50	50	TiC _{0,5} N _{0,5}	TiC _{0,470} N _{0,530}	0,470	0,05257	0,05726	0,120	1,138	4,959	1,41·10 ⁻¹
		TiC _{0,7} N _{0,3}	TiC _{0,680} N _{0,320}	0,270	0,06036	0,06307	0,069	1,315	5,496	3,28·10 ⁻²
		TiC _{0,9} N _{0,1}	TiC _{0,892} N _{0,108}	0,087	0,06648	0,06735	0,022	1,455	5,895	2,61·10 ⁻³
70	30	TiC _{0,5} N _{0,5}	TiC _{0,488} N _{0,512}	0,450	0,05330	0,05782	0,110	1,155	5,011	1,26·10 ⁻¹
		TiC _{0,7} N _{0,3}	TiC _{0,691} N _{0,309}	0,260	0,06074	0,05335	0,066	1,324	5,522	2,98·10 ⁻²
		TiC _{0,9} N _{0,1}	TiC _{0,897} N _{0,103}	0,084	0,06659	0,06743	0,021	1,457	5,903	2,38·10 ⁻³
90	10	TiC _{0,5} N _{0,5}	TiC _{0,497} N _{0,503}	0,440	0,05369	0,05812	0,110	1,163	5,038	1,19·10 ⁻¹
		TiC _{0,7} N _{0,3}	TiC _{0,698} N _{0,302}	0,250	0,06094	0,06349	0,065	1,328	5,535	2,82·10 ⁻²
		TiC _{0,9} N _{0,1}	TiC _{0,899} N _{0,101}	0,082	0,06665	0,06747	0,021	1,459	5,906	2,27·10 ⁻³

Глава III. СМАЧИВАЕМОСТЬ КАРБИДА ТИТАНА МЕТАЛЛАМИ И СТАЛЯМИ

Процесс спекания сплавов системы карбид металла — металл и процесс пропитки карбидного каркаса металлами и сплавами связывают с представлениями о смачиваемости карбидов расплавами, выбранными в качестве цементирующих связок. Такой подход объясняется тем, что выбранные компоненты должны обладать способностью к физико-химическому взаимодействию, обеспечивающему получение карбидосталей с заданными свойствами.

Имеющиеся в литературе данные о смачиваемости карбидов металлов IV, V и VI групп различными переходными и непереходными металлами свидетельствуют о том, что ни один переходный и тем более непереходный металл при контактировании с карбидом титана не образует угла смачивания, равного нулю, ни в атмосферах водорода и аргона, ни в вакууме [35]. Наименьшие краевые углы смачивания карбид титана образует при контактировании с расплавленным кобальтом, марганцем и никелем (θ равно 6,15 и 25° соответственно). При контактировании карбида титана с расплавленным железом краевой угол θ составляет 125°, что свидетельствует о плохой смачиваемости карбида титана этим элементом.

Смачиваемость тугоплавких соединений расплавленными металлами объясняют поверхностным взаимодействием, в результате которого происходит электронный обмен между атомами карбидов и металлов с образованием энергетически устойчивых конфигураций вакантных электронов. Акцепторно-донорное взаимодействие карбида титана с металлами, определяющее смачиваемость, затруднено наличием прочной связи между титаном и углеродом в карбиде и малой долей валентных электронов титана, которые находятся в нелокализованном состоянии и способны участвовать в связях с электронами атомов металла-донора.

Металлы группы железа при смачивании карбидов IV группы в зоне контакта образуют ограниченные твердые растворы и эвтектические смеси. Кроме того, наблюдается науглероживание смачивающих металлов карбидами IV группы, чего, по-видимому, не происходит при смачивании карбидов V и VI групп. Диффузия углерода в металл при смачивании им карбидов IV группы подтверждается уменьшением периода кристаллической решетки карбидов. При смачивании карбидов V и VI групп происходит диффузия металлов в карбиды, образуются твердые растворы карбидов, что приводит к увеличению периода решетки карбида-растворителя.

При исследовании смачивания карбида титана и других карбидов IV группы сталями и сплавами на основе железа и никеля было установлено, что повышение содержания углерода и серы в стальной

связке улучшает смачиваемость. Это объясняется тем, что углерод, растворенный в железе, являясь акцептором электронов, принимает валентные электроны металла для стабилизации своих sp^3 конфигураций. При содержании в стали углерода свыше эвтектоидного (0,8 %) вероятность взаимодействия атомов углерода с нелокализованными электронами карбида возрастает, что приводит к существенным изменениям смачивающих свойств сталей.

Слабое влияние малых добавок в сталь легирующих переходных металлов на смачиваемость карбидов объясняется преимущественным электронным обменом между атомами этих металлов и железом, а не карбидов. В то же время есть мнение, что смачиваемость тугоплавких соединений связана с миграцией элементов контактирующих материалов [36]. Плохое смачивание в системах объясняется переносом элементов из тугоплавкого соединения в расплав. В случае преимущественного переноса атомов расплавленного металла в тугоплавкое соединение контактирующие материалы смачиваются хорошо.

Взаимодействие контактирующих материалов исследовали по изменению их фазового и химического составов методами металлографического или спектрального анализов [35]. Результаты исследований показали, что смачиваемость тугоплавких соединений металлами связана с их химическим взаимодействием, определяемым электронным и кристаллическим строением.

На диффузию элементов контактирующих материалов можно влиять повышением температуры и введением добавок, усиливающих или ослабляющих миграцию атомов в необходимом направлении. Эти теоретические предпосылки следует учитывать при выборе состава карбидосталей, в которых для определенных целей на тугоплавких соединениях необходимо создавать барьерные покрытия.

Краевые углы смачивания карбида титана металлами группы железа и медью приведены ниже:

	Температура, К	θ , град
Никель	1653	23
	1773	38
Кобальт	1693	25
	1773	5
Железо	1693	28
	1500	41
Медь	1473	109

Из приведенных данных видно, что никель и кобальт хорошо смачивают карбид титана. Плохое смачивание карбида титана медью можно объяснить заполненностью d -подуровня атомов меди в отличие от металлов группы железа, у которых d -подуровни не заполнены.

Л. Рамквиста указывает на корреляцию между краевым углом смачивания и теплотой образования карбидов. Смачиваемость ухуд-

шается с увеличением устойчивости карбидов и с приближением содержания связанного углерода к стехиометрическому. Таким образом, чем прочнее межатомные связи в карбиде, тем меньше склонность к нарушению этих связей и взаимодействию с жидкими металлами.

В табл. 15 представлены краевые углы смачивания карбида титана сталями при различных температурах. Карбид титана хорошо смачивается всеми исследуемыми сталями. Зависимости степени смачиваемости от химического состава стали не наблюдалось, однако эксперименты показали, что с повышением содержания углерода в стали X12M краевой угол смачивания уменьшался при всех температурах и был меньше, чем у других сталей мартенситного, ферритного и аустенитного классов.

В работе [37] изучено влияние никеля, кремния и хрома на кинетику смачивания карбида титана состава, близкого к стехиометрическому, сплавами на основе железа в вакууме 10^{-2} Па (табл. 16).

Т а б л и ц а 15. Смачиваемость карбида титана легированными сталями при различных температурах

Марка стали	Температура, К	θ , град	Марка стали	Температура, К	θ , град
X12M	1670	45	X18H15	1770	35
	1720	30		1870	7
	1770	7		—	—
X4H2M	1670	60	P18	1670	50
	1770	35		1690	20
	1870	0		1700	0
X13M2	1720	40	P9K5	1670	42
	1770	25		1710	26
	1870	20		1720	0

Т а б л и ц а 16. Смачиваемость карбида титана сплавами на основе железа в вакууме 10^{-2} Па при 1773 К (время выдержки 1500 с) [37]

Номер сплава	Содержание добавок в железе, %	θ , град	Номер сплава	Содержание добавок в железе, %	θ , град
1	2,24 Ni + 0,07 C	38	8	11,0 Cr + 0,07 C	30
2	3,56 Ni + 0,07 C	37	9	16,0 Cr + 0,05 C	34
3	9,27 Ni + 0,09 C	43	10	25,8 Cr + 0,06 C	52
4	12,26 Ni + 0,10 C	54	11	1,23 Si + 0,19 C	36
5	20,11 Ni + 0,09 C	30	12	2,29 Si + 0,18 C	18
6	30,05 Ni + 0,10 C	11	13	3,30 Si + 0,16 C	22
7	7,85 Cr + 0,06 C	42	14	5,40 Si + 0,16 C	0

Установлено, что сплавы, содержащие до 9 % Ni, обладают высокими адгезионными свойствами (хорошо смачивают карбид), причем структура зоны контакта гомогенная и мелкозернистая. Сплавы железо — хром также смачивают карбид титана, образуя контактные углы значительно меньше 90°. При содержании хрома 7 % наблюдается резкое изменение краевого угла и равновесие устанавливается в течение 180–240 с. С увеличением содержания хрома до 16 % изменение краевого угла происходит плавно и стабильно, его значение стабилизируется за 840 с. При содержании хрома до 16 % микроструктура зоны контакта многофазна и свидетельствует о том, что система TiC—(Fe—Cr) относится к эвтектическому типу, как и система TiC—Fe.

Влияние никеля и хрома на смачиваемость карбида титана стехиометрического состава расплава системы Ni—Cr—Fe в вакууме 10^{-2} Па изучено в работе [38]. С увеличением степени легирования железа хромом и никелем смачиваемость карбида титана улучшается.

В то же время в литературе [39] приведены экспериментальные данные, свидетельствующие о зависимости краевого угла смачивания карбида титана жидкими сталями от атмосферы реактора при температурах 1723–1773 К (табл. 17).

Как следует из табл. 17, карбид титана достаточно хорошо смачивается сталями Х6ВЗМ и 5Х6ВМ2 в вакууме, хуже в аргоне и практически не смачивается в атмосфере водорода. Значительное влияние на смачиваемость карбида титана металлами и сплавами оказывают также кислород и азот, содержащиеся в карбиде металлической связки и в среде, в которой спекается карбидосталь.

Смачиваемость карбонитрида титана состава $Ti_{0,5}N_{0,5}$ промышленного производства стальными связками исследовали контактным методом в вакууме 10^{-7} Па [39]. Подложки из $Ti_{0,5}N_{0,5}$ изготавливали методом горячего прессования при давлении $25 \cdot 10^6$ – $30 \cdot 10^6$ Па, температуре 2473 К и времени выдержки 900 с. Пористость образцов составляла 1–3 %. Поверхность подложки полировали. Изменение картины смачивания подложки из карбонитрида титана расплавленными сталями фиксировалось на фотопленке. Результаты исследования

Т а б л и ц а 17. Смачиваемость карбида титана жидкими сталями

Марка стали	θ , град		
	вакуум	аргон	водород
Х6ВЗМ	15	50	120
5Х6ВМ2	25	60	140

показали, что железо, легированное никелем (0,5–5 %), хромом (2–10 %), молибденом (0,5–3 %) и углеродом (0,2–1 %), хорошо смачивает карбонитрид титана. Карбонитрид $\text{TiC}_{0,5}\text{N}_{0,5}$ лучше смачивается сплавом, близким по химическому составу к инструментальной штамповой стали Х12М. Смачиваемость карбонитридов титана составов $\text{TiC}_{0,2}\text{N}_{0,8}$ и $\text{TiC}_{0,8}\text{N}_{0,2}$ этой сталью в вакууме также оказалась удовлетворительным.

Г л а в а IV. КИНЕТИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ КАРБИДОВ И НИТРИДОВ С МЕТАЛЛИЧЕСКИМИ РАСПЛАВАМИ

1. ЗАКОНОМЕРНОСТИ РАСТВОРЕНИЯ ТУГОПЛАВКИХ ФАЗ В ЖИДКИХ МЕТАЛЛАХ

Кинетика растворения карбидов в жидких металлах и сплавах является одним из параметров, определяющих технологические режимы получения карбидосталей методом пропитки или жидкофазным спеканием. Растворение твердого вещества в жидкости можно рассматривать как гетерогенный процесс, состоящий минимум из двух последовательных стадий: перехода атомов, ионов или молекул твердого вещества в жидкий металл и массопереноса растворенного вещества в объеме расплава. Согласно принятой терминологии, первая стадия процесса растворения называется кинетической, вторая — диффузионной. Если реакция на границе раздела фаз имеет первый порядок, то суммарная скорость процесса определяется уравнением

$$\frac{dC}{d\tau} = \frac{S}{V} \frac{(C_H - C)}{1/K_S + 1/K_D} = K \frac{S}{V} (C_H - C), \quad (83)$$

$$K = 1/(1/K_S + 1/K_D), \quad (84)$$

где K_S и $K_D = \delta/D$ — константы скорости растворения в кинетическом и диффузионном режимах; C_H и C — начальная концентрация и концентрация насыщения.

При $K_S \gg K_D$ растворение протекает в диффузионном режиме, при $K_S \ll K_D$ — в кинетическом.

Экспериментальное значение константы скорости растворения K не позволяет судить о механизме процесса растворения, поскольку соотношение между константами K_S и K_D остается неопределенным. Для выяснения механизма растворения используют экспериментальные данные, полученные в условиях различной интенсивности перемешивания жидкости. Если скорость растворения не зависит от ре-

жима перемешивания, то процесс лежит в кинетической области. В работах [40, 41] показано, в частности, что растворение карбида вольфрама в жидком кобальте и карбидов вольфрама и хрома в расплавах железа — углерод происходит в кинетическом режиме. В случае диффузионного режима зависимость скорости растворения от характера движения жидкости становится определяющей.

При наличии конвективных потоков на границе раздела твердое тело — жидкость возникает пограничный слой Прандтля (δ_0), в котором скорость потока жидкости падает от значения скорости и объема до нуля. Аналогичная картина наблюдается и для концентрации растворяющегося твердого тела. В этом случае концентрация возрастает от значений C в объеме раствора до концентрации насыщения C_n на границе раздела твердое тело — жидкость.

Важно отметить, что в случае диффузионного режима растворения опыты с перемешиваемой жидкостью не обеспечивают надежных результатов, так как градиенты плотности, возникающие на границе раздела в результате растворения, или связанные со случайными градиентами температуры могут стать причиной неконтролируемых потоков, изменяющих скорость растворения [40]. Поэтому при исследовании кинетики растворения обычно применяют методы, обеспечивающие контролируемое перемешивание жидкости.

Наиболее эффективным методом изучения кинетики гетерогенных процессов, в частности процессов растворения, является метод вращающегося диска с равнодоступной поверхностью растворения. В последнее время этот метод успешно применяется для изучения кинетических закономерностей взаимодействия тугоплавких соединений с оксидными и металлическими расплавами [41–44]. Для случая вращающегося диска толщина δ диффузионного пограничного слоя и скорости растворения определяются выражением:

$$\delta = 1,62 D^{2/3} \nu^{1/6} \omega^{-1/2}, \quad (85)$$

$$V = 0,62 D^{2/3} \nu^{1/6} (C_n - C) \omega^{1/2}, \quad (86)$$

где ν — кинематическая вязкость, $\text{м}^2/\text{с}$.

При высокотемпературных исследованиях кинетики растворения твердых тел в расплавленных металлах используют обычно ограниченные объемы жидкости, а диск помещают в изолирующую обойму. В этом случае, согласно оценкам [45], необходимо, чтобы радиус рабочей поверхности диска R и внешний радиус обоймы R_0 относились как

$$R_0/R \geq 2,23(\nu/D)^{1/3}. \quad (87)$$

Выполнить эти условия для реальных экспериментов практически невозможно [46], поэтому краевые эффекты несколько искажают полученные результаты.

Достоверность рассчитанных по уравнению (86) кинетических характеристик в большой степени зависит от точности определения равновесия концентрации C_H . При изучении процесса растворения элементов в расплаве, например, углерода в жидком железе, величина C_H определяется достаточно просто и равна концентрации насыщения при данных температуре и составе сплава.

В случае растворения карбидов, как и других соединений типа MeB , где Me — металл, B — кислород, азот, углерод, такой подход к определению C_H , естественно, неприменим. Скорость процесса растворения определяется, очевидно, скоростью отвода либо атомов металла, либо атомов B от поверхности раздела фаз MeB — расплав.

Экспериментально, как правило, определяется убыль массы образца q_{MeB} с известной реакционной поверхностью S за время вращения в расплаве τ . Тогда скорость процесса растворения

$$V = dq_{MeB}/Sd\tau \approx \Delta q_{MeB}/S\Delta\tau. \quad (88)$$

Уравнение (86) можно переписать в виде

$$dq_{MeB}/d\tau = 0,62 D^{2/3} \nu^{-1/6} \sqrt{w} (C_H - C). \quad (89)$$

В уравнении (89) величины C_H и C становятся неопределенными, так как в расплаве уже не существует соединения MeB , а растворены только атомы Me и B (углерода). Чтобы привести правую и левую части уравнения (89) в соответствие, необходимо допустить, что процесс растворения лимитируется диффузией металла в расплаве. Учитывая, что

$$\frac{dq_{MeB}}{d\tau} = \frac{dq_{MeB}}{d\tau} \frac{\mu_{Me}}{\mu_{MeB}}, \quad (90)$$

получим

$$\frac{\mu_{Me}}{\mu_{MeB}} \frac{dq_{MeB}}{d\tau} = 0,62 D^{2/3} \nu^{-1/6} (C_H - C) \sqrt{w}, \quad (91)$$

где μ_{Me} и μ_{MeB} — молекулярные массы металла и MeB . В уравнении (91) величины C и C_H — соответствуют начальной концентрации металла в расплаве и концентрации насыщения. Заменяя в (91) объемные концентрации массовыми процентами ($[Me, \%] = c/\rho \cdot 100$), получим

$$\frac{dq_{MeB}}{d\tau} = \frac{\mu_{MeB}}{\mu_{Me}} \cdot 0,62 \cdot 10^{-2} D^{2/3} \nu^{-1/6} \sqrt{w} \rho ([Me, \%]_H - [Me, \%]), \quad (92)$$

где ρ — плотность расплава, кг/м³.

Под концентрацией $[Me, \%]_H$ следует понимать такую концентрацию металла в расплаве, при которой не происходит растворения MeB ($dq_{MeB}/d\tau = 0$). В то же время MeB перестает растворяться, когда концентрации Me и B в расплаве достигнут равновесного состояния для реакции растворения и соединения MeB будет находиться в равновесии с расплавом.

$[Me, \%]_H$ можно определить из условий равновесия MeB с расплавом. Концентрации Me и B связаны соотношением

$$[Me, \%]_H [B, \%]_H = K. \quad (93)$$

В небольшом интервале концентраций Me и B произведение растворимостей K остается постоянным при данной температуре.

Обозначив через q_{MeB}^H количество MeB , растворившегося до насыщения расплава, имеем

$$[Me, \%]_H = \frac{q_{MeB}^H \mu_{Me}}{\mu_{MeB} G_{ж}} 100 + [Me, \%]_0, \quad (94)$$

$$[B, \%]_H = \frac{q_{MeB}^H \mu_B}{G_{ж} \mu_{MeB}} 100 + [B, \%]_0 \quad (95)$$

где $G_{ж}$ — масса расплава, кг; $[B, \%]_0$ и $[Me, \%]_0$ — начальные концентрации Me и B в расплаве.

Подставив (94) и (95) в (93), после преобразований получим

$$[Me, \%]_H = N \left[- \frac{N[B, \%]_0 + M[Me, \%]_0}{2NM} + \sqrt{\left(\frac{N[B, \%]_0 + M[Me, \%]_0}{2NM} \right)^2 - \frac{[Me, \%]_0 [B, \%]_0 - K}{NM}} \right] + [Me, \%]_0, \quad (96)$$

где

$$N = \frac{\mu_{Me}}{\mu_{MeB}} \frac{100}{G_{ж}}; \quad M = \frac{\mu_B}{\mu_{MeB}} \frac{100}{G_{ж}}.$$

Как следует из уравнения (96), концентрация насыщения $[Me, \%]_H$ зависит не только от температуры, но и от начальных концентраций компонентов в расплаве и его массы. Этот, на первый взгляд, неожиданный вывод, является следствием того, что в процессе растворения MeB изменяются концентрации B и Me одновременно.

Если пренебречь исходными концентрациями ($[Me, \%]_0 = 0$ и $[B, \%]_0 = 0$), предельная концентрация $[Me, \%]_H$ определяется выражением

$$[Me, \%]_0 = \mu_{Me} \sqrt{K/\mu_{MeB} \mu_B}. \quad (97)$$

Скорость растворения в этом случае

$$dq_{MeB}/d\tau = 0,62 \cdot 10^{-2} D^{2/3} \nu^{-1/6} \sqrt{w} \mu_{MeB} \rho_{ж} \sqrt{K/\mu_{Me} \mu_B}. \quad (98)$$

Принятое допущение о том, что лимитирующей стадией процесса является диффузия Me , не является принципиальным, так как уравнение (98) можно получить и в том случае, если считать наиболее медленной стадией диффузию элемента B .

Экспериментально взаимодействие карбидов и нитридов с жидкими металлами изучено в работах [41, 44, 47]. Установлено, что скорость растворения металлов лимитируется диффузией, а растворение карбидов хрома и вольфрама реализуется в кинетическом режиме и не зависит от интенсивности перемешивания растворителя. Энергия активации процесса растворения равна $2 \cdot 10^5$ Дж/моль. Обращает на себя внимание тот факт, что скорость растворения карбида хрома оказалась выше, чем металлического хрома.

В работе [41] предпринята попытка получить систематические результаты по скоростям растворения в железоуглеродистых расплавах карбидов хрома, ванадия и титана. Показано, что скорость растворения карбида хрома не изменяется с ростом скорости перемешивания. Напротив, для карбида ванадия и титана такая зависимость обнаружена, хотя абсолютные значения скоростей растворения меньше, чем для карбидов хрома. В связи с этим сделан вывод о том, что карбид хрома растворяется в кинетическом режиме, а при растворении карбидов ванадия и титана осуществляется диффузионный режим. Отмечается также близость значений констант скорости реакции и коэффициентов массопереноса. Для расчета эффективных коэффициентов диффузии авторы [41] исследовали зависимость скорости растворения карбидообразующих элементов от их содержания в железоуглеродистых расплавах. Полученные данные позволили определить концентрацию насыщения титана и ванадия. Несмотря на то что полученные результаты ($D_V = 1,5 \cdot 10^{-9}$ м²/с при 1600 К и $D_{Ti} = 2 \cdot 10^{-9}$ м²/с при 1650 К) достаточно хорошо коррелируют с лите-

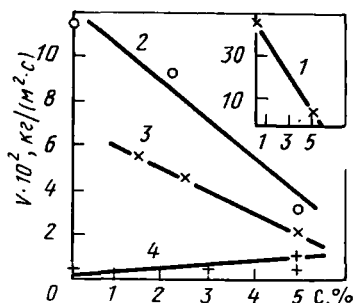


Рис. 18. Влияние углерода на скорость растворения карбидов хрома (1, 2), ванадия (3) и титана (4) при 1873 К (1, 2), 1773 К (3) и 1923 К (4)

ратурными данными [48], как будет показано ниже, методику расчета коэффициентов диффузии нельзя признать корректной.

Зависимость скоростей растворения карбидов от содержания углерода в расплавах Fe—C, полученная в работе [41], представлена на рис. 18. Снижение содержания углерода ведет к повышению скорости растворения карбидов хрома и ванадия, что можно связать с увеличением градиента концентраций углерода как движущей силы процесса растворения. Обратный ход кривой для TiC авторы склонны объяснить образованием при низких концентрациях углерода оксикарбидов титана, которые значительно более стабильны в жидких металлах.

С методической точки зрения большой интерес представляет работа [42], в которой изучены кинетические закономерности растворения карбида титана в жидком кобальте. Результаты опытов свидетельствуют о значительной зависимости скорости растворения от гидродинамических условий, причем как для самой низкой, так и для наиболее высокой скорости вращения наблюдались значительные отклонения от линейных зависимостей, характерных для средних скоростей вращения (4—35 рад/с). Для различных температур методом наименьших квадратов определены угловые коэффициенты линейных участков: 0,54; 0,48; 0,48 для 1793, 1843 и 1893 К. Это свидетельствует о диффузионном процессе растворения карбида в жидком кобальте.

Отклонение от линейной зависимости при низких скоростях вращения авторы [42] объясняют влиянием неконтролируемых конвективных потоков, а при больших скоростях — турбулизацией потока, связанной с незначительным биением образца. Энергия активации процесса растворения, рассчитанная по температурной зависимости приведенной скорости растворения, составляет $133 \cdot 10^3 \pm 29,3 \cdot 10^3$ Дж/моль.

Система карбид титана — кобальт является квазибинарной эвтектической и на границе раздела карбид титана — расплав не образуются другие фазы, маскирующие характер растворения основного материала. Отметим, что такая возможность была обнаружена экспериментально при взаимодействии карбида хрома с медью [41].

Большое внимание в работе [42] уделено аттестации карбида, используемого в эксперименте, и изменению его состава в процессе растворения. Поскольку карбид титана имеет достаточно широкую область гомогенности, его растворение может происходить с изменением состава не только металлической, но и карбидной фазы. При этом состав карбидной фазы будет стремиться к равновесному с расплавом, состав которого, в свою очередь, зависит от количества растворившегося карбида. Как показано выше, в условиях равновесия с расплавами на основе железа и никеля в зависимости от концентраций титана и углерода состав равновесной карбидной фазы

может значительно изменяться. Состав карбида, который использовали в работе [42], соответствовал формуле $TiC_{0,93}$ (19 % C). Сравнение рентгенограмм, снятых с растворявшейся и нерастворявшейся поверхности, показало, что изменение параметра решетки после опыта находилось в пределах ошибки измерения. Таким образом, можно констатировать, что состав образца на поверхности в процессе эксперимента оставался неизменным и, следовательно, избирательно-го растворения одного из компонентов карбида не происходило.

В то же время, если карбид титана по составу существенно отличается от стехиометрического, то взаимодействие карбида с металлом может проходить либо за счет перехода углерода из расплава в карбид, либо за счет преимущественного растворения титана из карбида. В последнем случае общая скорость процесса может определяться диффузией в карбидной фазе, которая протекает на несколько порядков медленнее, чем диффузия в жидком металле. Аналогичная картина может наблюдаться при значительной растворимости металла-растворителя в карбидной фазе. В частности, в системе Cr_3C_2 —Fe лимитирующим процессом вполне может быть растворение железа в Cr_3C_2 , и общая скорость процесса, естественно, не зависит от интенсивности перемещения [42].

Особый случай представляет растворение карбидов в расплавах, насыщенных углеродом. В процессе растворения карбидов, если принять, что карбидообразующий элемент и углерод растворяются в пропорциональных количествах, возникают условия для увеличения растворимости углерода в расплаве в результате его легирования карбидообразующим элементом. Если это обеспечивает увеличение растворимости, необходимое для усвоения поступающего углерода, то карбид будет растворяться, а металл и углерод будут переходить в расплав. В противном случае растворение карбида должно обеспечивать выделение графита на границе раздела металл — карбид. Подобная картина, в частности, наблюдалась авторами [41] при изучении процесса растворения карбида титана в жидкой меди. Термодинамический анализ взаимодействия карбидов с расплавами, насыщенными углеродом, показал, что растворение карбида титана в жидком железе, насыщенном углеродом, не приводит к образованию графита.

При обработке экспериментальных данных, полученных при исследовании кинетики процесса методом вращающегося диска [41, 49], точки достаточно хорошо укладываются на прямую линию, которая, однако, не проходит через начало координат. Между тем, считают, что такая зависимость определяет диффузионный режим процесса. На самом деле подобные выводы не всегда корректны.

Закономерности растворения тугоплавких фаз в расплавах определяются характером межатомного взаимодействия контактирующих фаз. Поэтому лимитирующей стадией растворения может быть не

только диффузионное звено, но и процессы, протекающие на границе раздела расплав — *MeB*. Последнее обстоятельство предполагает смешанный режим растворения. В пользу смешанного режима свидетельствуют также наблюдаемые факты зависимости скорости растворения от методики приготовления таблеток и их поверхностных свойств. Однако необходимо иметь в виду, что применение пористых таблеток приводит к их пропитке жидким металлом и искажает результаты измерений убыли массы образцов. Возможно механическое разрушение таблетки и унос в расплав крупных карбидных зерен без их диссоциации. Все это, очевидно, и приводит к существенному различию имеющихся экспериментальных данных о кинетике взаимодействия тугоплавких фаз с расплавами.

2. КИНЕТИКА И МЕХАНИЗМ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ КАРБИДА ТИТАНА С МЕТАЛЛИЧЕСКИМИ РАСПЛАВАМИ

Нами проведено систематическое исследование процессов растворения карбидов и нитридов титана в одинаковых условиях в расплавах

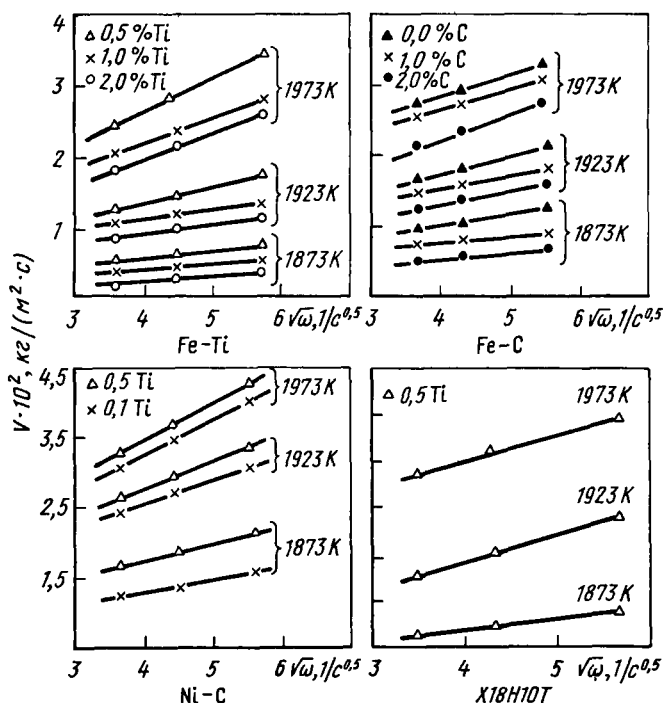


Рис. 19. Кинетические характеристики растворения TiC в металлических расплавах

на основе железа и никеля и в реальных сталях при различных содержаниях титана и углерода. Исследование проведено методом вращающегося диска с равнодоступной поверхностью растворения. Таблетки из карбида титана готовили методом горячего прессования в графитовых пресс-формах. Анализ состава карбида титана в образцах для исследования показал, что содержание углерода составляет 18,2 %, титана 79,38 %, кислорода 1,48 %. Параметр решетки карбида $a = 4,3205$ нм. Пористость таблеток, определенная методом гидростатического взвешивания, составляла 3–4 %.

Эксперименты проводили в среде очищенного аргона. Перед погружением таблеток расплав тщательно раскисляли алюминием с целью предохранения карбида от окисления кислородом, растворенным в металле. В процессе взаимодействия изменения состава карбида титана обнаружено не было (параметр решетки карбида оставался практически постоянным).

На рис. 19 приведены кинетические характеристики растворения карбида титана в расплавах Fe–C, Fe–Ti, Ni–Ti и в стали X18H10T при 1873–1973 К. Из рисунка следует, что с ростом температуры скорость растворения существенно увеличивается, в то время как добавки углерода и титана уменьшают скорости взаимодействия. Скорость растворения TiC в никеле значительно выше, чем в железе. Прямые в координатах $V - \sqrt{w}$ не проходят через начало координат. Как уже указывалось, это обстоятельство свидетельствует о том, что процесс находится в смешанной области и суммарная скорость растворения описывается уравнением (83). Для случая нулевой концентрации $[Me, \%]$ с учетом уравнений (89) и (98) можно получить:

$$\frac{1}{V} = \frac{\mu_{MeB}}{\mu_{Me}} \frac{S \Delta \tau}{\Delta q_{MeB}} = \frac{100}{\rho_{ж} \mu_{Me}} \sqrt{\frac{\mu_{Me} \mu_B}{K}} \left(\frac{1}{K_S} + \frac{1}{0,62 D^{2/3} \nu^{1/3} \sqrt{w}} \right). \quad (99)$$

Из уравнения (99) следует, что в координатах $1/V - 1/\sqrt{w}$ должна получаться прямая линия, позволяющая определить константу скорости химического акта K_S и скорость чисто диффузионного звена [50]. На рис. 20 и 21 представлены результаты обработки экспериментальных данных, показанных на рис. 19 для системы TiC–X18H10T [51] по уравнению (99). Из рисунков видно, что после выделения диффузионного звена прямые в координатах $VD - \sqrt{w}$ (см. рис. 21) проходят через начало координат. Как и следовало ожидать, скорости диффузии звена выше, чем скорости процесса растворения. Результаты аналогичной обработки всех исследованных сплавов подтвердили эти закономерности.

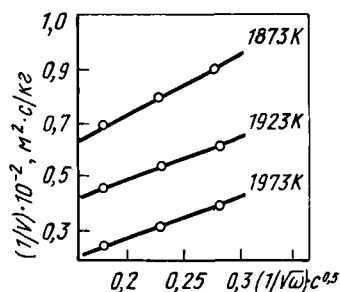


Рис. 20. К определению диффузионного звена процесса растворения TiC в стали X18N10T

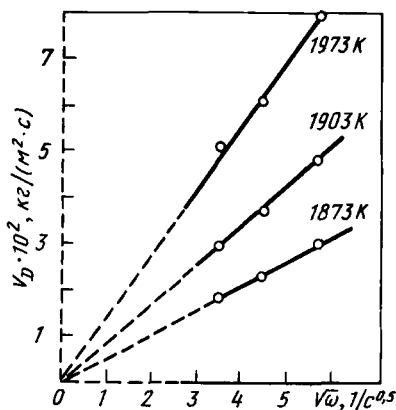


Рис. 21. Зависимость скорости растворения от угловой скорости вращения образца

Ниже даны рассчитанные по температурным зависимостям приведенной скорости при 2 об/с энергии активации процесса растворения карбида в сплавах на основе железа и никеля. Они показывают, что процесс растворения карбида титана в металлических расплавах может лимитироваться как стадией разрушения кристаллической решетки, так и отводом компонентов от зоны взаимодействия:

Сплав	X18N10T	Fe	Ni	Fe-1 % C
Энергия активации, Дж/моль.	269000	301000	225000	357300
Сплав	Fe-2 % Ti	Ni -0,5 % C	Ni -1,0 % C	Ni -1,5 % C
Энергия активации, Дж/моль.	652000	236800	243500	246000
Сплав	Fe-2 % C	Fe-0,5 % C	Fe-1 % Ti	
Энергия активации, Дж/моль.	477800	487400	495000	
Сплав	Ni -0,5 % Ti	Ni -1,0 Ti	Ni -1,5 Ti	
Энергия активации, Дж/моль.	274000	293700	300800	

Последнее обстоятельство должно оказывать значительное влияние на процессы взаимодействия карбидных зерен с металлической матрицей в процессе жидкофазного спекания карбидосталей или получения их методом пропитки пористых карбидных каркасов. В частности, скорости этого взаимодействия должны существенно зависеть от связи атомов титана и углерода в карбиде, от его стехиометрии,

а также от состояния поверхности карбидных зерен. Экспериментальные данные, накопленные в процессе изучения технологических режимов спекания сплавов на основе карбида титана, свидетельствуют о том, что свойства карбидостали зависят от различной стехиометрии TiC и способа его получения. Очевидно, различие в свойствах определяется не только разными физико-химическими характеристиками карбидов, но и различными скоростями взаимодействия их с металлической матрицей в процессе спекания или пропитки.

Взаимодействие жидкого никеля с карбидом титана различного состава изучали неоднократно [52–54]. Было показано, что состав карбида титана при взаимодействии изменяется, причем наименьшее изменение характерно для карбида $TiC_{0,8}$.

В работе [52] показано, что плавление никеля в контакте с таблеткой карбида происходит эвтектическим фронтом с достаточно большой скоростью (при 1573 К — 1,66 мкм/с, при 2233 К — 6,67 мкм/с). Концентрация титана перед фронтом плавления представлена на рис. 22; она свидетельствует о диффузии титана в твердый никель. Максимальная концентрация титана в этой области 5 %, углерода 1 %. Характерно, что слой карбидных зерен, непосредственно контактирующих с расплавом, значительно обеднен по углероду (до 5–7 %). Заметной растворимости никеля в TiC не обнаружено. Параметр решетки TiC в процессе взаимодействия уменьшается с 0,4326 до 0,4323 нм, что свидетельствует о преимущественном растворении углерода.

Механизм и кинетика взаимодействия карбида титана с никелем изменяются при переходе к нестехиометрическим составам карбида [52]. Параметр решетки дефектных карбидов титана ($x \leq 0,8$) после

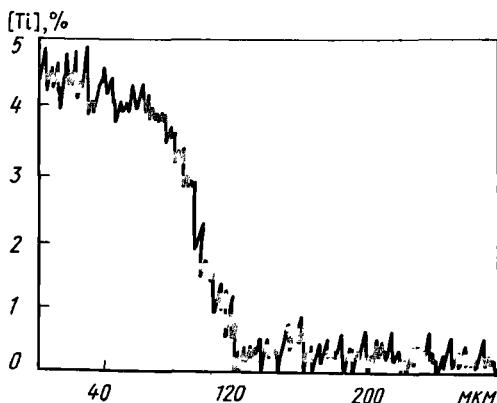


Рис. 22. Концентрация титана перед фронтом плавления никеля в контакте с TiC

взаимодействия измерить не удавалось из-за сильной разгомогенизации образцов. Это, по-видимому, связано с тем, что из карбида преимущественно растворялся титан. Характерно, что в продуктах взаимодействия нестехиометрических карбидов, по данным рентгенофазового анализа, появляется фаза Ni_3Ti , количество которой увеличивается с повышением степени дефектности карбида. Последнее обстоятельство находится в хорошем согласии с диаграммой состояния $Ni-Ti-C$, согласно которой при высоких концентрациях титана в никеле и низких содержаниях углерода двухфазная область $Me-TiC_x$ контактирует с областью трехфазного равновесия $Me-TiC_x$ — интерметаллид.

Таким образом, характерной особенностью взаимодействия карбида титана с жидким никелем является изменение состава карбида и возможность образования интерметаллических фаз.

3. КИНЕТИКА И МЕХАНИЗМ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ НИТРИДА ТИТАНА С МЕТАЛЛИЧЕСКИМИ РАСПЛАВАМИ

Характерной особенностью взаимодействия нитрида титана с жидкими металлами является возможность выделения газообразного азота, когда его парциальное давление в процессе диссоциации нитрида больше, чем внешнее давление в системе. Газовыделение в системе нитрид — металл может также наблюдаться, если протекает реакция окисления нитрида кислородом, растворенным в металле. Для определения кинетических характеристик окисления нитрида титана нами исследовано его взаимодействие с жидким железом, содержащим 0,010–0,060 % кислорода. Содержание азота в металле составляло 0,011 %, титана 0,003 %. Таблетки нитрида титана с пористостью 8–10 % получали методом спекания при 2273 К в атмосфере азота ($P = 10^5$ Па). Состав таблеток соответствовал формуле $TiN_{0,82}$. По мере растворения нитрида в расплаве масса таблетки и содержание кислорода в металле уменьшались, а содержание азота увеличивалось до 0,20–0,035 %, что легко объяснить протеканием реакции



Прямолинейная зависимость $\lg [O, \%] - \tau$ свидетельствует о том, что процесс определялся массопереносом кислорода в жидком железе, скорость которого хорошо описывается уравнением

$$d \lg [O, \%] / d\tau = -K_O [O, \%]. \quad (101)$$

При 1873 К и $[O, \%]_{нач} = 0,010$ значение $K_O = 0,003$ %/с. После появления на нитриде оксидной пленки ($\alpha - Ti_2O_3$) скорость процесса не подчинялась уравнению (101).

Изучение кинетики взаимодействия TiN с расплавами системы

Fe—O—C методом вращающегося диска [44] показало, что экспериментальные точки хорошо укладываются на прямые линии в координатах $V-\sqrt{w}$. Как уже отмечалось, этот факт еще не свидетельствует о диффузионном режиме процесса, поскольку полученные прямые не проходили через начало координат. Скорее всего процесс взаимодействия характеризуется смешанным режимом.

С повышением температуры и с увеличением концентрации кислорода от 0,010 до 0,040 % скорость растворения возросла в несколько раз и составила $(7-8) \cdot 10^{-2}$ кг/(м²·с) при 0,040 % кислорода. С увеличением концентрации углерода до 0,5 % скорость растворения при 1823–1903 К уменьшилась до $(1-2) \cdot 10^{-3}$ кг/(м²·с), а при [C] = 0,8÷1,0 % нитрид совсем перестал растворяться в расплаве. Известно, что при концентрации углерода 1,0 % равновесная концентрация кислорода в железе составляет 0,0025 %. Таким образом, TiN практически нерастворим в раскисленном железе.

В раскисленных сталях (< 0,002 % O) TiN также не растворялся совсем. Так, при вращении таблетки нитрида в жидких сталях марок ШХ15, 25ХГТ и 20ХГНР в течение 1200–1800 с ($w = 3,3$ об/с) ее масса совершенно не изменялась, а поверхность оставалась светлой, неокисленной. После длительной выдержки обнаружено увеличение содержания азота в нитриде титана до 20,79 %. Это соответствует изменению состава от TiN_{0,82} до TiN_{0,90}.

Полученные нами данные [44] нашли подтверждение в работах Г.Е. Ершова и В.М. Бычева [47], в которых также показано, что в жидком железе с содержанием кислорода 0,003–0,004 % нитрид титана не растворяется, а при больших концентрациях кислорода его растворение подчиняется реакции (100).

Нами исследована также кинетика растворения нитрида титана в сплавах Fe—Ni [43]. Таблетки нитрида титана в обоймах из плавного магнетита вращали в расплавах со скоростью 1–5 об/с. В сплавах с содержанием никеля менее 3 % растворения TiN не обнаружено. При ≥ 5 % Ni нитрид титана растворялся, причем по мере его растворения содержание титана и азота в сплаве увеличивалось, а содержание кислорода (0,0015 %) оставалось постоянным. Состав нитрида несколько изменялся в сторону увеличения x (от 0,82 до 0,92), что связано с преимущественным растворением титана.

Результаты измерения скорости растворения нитрида титана в интервале температур 1823–1903 К показали, что при всех значениях концентрации никеля экспериментальные точки хорошо укладываются на прямые линии в координатах $V-\sqrt{w}$, которые не проходят через начало координат. С увеличением в расплаве содержания никеля от 5 до 100 % приведенная скорость растворения нитрида титана возрастала от $0,04 \cdot 10^{-2}$ – $0,14 \cdot 10^{-2}$ до $1,2 \cdot 10^{-2}$ – $1,8 \cdot 10^{-2}$ кг/(м²·с).

Обработкой полученных данных методом наименьших квадратов

получено уравнение для определения средней приведенной скорости растворения TiN в железоникелевых расплавах при 1823 К:

$$V/\sqrt{w} = 0,0018 + 0,0036[\text{Ni}, \%] - 2,45 \cdot 10^{-7} [\text{Ni}, \%]^2. \quad (102)$$

Определена энергия активации растворения TiN в сплавах Fe–Ni, которая изменялась от $100,4 \cdot 10^3$ Дж/моль (100 % Ni) до $284 \cdot 10^3$ Дж/моль (10 % Ni).

Измерение скорости растворения TiN в сплавах Fe–11 % Ni и в стали X18H10T (11,05 % Ni) показало, что хром практически не влияет на скорость растворения нитрида в расплаве при 1823–1903 К. В интервале 1673–1773 К нитрид титана не растворялся в стали X18H10T. При более высокой температуре экспериментальные точки соответствовали линейной зависимости $V - \sqrt{w}$. Получено уравнение для определения приведенной скорости растворения TiN в зависимости от концентрации титана в сплавах Fe–11 % Ni при 1843 К и $\leq 0,2$ % Ti.

$$V/\sqrt{w} = 0,033 - 0,364[\text{Ti}, \%] + 1,10 [\text{Ti}, \%]^2. \quad (103)$$

Таким образом, выявлено существенное влияние никеля и титана на скорость растворения TiN в расплавах Fe–Ni–Ti. В процессе взаимодействия состав нитрида изменялся в сторону увеличения концентрации азота, что может свидетельствовать о преимущественном растворении титана. Сравнение скоростей растворения карбидов и нитридов в металлических расплавах показывает, что скорости растворения нитридов значительно меньше, чем карбидов. Это можно объяснить большей термодинамической устойчивостью нитрида титана в никеле.

Механизм взаимодействия нитрида титана с расплавом никеля изучен в работах [55–57]. С целью определения влияния атмосферы спекания на процесс усадки и взаимодействия в системе TiN–Ni были проведены эксперименты в среде азота, водорода и аргона при атмосферном давлении 10^5 Па и в вакууме 0,5–5 Па. Анализ результатов позволил сделать вывод о том, что наиболее целесообразно проводить спекание в вакууме. Азот в свободном состоянии выделяется из образцов при спекании во всех изученных атмосферах, причем в газовой атмосфере количество азота, выделяющегося в свободном состоянии меньше, чем в вакууме. Несмотря на это атмосфера газа, очевидно, препятствует десорбции азота с поверхности нитридных частиц, азот остается в прессовках и затрудняет их спекание.

Жидкофазное спекание в системе TiN–30 % Ni происходит при 1573–1673 К. При этих температурах наблюдается значительная усадка образцов. В табл. 18 представлены результаты анализа содержания азота в нитриде титана, находящемся в равновесии с никеле-

Т а б л и ц а 18. Содержание азота и значение x в TiN_x в равновесии с жидким никелем

Метод исследования	TiN – 30 % Ni		TiN – 40 % Ni	
	N, %	x в TiN_x	N, %	x в TiN_x
Метод Кьелдаля	22,27	0,984	22,45	0,992
Рентгеноструктурный анализ	22,64	1,000	22,30	0,985

вой жидкой фазой. Исходный порошок нитрида содержал 21,96 % азота, что соответствует формуле $TiN_{0,97}$. Данные табл. 18 подтверждают, что при взаимодействии нитрида титана с никелем происходит преимущественное растворение титана.

Изучение поведения нитрида титана с различным содержанием азота ($0,58 \leq x < 0,97$) при спекании таблеток $TiN-Ni$ позволило выявить зависимость между плотностью образцов после спекания и показателем x для TiN_x [56]. Как следует из рис. 23, наибольшая

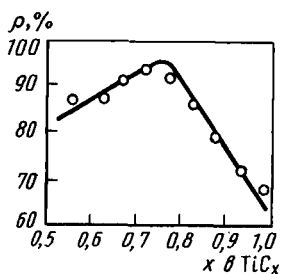


Рис. 23. Влияние состава нитрида на относительную плотность ρ пресовок TiN_x-Ni [56]

плотность пресовок соответствовала значению $x = 0,78$, причем образцы системы $TiN_{0,98}-30\% Ni$ практически не спекались.

Анализ газовыделения в процессе спекания (1773 К, $P = 0,066$ Па, $\tau = 1$ ч) показал, что количество выделившегося азота увеличивалось с увеличением x . Для микроструктуры образцов, содержащих $TiN_{0,97}$ и $TiN_{0,88}$, наблюдались большое количество пор и плохая спекаемость. Наилучшей структурой обладали образцы с $x = 0,78$. Таким образом, количество пор в спеченной пресовке соответствует степени деазотации образца и ухудшение спекаемости сплава $TiN-Ni$ можно связывать с выделениями азота в процессе спекания.

С помощью рентгеновского анализа был идентифицирован состав фаз после спекания. В образцах с порошком нитрида титана состава $0,83 \leq x \leq 0,97$ обнаружено только две фазы: нитрид и твердый

раствор на основе никеля. При $0,78 \leq x \leq 0,83$ появлялась фаза Ni_3Ti , а при $x < 0,78$ твердый раствор никеля полностью исчезал и вместо него появлялась фаза $NiTi$, которая существовала совместно с фазой Ni_3Ti . Последнее обстоятельство находится в полном соответствии с диаграммой состояния системы $Ni-Ti-N$, согласно которой величина x должна уменьшаться с ростом содержания титана в системе и в конце концов должны появляться трехфазные области $Ni-TiN-NiTi$ и $TiN-NiTi-Ni_3Ti$.

Г л а в а V. ПОЛУЧЕНИЕ КАРБИДОСТАЛЕЙ

1. СОСТАВ КАРБИДОСТАЛЕЙ

Карбидостали получают следующими способами: прессованием смеси порошков исходных материалов в брикеты и последующим спеканием полученных прессовок; пропиткой пористого спеченного карбидного каркаса стальным расплавом; легированием чугунов. Известен также способ получения карбидосталей путем горячего прессования исходных порошков тугоплавкой составляющей и металлического компонента [58].

Первые два способа нашли наибольшее распространение, поскольку они относятся к широко применяемым методам порошковой металлургии. Технология получения карбидосталей этими способами включает в себя те же операции, что и изготовление твердых сплавов: размол и смешение исходных компонентов, брикетирование и последующее спекание полученных прессовок или их пропитку стальными расплавами.

Для получения карбидосталей методами порошковой металлургии чаще всего используют карбид титана и легированные стали различных классов и составов. Применяют карбид титана, полученный различными способами. Свойства карбидостали во многом зависят от способа получения карбида титана, его стехиометрического состава и степени загрязненности нежелательными примесями (кислород, углерод, азот, сера). Промышленный карбид титана всегда содержит некоторое количество кислорода, азота и свободного углерода. Наличие примесей в карбиде титана влияет на протекание процесса спекания карбидосталей. Так, присутствие свободного углерода или нестехиометричность карбида могут изменить химический состав стали и, следовательно, структуру стальной связки после спекания. Последнее влияет на механические свойства карбидостали, затрудняет выбор режимов ее термической обработки.

В работе [59] исследовано влияние содержания связанного углерода

Т а б л и ц а 19. Характеристики дефектного по углероду карбида титана

Номер партии	Химический состав, %			$C_{\text{связ}}/\text{Ti}$	Параметр решетки, им	$\rho \cdot 10^{-3}$, кг/м ³
	$C_{\text{связ}}$	$C_{\text{своб}}$	O			
1	19,1	0,3	0,050	0,95	0,43262	4,91
2	18,7	0,3	0,025	0,93	0,43248	4,91
3	16,4	0,1	0,049	0,82	0,43232	4,82
4	15,3	0,1	0,060	0,76	0,43226	4,76
5	14,4	0,1	0,080	0,72	0,43215	4,70

да карбида титана на свойства карбидостали TiC — сталь X12M. Карбид титана получали добавкой металлического порошка титана к карбиду титана, по составу, близкому к стехиометрическому ($C_{\text{связ}} = 19,1\%$), и прокалкой смеси в вакууме ($1,31 \cdot 10^{-2}$ Па) при 1923 К в течение $9 \cdot 10^2$ с. Характеристики полученных порошков карбида титана представлены в табл. 19.

Шихту, содержащую 30 и 50 % карбида, металлические порошки и ламповую сажу, составляющие сталь X12M, смешивали, прессовали в брикеты и спекали в одинаковых условиях. Установлено, что при спекании сплавов с дефектным по углероду карбидом титана происходило насыщение его углеродом из стальной связки. Это вызывало обезуглероживание стали и затрудняло протекание упрочняющей закалки. Поэтому после спекания и термической обработки прочность при сжатии и изгибе закономерно уменьшалась с увеличением степени дефектности карбида титана по углероду.

По другим данным [60], изменяя содержание атомов C в карбиде титана в области гомогенности TiC_x , атомов C и N в карбонитриде TiC_xN_y , а также легируя неметаллическую подрешетку атомами кислорода или металлическую атомами Zr, Nb, W, V, Cr, Mo, можно управлять прочностно-пластичными характеристиками карбидосталей.

Соотношение в карбидостали тугоплавкой карбидной и стальной составляющей выбирают в зависимости от ее назначения и требований, предъявляемых к получаемому материалу. Чем выше содержание в карбидостали тугоплавкой фазы, тем труднее материал поддается механической обработке в отожженном состоянии, тем больше его твердость и износостойкость. Обычно содержание карбидной фазы в карбидосталиях составляет 30–70 %.

Первоначально в качестве металлической составляющей карбидостали использовали углеродистые стали, которые в дальнейшем с целью повышения твердости материалов были заменены легированными марок X12M, X4H2M8, X18H15, X13M2, X6B3M, 5X6BM2, X4H2M8, P18, P9K5, P6M5 и др. В табл. 20 приведены составы ста-

**Т а б л и ц а 20. Составы стальных связок, используемых
для получения карбидосталей**

№ п.п	Содержание, %						
	Cr	Mo	V	W	Ni	Co	C
1	—	5	2	6,5	—	—	0,8
2	18	—	—	—	10–15	—	0,1
3	12	0,1–1,0	—	—	—	—	1,2–2,0
4	4	8	—	—	2	—	1,5
5	3,95	1,34	—	—	0,4	—	0,8
6	—	4	—	—	—	—	0,3
7	0,8–2,9	0,2–2,9	—	—	—	—	0,3–0,6
8	5	1,4	0,45	1,4	—	—	0,35
9	4	8	2	—	—	—	0,85
10	4	—	1	18	—	—	0,75
11	4	—	2	20	—	12	0,8
12	4,75	—	5,0	12,5	—	5,0	1,57
13	4	20	1,6	—	—	12	0,8

П р и м е ч а н и е. Fe — в остатке; состав 5 содержал 1,7 % Si .

лей, используемых в качестве связок, а в табл. 21 — составы наиболее распространенных карбидосталей [61].

Легированные стали, как правило, получают путем смешения порошков железа и легирующих металлов. Применяются также порошки сталей, полученных совместным восстановлением оксидов каль-

Т а б л и ц а 21. Составы карбидосталей

№ п.п	Содержание, %					
	TiC	Fe	Cr	Ni	Mo	C
1	39,0	42,7	11,7	7,3	—	—
2	52,0	33,7	8,6	5,7	—	—
3	32,5	63	2,5	—	2	—
4	33	64,2	—	—	2,60	0,20
5	35	60,8	1,9	—	1,91	0,39
6	40	57,4	0,85	—	1,5	0,24
7	25–35	61–70	1,7–20	—	1,75–2,02	0,36–0,41
8	30–50	43–60	6,0–8,4	—	0,5–0,7	0,6–0,84
9	30–50	42–59	2,0–2,8	1,0–1,4	4,0–5,6	0,75–1,05
10	30–50	33–47	9–13	7,5–10,5	—	0,05–0,07
11	32,5	63,9	1,8	—	1,8	—
12	39	42,7	11,0	7,3	—	—
13	52	33,7	8,6	5,7	—	—

цигидридным или хлоридным способами, а также методом распыления расплава.

Большинство стальных связок содержат значительное количество хрома, никеля, молибдена, углерода. Эти элементы обеспечивают хорошую смачиваемость карбидных зерен стальным расплавом и высокие механические свойства карбидосталей. Есть данные, что уменьшение содержания углерода в стальной связке влечет за собой некоторое увеличение прочности на изгиб [61]. Применение хрома следует ограничить до 10 %, поскольку более высокое содержание хрома приводит к повышению твердости и хрупкости карбидостали. В то же время для повышения окалиностойкости в стальную связку необходимо вводить 18–19 % Cr [62]. Никель в стальной связке благоприятно влияет на вязкость карбидостали.

Легированием стальной связки марганцем можно обеспечить аустенитную структуру ее и упрочнение при пластическом деформировании и фазовых переходах [63]. Легирование стальной связки, содержащей 13,0–13,6 % Mn, никелем (до 2 %), молибденом (до 8 %) и хромом (до 4 %) способствует повышению прочностных и пластических свойств.

В работе [64] исследовано влияние добавок меди на свойства карбидостали со стальными связками X12M, X4H2M8. Медь вводили на стадии смешивания исходных порошковых компонентов. Значения твердости материалов после спекания и различных видов термообработки позволили заключить, что в процессе отпуска карбидосталей при введении в них добавок 0,5–2 % Cu происходит дисперсионное твердение. Увеличение содержания меди в карбидосталих сверх 2 % ведет к менее заметному влиянию дисперсионного твердения на твердость материалов, что связано с выделением в них мягкой фазы на основе меди.

Прочность карбидостали при сжатии с введением меди уменьшается, но остается достаточно высокой, а прочность при изгибе возрастает, что связано, по-видимому, с ростом количества более мягкой пластичной составляющей на основе меди.

2. ФОРМИРОВАНИЕ СТРУКТУРЫ КАРБИДОСТАЛИ ПРИ СПЕКАНИИ

Для производства карбидостали методом спекания используют товарный порошок карбида титана со средней зернистостью до 3 мкм. Размолом карбидов в шаровых мельницах добиваются необходимой дисперсности тугоплавкой фазы и металлического компонента, их равномерного распределения, минимального загрязнения смеси примесями, минимального окисления кислородом воздуха и компонентами среды размола. Для реализации этих условий в каждом конкретном случае экспериментально подбирают размольную жидкость,

длительность размола, скорость вращения барабана, соотношение размольных тел и размалываемой смеси. В качестве размольной жидкости используют безводный этиловый спирт, бензин, ацетон, циклогексан. Последний более предпочтителен, так как не содержит следов воды и менее взрывоопасен по сравнению с остальными.

Как следует из литературных данных [64–65], порошки карбида титана размалывают до крупности 2–3 мкм и перемешивают с порошками металлических компонентов крупностью 20 мкм в среде спирта в мельнице, футерованной твердосплавными пластинами, с твердосплавными шарами диаметром $8 \cdot 10^{-3}$ – $10 \cdot 10^{-3}$ м. Отношение "шары : смесь" составляет 5:2 (5:1), продолжительность смешения 20–100 ч. При необходимости в шихту вводят углерод в виде карандашного графита.

Режимы прессования полученной смеси порошков подбирают экспериментально. Они определяются скоростью нагружения, конечным давлением, временем выдержки и скоростью снятия нагрузки. Свойства прессовок зависят от рода пластификатора, вводимого в шихту. Пластификаторами обычно служат раствор синтетического каучука в бензине, парафин, полиэтилен, глицерин. Согласно данным работы [65], при прессовании смеси порошков, состоящих из 50 % карбида титана и 50 % легированной стали, в качестве пластификатора применяли 48 %-ный раствор синтетического каучука в бензине в количестве 1–2 %. Применяемое давление прессования составляло $2 \cdot 10^8$ Па.

Спекание полученных прессовок является завершающей стадией приготовления карбидостали. На этой стадии достигается максимальная прочность прессовки, происходит формирование структуры материала, от которой зависят ее физико-механические свойства. Основными параметрами спекания являются температура спекания, скорость нагревания прессовок до температуры спекания, продолжительность выдержки при этой температуре и скорость охлаждения.

Спекание производят в вакууме, водороде или аргоне при 1620–1750 К с выдержкой при заданной температуре 1,0–2,5 ч. Температура спекания и скорость охлаждения карбидостали после спекания оказывает влияние на твердость получаемого материала (табл. 22). Из приведенных данных следует, что снижение скорости охлаждения до 0,41 К/с приводит к некоторому снижению твердости карбидостали.

В работе [66] исследована возможность интенсификации процесса спекания сплавов, содержащих 35 % карбида титана и 65 % стали Х4Н2М8, введением активаторов. В качестве исходного материала использовали карбид титана с содержанием 19,5 % $C_{\text{общ}}$ и 0,6 % $C_{\text{своб}}$, а в качестве активатора — никель. Осаждение никеля на частицы карбида титана проводили из спиртового раствора нитрата ни-

Т а б л и ц а 22. Твердость образцов карбидостали в зависимости от температуры спекания и скорости охлаждения

Состав, %		Режим спекания		Твердость после спекания (HRC) при скорости охлаждения, град/с		
TiC	связка	температура, К	время, ч	1,67	0,41	0,17
50	50 (X12M)	1673	2	67	63	62
40	60 (X12M)	1623	2	60	58	58
30	70 (X12M)	1573	2	58	50	48
50	50 (X4H2M8)	1673	2	70	67	65
40	60 (X4H2M8)	1653	2	68	64	60
30	70 (X4H2M8)	1573	2	62	55	53
50	50 (X13M2)	1723	2	70	68	65
40	60 (X13M2)	1673	2	68	62	62
30	70 (X13M2)	1623	2	58	54	54

келя с последующим выпариванием и восстановлением материала покрытия водородом при 973 К в течение 4 ч. Количество осажденного никеля составляло 0,5 % от содержания его в сплаве (1,3 %). Выбор никеля в качестве активатора спекания [67] был обусловлен тем, что карбид титана достаточно хорошо растворяется в никеле (до 6,2 %), а эвтектическое превращение в системе TiC–Ni происходит при 1553 К, в то время как в системе TiC–Fe – при значительно более высокой температуре.

Спекание сплава с карбидом титана, плакированным никелем, происходило более интенсивно при всех температурах. При этом остаточная пористость карбидостали снизилась с 12 до 1 %. Заготовки диаметром $50 \cdot 10^{-3}$ – $60 \cdot 10^{-3}$ м и высотой $30 \cdot 10^{-3}$ – $40 \cdot 10^{-3}$ м имели стабильную плотность (98,5–99,0 %).

Результаты спекания карбидостали в разных защитных средах изложены в работе [68]. Спекание карбидостали в среде водорода с высокой точкой росы часто не позволяет получать качественные образцы из-за протекания процесса обезуглероживания сплава парами воды, имеющимися в водороде. Кроме того, смачиваемость стальным расплавом карбида титана в водороде ухудшается, что может привести к получению образцов с высокой пористостью. При надлежащей осушке водорода и составе стальной связки, обеспечивающей хорошую смачиваемость карбидов, твердость карбидостали, спеченной в водороде, не уступает твердости карбидостали, спеченной в вакууме. В то же время спеченные в водороде сплавы по прочности значительно уступают сплавам, спеченным в вакууме.

Карбидостали состава TiC–(60–90 %) X6B3M, спеченные в атмосфере очищенного аргона, по своим свойствам не отличаются от карбидосталей аналогичного состава, спеченных в вакууме. Есть сведе-

ния, что высокие свойства карбидостали обеспечивает спекание в вакуумной печи с графитовым нагревателем, что вызвано созданием восстановительной среды в печи [69].

Процесс спекания карбидостали — сложный процесс физико-химического взаимодействия компонентов, зависящий от многочисленных факторов, формирование структуры карбидостали связано кинетикой процесса спекания, исходным состоянием используемых компонентов и с условиями спекания. По этой же причине во всех работах, посвященных изучению процесса спекания карбидосталей, отмечается, что независимо от состава связки спекание характеризуется очень узким температурным интервалом. Так, В.К. Нарва рекомендует осуществлять спекание карбидостали TiC — (50–70 %) X12M в интервале 1570–1670 К, а карбидосталь TiC — X18N15 — в интервале 1650–1710 К.

При твердофазном спекании (870–1570 К) происходят существенные изменения в состоянии исходных порошков: растворение тугоплавкого компонента в связующем металле, снятие напряжений, возникающих при размоле и смешении порошков карбида и металлов, рост карбидных зерен, сокращение объема пор (усадка), изменение состава карбидных зерен и металлической связки и др.

Образование скелетной структуры сплавов происходит до температуры образования жидкой фазы. Линейная усадка карбидостали начинается при 1420 К и заканчивается полным уплотнением при появлении жидкой фазы [70]. На стадии твердофазного спекания при температурах, близких к температурам рекристаллизации тугоплавкой составляющей, если карбидные зерна соприкасаются друг с другом, может происходить их рост за счет коалесценции. При твердофазном спекании не достигается высокая плотность сплава, поскольку зерна карбида титана препятствуют уплотнению в случае вязкого течения частиц стальной связки.

После достижения температуры плавления в системе карбид — металлическая связка появляется жидкая фаза и реализуется процесс жидкофазного спекания. Этот процесс в значительной степени определяется взаимодействием в системе, причем степень этого взаимодействия зависит от отношения поверхностной энергии карбида к поверхностной энергии жидкой фазы ($\sigma_k/\sigma_{ж.}$), а также от количества жидкой фазы и растворимости в ней карбида, с одной стороны, и растворимости металлической фазы в карбиде, с другой.

Первое условие определяется смачиваемостью карбида жидкой связкой. Если жидкая фаза хорошо смачивает карбид, то наступает уплотнение вследствие заполнения пор карбидного каркаса расплавом. В этот период спекания может происходить миграция жидкой фазы. Она обуславливает неравномерное распределение связующей фазы по объему спеченного изделия. В структуре сплава образуются

крупные включения металлической связки и обедненные ими участки скопления зерен тугоплавкой фазы, которые могут срастаться. Последнее приводит к ухудшению комплекса механических свойств карбидостали, так как сплавы с высокими свойствами должны быть однородными по структуре, не должны содержать скоплений зерен тугоплавкой фазы, а также крупных участков либо очень тонких прослоек стальной связки. Анализ причин миграции жидкой фазы при спекании сплавов сделан в работе [71]. Перемещение расплава по капиллярам характеризуется уравнением

$$l = 2/\pi \sqrt{\sigma r / 4 \eta}, \quad (104)$$

где l — путь продвижения жидкости по капиллярам прессовки; r — средний радиус капилляров; σ , η — поверхностное натяжение и вязкость расплава; τ — продолжительность контакта твердой и жидкой фаз. Таким образом, эффект от перемещения жидкой связки по капиллярам тем больший, чем меньше ее вязкость. В то же время жидкость перемещается по капиллярам в направлении меньших сжимающих давлений, т.е. не только внутрь твердой фазы, но и на поверхность заготовки. Нельзя допускать ее накапливания на поверхности, так как она будет растекаться по ней.

Чем больше прессовка, тем резче может проявляться отрицательный эффект миграции расплава связки в объеме заготовки и тем менее однородным по составу, структуре и свойствам будет спеченное изделие. Вот почему нельзя допускать в период спекания чрезмерного нагревания прессовок (выше температуры плавления стальной связки) и излишней продолжительности жидкофазного спекания.

Таким образом, формирование структуры карбидостали во многом связано с миграцией жидкости в спеченном материале и изменением объемной доли фаз, площадей их контакта, величины двугранных углов [72–75]. В то же время, учитывая эти явления, можно получать карбидостали с переменным содержанием стальной связки и тугоплавкой фазы.

При спекании может развиваться процесс, приводящий к укреплению карбидных зерен вследствие коалесценции и перегруппировки частиц карбида в положение, соответствующее наиболее плотной упаковке (например, поворот частиц карбида в жидкости и их слияние). Самопроизвольное протекание этих процессов вызывается уменьшением свободной энергии системы при укрупнении карбидных зерен. Чем больше отклоняется от нуля краевого угла смачивания карбида жидкой фазой и чем меньше растворимость карбида в жидкой связке или металлической связке в карбиде, тем труднее идет перегруппировка твердой фазы и тем больше вероятность сохранения исходных контактов частиц карбида.

Растворение карбида в жидкой связке приводит к его перекристал-

лизации через жидкую фазу. Экснер и Фишмейстер [76] считают, что для систем монокарбид — связка основным механизмом роста частиц карбида является его перекристаллизация через жидкую фазу, а коалесценция играет лишь подчиненную роль. Рост карбидного зерна через жидкую фазу может происходить по следующему механизму. Активность карбида титана в жидкой фазе около малой частицы с большой кривизной поверхности или участка большой частицы с малым радиусом кривизны будет больше, чем активность карбида около крупной частицы с меньшей кривизной ее поверхности. Поэтому малая частица или острые углы крупной частицы должны растворяться, а большая частица должна расти. Другими словами, в жидкой фазе должен наблюдаться массоперенос карбида титана, приводящий к росту карбидных зерен и растворению мелких карбидов в жидкой связке.

Движущей силой перекристаллизации карбида через расплав является разность концентраций карбида в насыщенных растворах вблизи зерен карбида с большой и малой свободной поверхностной энергией. При одинаковом качестве поверхности зерен разность концентраций определяется разной величиной зерен. Отношение растворимостей C/C_0 мелких зерен радиусом r и крупных радиусом $r_0 \rightarrow \infty$ определяется уравнением [71]:

$$\ln C/C_0 = 2 \sigma_{\text{т-ж}} V_0 / rRT, \quad (105)$$

где $\sigma_{\text{т-ж}}$ — удельная свободная поверхностная энергия на границе твердой и жидкой фаз; V_0 — мольный объем; R — газовая постоянная; T — температура.

Из уравнения (105) следует, что по мере растворения мелких зерен карбида C должно приближаться к C_0 , т.е. движущая сила процесса перекристаллизации должна достаточно быстро уменьшаться. Это приводит к тому, что в условиях жидкофазного спекания, если исключена коалесценция, менее активные зерна тугоплавкой фазы не претерпевают существенных изменений; они лишь обжигаются и покрываются тонким слоем кристаллов, выпадающим из расплава при перекристаллизации.

Если зерно карбида титана не полностью растворяется в расплавленной металлической связке, то наблюдается процесс округления карбидных зерен [77]. Этот процесс также сопровождается уменьшением удельной межфазной поверхностной энергии системы карбид — связка и уменьшением поверхности контакта зерен. Таким образом, в процессе жидкофазного спекания происходит уплотнение карбидостали и изменение формы и размера карбидных зерен. Перераспределение и массоперенос карбидной фазы осуществляются по следующим механизмам: 1) миграция расплава и перегруппировка карбидных зерен; 2) диффузионный рост карбидных зерен вследст-

вие их растворения и последующего осаждения; 3) коалесценция частиц карбидов, "плавающих" в жидкости. Как уже отмечалось, кинетика протекания процессов при жидкофазном спекании обуславливается относительными объемами тугоплавкой и жидкой фаз, их составами, равновесными значениями межфазной поверхностной энергии на границе твердое тело — жидкость — газ, растворимостью карбидов в жидкой фазе, химическими реакциями, протекающими на межфазной границе. Все это свидетельствует о том, что формирование структуры карбидостали в процессе ее спекания определяется составами тугоплавкой фазы и металлической связки и условиями нагрева и охлаждения.

Итак, температура начала жидкофазного спекания зависит от состава карбида и металлической связки. Как уже отмечалось, температура плавления эвтектик карбид титана — никель 1573 К, а карбид титана — железо 1733 К. Температура плавления сплава карбид титана — легированная сталь зависит от содержания углерода в стали и степени ее легирования.

Так, в работе [78] установлено, что температура плавления расплава на контактирующей поверхности TiC—P18 или TiC—P9K5 составляет 1400 К. Температура плавления системы TiC—Fe—W—Cr—C еще ниже и составляет всего 1360 К. Высказано предположение, что сталь на карбидной подложке расплавляется при столь низкой температуре вследствие диффузии углерода из контактирующих с ней зерен TiC_{1-x} , а не свободного углерода, вносимого карбидом, поскольку для повышения концентрации атомов свободного углерода на контактирующей поверхности требуется длительное время. Кроме того, свободный углерод растворяется полностью в аустените (2,14 %) только при 1470—1490 К.

В то же время установлено, что температура плавления сплава карбид — сталь снижается с увеличением степени нестехиометричности карбида титана. Причину более интенсивного растворения дефектных карбидов П.В. Гельд объясняет корреляцией между суммарной химической прочностью, определяемой связями $Me-Me$ и $Me-C$, и поведением карбида в условиях контактного взаимодействия с металлами группы железа. С уменьшением содержания углерода в TiC уменьшается количество связей $Me-C$, что не может компенсироваться увеличением числа связей $Me-Me$, так как в карбидах IV группы суммарная энергия в большей мере обеспечивается связями $Me-C$.

На первой стадии образования жидкая фаза очень быстро рассасывается по капиллярам и затвердевает, если не поступает дополнительно углерод. Углерод может поступать также из карбидов цементитного типа, если они есть в стальной связке, поскольку такие карбиды диссоциируют при 1593 К по перитектической реакции с обра-

зованием ионов *Me* и свободного углерода [79]. Растворение углерода приводит к снижению вязкости расплава и увеличению его смачиваемости.

Установлено [78], что при спекании образовавшаяся жидкая фаза сначала заполняет крупные поры, а потом, когда увеличивается ее жидкотекучесть, — мелкие. С увеличением времени выдержки и температуры спекания постоянно меняется состав жидкой фазы: с одной стороны, в ней растворяются карбиды тугоплавкой фазы, а с другой, образуются новые карбиды, устойчивые в условиях контактирования с жидкой фазой. Кроме того, изотермическая выдержка при жидкофазном спекании приводит к более равномерному распределению жидкой фазы по объему образцов. При пропитке жидкой фазой тонких капилляров, образуемых зернами TiC и стали, возможны обезуглероживание и кристаллизация жидкости вследствие расхода углерода на восстановление оксидов и перекристаллизацию TiC_{1-x} в TiC_{1-x_0} , где $x_0 > x$.

На формирование структуры карбидосталей при спекании большое влияние оказывает свободный углерод, вносимый карбидом титана. Свободный углерод расходуется на восстановление оксидов и, растворяясь в стальной связке, изменяет закаливаемость карбидостали. Есть данные, что он превращал чистое железо при жидкофазном спекании в среднеуглеродистую сталь. М.С. Ковальченко и др. [80] указывают, что сталь X18H9T настолько науглероживалась свободным углеродом, что содержание цементита в ней достигало 7–8,8 % (объемн.).

Как показали многочисленные эксперименты [81], для нормального формирования структуры карбидостали высокая плотность, достигаемая прессованием, в период твердофазного спекания может оказаться нежелательной. Объясняется это тем, что с увеличением контактной поверхности между частицами TiC и стали при температуре эвтектического взаимодействия образуется слишком много жидкой фазы, неудовлетворительно смачивающей карбид титана ($\theta > 45^\circ$). Поэтому жидкая фаза, образовавшаяся при 1420 К, неравномерно растекается по микрополостям и не затекает в капилляры. Если при этой температуре нет необходимой изотермической выдержки, то она выпотекает на поверхность или образцы разбухают.

Часто спекание карбидосталей в момент образования жидкой фазы сопровождается появлением трещин, особенно при спекании массивных заготовок и сплавов, содержащих повышенное количество оксидов. Появление трещин с образованием жидкой фазы в массивных заготовках связано с низкой теплопроводностью сплавов и возникновением в связи с этим термических напряжений, возрастающих с ростом усадки. В некоторой степени теплопроводность жидкой фазы

повышают дополнительным легированием карбидосталей медью (до 2 %).

Для получения карбидостали с высокими свойствами путем жидкофазного спекания необходимы условия, при которых вся жидкая фаза расходуется только на активирование усадки, что может быть реализовано в условиях открытой пористости. Как показали опыты, это достигается непрерывным нагревом до температуры эвтектического взаимодействия TiC со сталями с определенной скоростью, обеспечивающей равномерный прогрев заготовки, особенно вблизи температуры образования жидкой фазы, с последующим медленным нагревом до оптимальной температуры спекания данного сплава. Следует подчеркнуть, что температура спекания сплавов повышается с увеличением содержания карбида титана и понижается с увеличением в карбиде количества свободного углерода. Выдержка при температуре спекания должна быть минимальной для предотвращения роста зерна TiC . Температурный интервал формирования структур всех сплавов карбидостали с высоколегированными сталями-связками весьма узкий (20–30 K).

О влиянии степени нестехиометричности карбидов на диффузионный рост карбидных зерен указывается в работе [82]. Карбид титана нестехиометрического состава в контакте с жидкой сталью термодинамически неустойчив и по мере растворения в стали титана или углерода приближается по составу к верхней границе области гомогенности [78, 83].

При охлаждении спеченной карбидостали может происходить распад пересыщенного твердого раствора γ -Fe стальной связки с выделением

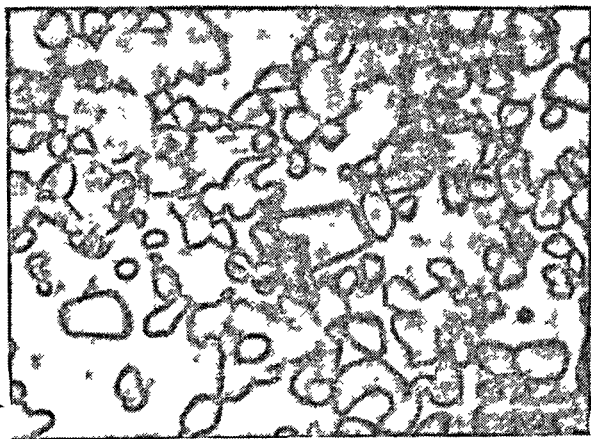


Рис. 24. Микроструктура карбидостали TiC – 60 % (объемн.) P9K5X1500

субмикроскопических зерен TiC . Такой процесс вызывает обезугле-
роживание стальной связки.

После спекания большинство зерен TiC образуют конгломераты
с рваными краями. Электронно-микроскопический анализ показал,
что исходные границы зерен карбида титана в конгломератах сохра-
няются. Это свидетельствует о незавершенности собирательной рекри-
сталлизации. В то же время структура спеченной карбидостали
часто характеризуется сфероидальной формой зерен TiC (рис. 24).
Крупные зерна TiC образуются вследствие собирательной рекристал-
лизации мелких зерен в конгломератах. Мелкие сфероидальные зер-
на возникают из пересыщенного расплава и представляют собой без-
дефектные зерна твердого раствора легирующих элементов стали
в карбиде титана.

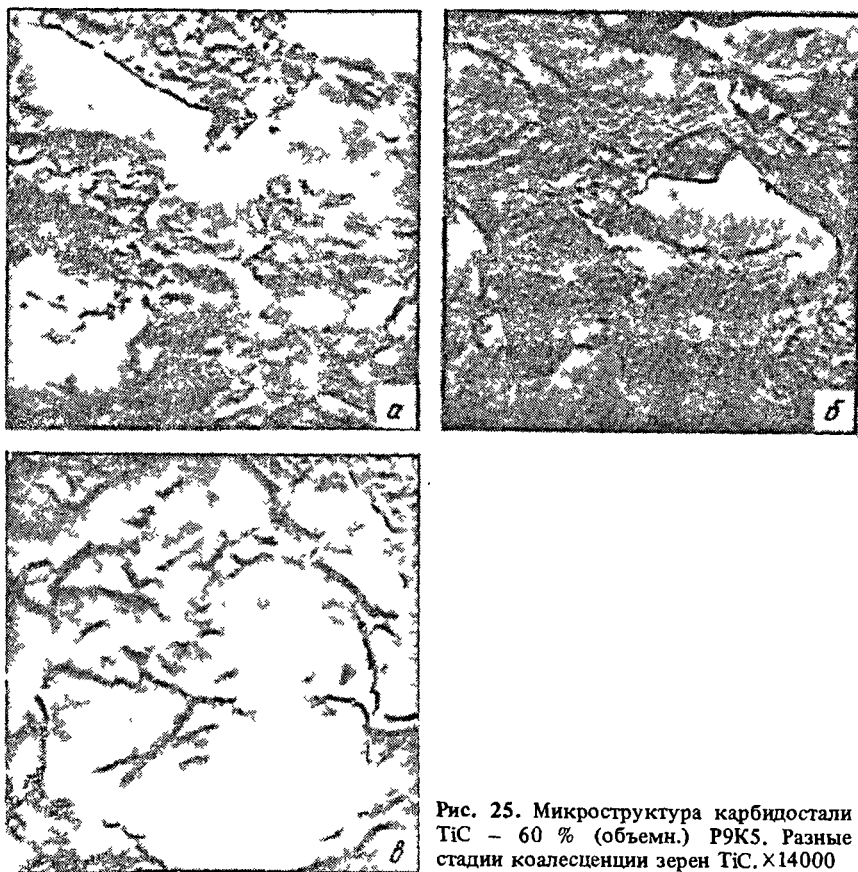


Рис. 25. Микроструктура карбидостали
 TiC — 60 % (объемн.) P9K5. Разные
стадии коалесценции зерен TiC . $\times 14000$

Электронно-микроскопический анализ спеченной карбидостали TiC — 60 % (объемн.) Р9К5 показал, что происходит растворение одних зерен и кристаллизация других сфероидальных бездефектных зерен. Травлением реактивом Мураками и 5 %-ным раствором HNO_3 в этиловом спирте хорошо выявлены границы зерен TiC, имеющих характерную розовато-бурую окраску, свойственную твердым растворам TiC—WC в титано-вольфрамо-кобальтовых твердых сплавах. На рис. 25 приведены электронно-микроскопические структуры карбидостали, характеризующие этапы формирования сфероидальных зерен TiC из конгломератов, жидкой фазы и путем растворения одних зерен и кристаллизации других.

Непрерывный процесс растворения и осаждения карбидов титана приводит к полной или частичной перекристаллизации карбидов через жидкую фазу по диффузионному механизму. Для образования новых порций жидкой фазы необходимы повышение температуры и дополнительное растворение в аустените неустойчивых карбидов. Описанный механизм диффузионного роста карбидных зерен подтверждается экспериментальными данными работ [70, 82], в которых обнаружено, что с увеличением содержания металлической связи жидкой фазы в карбидостали процесс диффузионного роста зерен активизируется. При малых содержаниях TiC в сплавах образование жидкой фазы при спекании локализуется вокруг карбидных зерен. В этом случае спекание может начинаться при температуре ниже температуры плавления системы TiC — стальная связка вследствие твердофазной диффузии. Образующаяся при повышении температуры эвтектика на границах карбид — сталь несколько активизирует спекание, но в общей массе процесс спекания протекает по твердофазному механизму вплоть до температуры плавления стальной связки и только тогда, когда объем жидкой фазы резко возрастает, в сплаве наблюдается интенсивная усадка.

При спекании образцов из шихт сплавов, содержащих большое количество оксидов, растворение последних в эвтектике приводит к выпотеванию жидкой фазы на поверхность и во внутренние поры, особенно при быстром нагреве в температурном интервале 1403—1473 К.

Результаты исследования кинетики жидкофазного спекания сплавов на основе карбида титана со связками железо, сталь 12Х18Н9Т и Ni—30 % Cr [69] позволили сделать вывод о возможности проведения спекания карбидосталей в соответствии с теорией объемного вязкого течения пористого тела под действием сил поверхностного натяжения. Отмечено существенное влияние изменения структуры в процессе спекания на механизм усадки, что объясняется энергией активации вязкого течения и поверхностным натяжением. Энергия активации вязкого течения составляла, Дж/(кг·моль): $187 \cdot 10^3$ для

системы TiC—Fe; $146 \cdot 10^3$ для системы TiC — сталь; $100 \cdot 10^3$ для системы TiC—NiCr. Размер зерен карбида при спекании закономерно увеличивался с уменьшением энергии активации вязкого течения (карбидосталь TiC—NiCr) и, наоборот, наименьшее увеличение среднего размера карбидных зерен вследствие перекристаллизации через жидкую фазу было обнаружено в карбидостали TiC—Fe.

О растворимости карбидов и влиянии этого явления на фазовый и химический состав стальной связки имеются весьма ограниченные данные, С.С. Кипарисов и В.К. Нарва при помощи рентгеноструктурного анализа спеченных карбидосталей TiC — X12M и TiC — X4H2M выявили изменение параметра решетки α -Fe стальной связки по сравнению со сталями этих же марок до спекания. Параметр решетки α -Fe в отожженной карбидостали несколько выше, чем в чистых сталях. Химическим анализом растворов стальной фазы после экстрагирования карбидов показано наличие растворенного в сталях карбида титана. Растворимость TiC в стали марки X4H2M8 составляла 1,45 %, а в стали X12M — 1,29 %. С увеличением растворимости карбида титана в стальной связке микротвердость ее повышалась.

Взаимодействие карбида титана со сталью X6B3M в процессе спекания изучено также в работе [83]. Исследовали сплавы, содержащие 10, 30, 40 % TiC. Увеличение содержания TiC в карбидостали приводило к снижению микротвердости стальной связки и изменению параметра решетки твердого раствора α -Fe. Взаимодействие тугоплавкой фазы со сталью при спекании характеризовалось перераспределением хрома, молибдена, железа и вольфрама в процессе спекания (табл. 23). Как следует из приведенных данных, максимальное количество элементов, содержащихся в карбидном осадке, соответствует отожженному состоянию карбидостали, а минимальное — закаленному. Это можно объяснить выделением и коагуляцией карбидов легирующих элементов при медленном охлаждении стальной связки после отжига и максимального их растворения в аустените в результате закалки сплава. Следует заметить, что повышение содержания TiC в сплаве приводило к росту карбидного осадка и, следовательно, большему количеству растворенных в нем легирующих элементов.

В работе [37] изучена растворимость карбида титана в системе Ni—Cr—Fe при 1770 К. Карбид титана (80,63 % Ti; 0,03 % N; 0,08 % O; 19,26 % $C_{\text{общ}}$; 0,31 % $C_{\text{своб}}$) взаимодействовал с никелевым расплавом, содержащим переменное количество хрома и железа. Установлено значительное [до 40 % (объемн.)] растворение карбида титана в никеле. С увеличением содержания хрома в никелевом расплаве растворимость карбида титана заметно понижалась. Изучение химической неоднородности и фазового состава поверхности раздела в полученных композициях показало, что в приконтактной зоне в результате изотермического взаимодействия жидкой фазы с поверх-

ностью карбидных зерен формируется переходная зона сложного состава, имеющая после охлаждения гетерогенную структуру. Микрорентгеноспектральный анализ переходных зон показал, что пограничная область матричного расплава обогащена хромом до 30 %. Фазовый состав переходных зон и матричного сплава после взаимодействия следующий:

<i>Состав сплава</i>	<i>Состав переходной зоны</i>
Ni + 20 % Cr	Cr_3Ti ; Cr_7C_3 ; Cr_{23}C_6
Ni + 20 % Fe	Fe_2Ti ; Fe_3C
Ni + 10 % Cr + 10 % Fe	Fe_2Ti ; Cr_3Ti ; Cr_{23}C_6 .

Обогащение поверхности раздела карбидообразующими элементами и последующее образование карбидов хрома уменьшают растворение карбида титана, находящегося в контакте с расплавами системы Ni—Cr—Fe, независимо от количества хрома в шихте при спекании.

Авторы работы [84] выявили характер распределения легирующих элементов после спекания в стальной связке на основе железа, хрома и молибдена и в карбиде титана. Химический анализ карбидных осадков показал наличие в карбиде титана до 65 % молибдена. Распределение хрома зависело от вида термообработки: в карбидном осадке отожженного сплава находилось 44 % Cr в то время, как в карбидах, экстрагированных из закаленных образцов, содержание хрома снижалось до 21 %. Карбиды хрома имели состав Cr_3C_2 , характерный для сталей, содержащих до 5 % C; отмечено небольшое содержание комплексных карбидов типа $(\text{Fe}, \text{Cr})_3\text{C}_2$. После закалки содержание железа в карбидной фазе уменьшалось благодаря растворению Fe_3C в аустените. Содержание углерода и титана в металлической связке не определяли.

Взаимодействие карбида хрома Cr_3C_2 с никелевой связкой при спекании исследовали неоднократно [85, 86]. В системе Cr_3C_2 —Ni в процессе твердофазного спекания при 1000—1100 К наблюдалась поверхностная диффузия атомов хрома в никель. В результате на поверхности никелевой частицы образовывалась диффузионная зона с малой концентрацией хрома. С повышением температуры до 1100—1300 К диффузия атомов хрома в никель настолько интенсифицировалась, что почти вся связка становилась никельхромовым сплавом.

Рентгеноструктурным анализом установлено, что в результате взаимодействия карбида хрома и связки параметр решетки никеля растет, в то время как параметр решетки карбида Cr_3C_2 не изменяется. В то же время в структуре карбидохромовых сплавов при 1473 К появляется графит, а это свидетельствует о диффузии в никель не только хрома, но и углерода. Последнее подтверждается и тем обстоятельством, что при спекании сплава при температуре выше эвтектической карбид Cr_3C_2 распадается на Cr_7C_3 , а также хром и угле-

род, которые образуют с никелем сплав, по химическому составу близкий к нихрому. Анализ химического состава частиц Cr_7C_3 и Cr_{23}C_6 в сплавах с никелем показал, что они могут растворять до 6 % Ni. Исследование же карбидных частиц в сплаве с никелем после спекания показали, что в Cr_3C_2 может раствориться 0,89, а в карбиде $(\text{Cr}, \text{Ni})_7\text{C}_3$ — до 11,4 % Ni [85].

Процессы растворения карбидов в системе $\text{Fe}-\text{Cr}_3\text{C}_2-\text{Mo}_2\text{C}$ изучены в работе [87]. Взаимодействие исследовали на сплавах, содержащих 0–40 % Cr_3C_2 или 0–40 % Mo_2C и 20–98 % Fe. Композиций получали путем смешивания порошков отожженного высокочистого карбонильного железа и карбидов дисперсностью 1–4 мкм, прессования и спекания при 873–1473 К в среде остроосушенного водорода и углеродсодержащей засыпки. Легирующий элемент в микрообъемах твердого металлического раствора, окружающего тугоплавкую частицу, появлялся начиная с температур спекания 1023–1073 К, причем карбидные частицы одновременно обогащались железом. Таким образом, наблюдалась диффузия атомов легирующих элементов в железную связку, а железа в карбид.

Микроструктура композиций представляла собой гетерогенную смесь аустенита и троостита с участками чистого железа. При совместном введении в карбидосталь Cr_3C_2 и Mo_2C наблюдалось более интенсивное растворение карбидов в железной матрице. Интенсивное растворение карбидов, сопровождающееся формированием однородного твердого раствора, продолжалось вплоть до 18 % общего количества их в шихте. Таким образом, полное растворение карбидных частиц в железе соответствовало введению 8,5 % Mo, 8 % Cr и 1,7–8 % C. Растворение карбидов сопровождалось формированием γ -твердого раствора с высокой степенью однородности распределения как легирующих элементов, так и углерода.

В результате взаимодействия карбида и металлической связки, а также системы со средой спекания может происходить изменение класса сталей, используемых в качестве связки. Так, после спекания карбидостали $\text{TiC} - \text{P18} (\text{P9K5})$ в вакууме проводили анализ стальной связки и тугоплавкой составляющей (табл. 24). С увеличением содержания в сплавах карбида титана исчезал основной карбид быстрорежущих сталей $\text{Fe}_3\text{W}_3\text{C}$, изменялась легированность твердого раствора на основе $\alpha\text{-Fe}$ вследствие растворения W, Cr и V в TiC, увеличивалась растворимость титана в $\alpha\text{-Fe}$. С увеличением содержания стальной связки уменьшался параметр кристаллической решетки TiC, что свидетельствовало об изменении его состава.

Химический анализ стальной связки подтвердил данные рентгеноструктурного анализа. С увеличением содержания в карбидостали тугоплавкой фазы прослеживались следующие тенденции в изменении химического состава стальной связки: содержание W и Cr уменьша-

**Т а б л и ц а 24. Рентгеноструктурный анализ TiC и α -Fe
в карбидостали [88]**

Номер сплава	Состав сплава		Темпера- тура спе- кания, К	Параметр решеткн TiC, нм	Параметр решеткн α -Fe, нм	Фазовый сос- тав карбидно- го осадка	
	сталь	TiC					
		% (объемн.)					
1	P18	5	2,8	1553	0,4293	—	TiC + α -Fe
2		10	5,9	1563	0,4296	—	
3		20	12,1	1583	0,4308	—	
4		30	19,6	1613	—	0,2875	
5		40	27,4	1643	9,4317	0,2877	
6	P9K5	50	35,2	1658	0,4320	0,2876	TiC + следы α -Fe
7		5	3,18	1543	0,4305	—	TiC
8		10	6,3	1553	0,4309	—	TiC + α -Fe
9		20	13,2	1573	0,4309	—	
10		30	20,6	1593	—	0,2873	TiC + следы α -Fe
11		40	28,7	1613	0,4318	0,2872	TiC
12		50	37,7	1638	0,4319	0,2869	

лось, а содержание V и Ti увеличивалось, причем содержание титана в твердом растворе α -Fe при 50 % тугоплавкой фазы достигало 11,5–11,8 %.

Химическим анализом подтверждено также, что на растворимость TiC в высоколегированных стальных связках оказывает существенное влияние содержание в карбиде связанного углерода. Чем ниже его содержание в карбиде, тем он менее устойчив, тем выше его растворимость в стальной связке. Растворимость титана в стали способствовала обезуглероживанию металлической фазы в процессе спекания и стабилизации α -феррита.

Вследствие интенсивного растворения титана в α -Fe сплав не закаливается, как обычные карбидостали с высокоуглеродистым TiC, поскольку образующийся безуглеродистый мартенсит не обладает высокой твердостью. Таким образом, для предотвращения потерь индивидуальных свойств быстрорежущих сталей в стальной связке необходимо применять для изготовления карбидостали сложные карбиды, которые могут нейтрализовать взаимодействие тугоплавкой и металлической фаз в период спекания или создавать на карбидных зернах специальные покрытия, предохраняющие частицы тугоплавкой фазы от взаимодействия со стальным расплавом.

Насыщение поверхности зерен карбида титана легирующими элементами в результате диффузионного взаимодействия с ними сталь-

ной связи вызывает образование так называемой "кольцевой структуры". Кольцевая структура в карбидостали была обнаружена впервые Ю.И. Роговым [89], который предположил, что эта структура, представляющая собой твердый раствор легирующих элементов стали в карбиде титана, может появляться только при высоких температурах (выше 1770 К) и что толщина колец вокруг зерен TiC не зависит от исходного размера зерен карбида.

Позднее было показано [81], что кольцевая структура образуется в процессе жидкофазного спекания при значительно более низких температурах, чем 1770 К, а толщина колец зависит от флуктуаций состава стали. В карбидостали TiC – 30 % P18 кольцевая структура обнаруживалась после спекания при 1558 К.

Металлографическим и электронно-микроскопическим анализами установлено, что при жидкофазном спекании карбидостали со связками из быстрорежущих сталей образуются кольцевые структуры двух видов, различающиеся по составу, структуре и происхождению. Структура первого вида образуется в результате коалесценции мелких зерен TiC, расположенных по границам зерен стали. Она состоит в основном из мелких зерен TiC, а внутри кольца располагаются зерна аустенита или феррита с мелкими включениями карбидов стали. Микротвердость аустенита внутри кольца составляет 2500–3200 МПа. Коалесценции зерен TiC способствуют диффузии атомов W, Cr, V, C, растворяющихся в TiC, поэтому для образования подобных форм TiC благоприятны участки с повышенным содержанием карбидов стали. С увеличением времени выдержки при спекании или с повышением температуры кольцо исчезает вследствие гомогенизации или собирательной рекристаллизации либо образуются новые бездефектные зерна твердых растворов путем перекристаллизации



Рис. 26. Микроструктура карбидостали TiC–P18. $\times 1500$

через так называемые "мостики". На рис. 26 показано, как растворяется кольцо вокруг зерна неустойчивого карбида титана и рядом образуется новое зерно твердого раствора на основе TiC с четким контуром границ.

Второй вид зерен TiC с кольцевой структурой образуется по общеизвестному механизму диффузионного растворения легирующих элементов стали (вольфрама, хрома, ванадия) в карбиде титана (рис. 27). Электронно-микроскопический анализ показал, что зерна TiC с кольцевой структурой весьма гетерогенны, имеют четко выраженную границу между чистым карбидом и твердым раствором на его основе (рис. 28). В большинстве случаев кольцевая структура

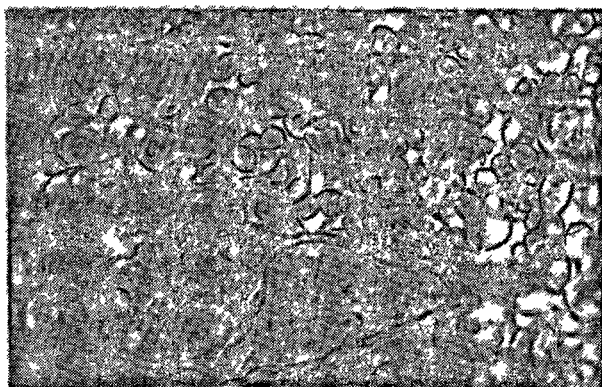


Рис. 27. Кольцевая структура карбидных зерен. X500

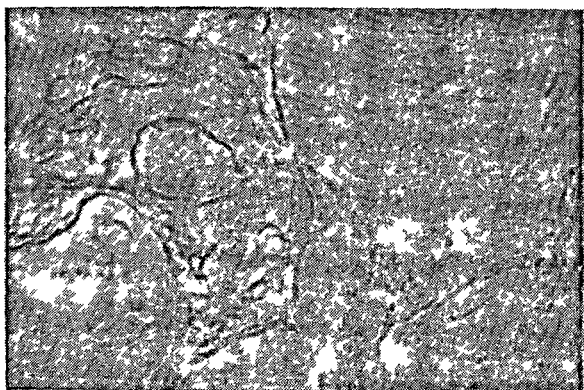


Рис. 28. Кольцевая структура карбидных зерен под электронным микроскопом. X14000

выглядит как оторочка из твердого раствора вокруг зерен TiC. Измерить микротвердость твердого раствора вокруг зерен TiC не представлялось возможным из-за высокой дисперсности.

Кольцевая структура чаще всего связана с осаждением карбидов хрома на зернах тугоплавкой фазы. Есть данные, что независимо от содержания хрома в стальной связке примерно половина его карбидизируется, образуя твердый раствор с TiC [90]. В работе [91] показано, что в сплавах с кольцевой структурой зарождающаяся в карбидных зернах трещина при развитии не доходит до границы карбид титана — связка, а движется вдоль кольца зерна по хрупкой части до наиболее тонких прослоек металлической связки, через которые переходит в другое зерно карбида. Таким образом, оболочки карбидных зерен уменьшают их твердость и повышают пластичность, а это затрудняет распространение трещины, способствует повышению пластичности карбидостали.

Из изложенного следует, что для прогнозирования структуры и свойств карбидостали после спекания и термической обработки необходимо учитывать целый ряд физико-химических факторов: химический и фракционный составы, геометрическую форму и состояние поверхности тугоплавкой фазы, состав и структуру стальной связки, возможность появления эвтектик, их температуры плавления, жидкотекучесть и миграцию жидких фаз, появляющихся на различных стадиях спекания, возможность направленного изменения вязкости расплавов, растворимость тугоплавкой фазы в стальной связке и растворимость компонентов стальной связки в тугоплавкой фазе в зависимости от температуры и времени спекания, изменение состава карбида и стальной связки после ее расплавления и перегрева и др.

3. ФОРМИРОВАНИЕ СТРУКТУРЫ КАРБИДОСТАЛИ ПРИ ЕЕ ПОЛУЧЕНИИ МЕТОДОМ ПРОПИТКИ КАРБИДНОГО КАРКАСА

Карбидостали, полученные методом пропитки карбидного каркаса стальным расплавом, как правило, обладают более высокой плотностью и ударной вязкостью, чем получаемые обычным методом прессования и спекания [84]. Это достигается за счет получения структуры с изолированными мелкими включениями карбидной фазы в стальной матрице. Значительным технологическим преимуществом процесса получения карбидосталей методом пропитки является и то обстоятельство, что при формировании карбидного каркаса используют небольшие давления для уплотнения карбидных порошков. Это дает возможность изготавливать изделия сложной формы.

Технология изготовления карбидосталей методом пропитки включает формообразование карбидного каркаса, его предварительное

спекание и последующую пропитку стальным расплавом. Условия получения тугоплавкого каркаса из карбида титана с различной пористостью исследовали неоднократно [89, 92–98].

Ю.И. Роговой применял для приготовления карбидного каркаса TiC, содержащий 17,64 % $C_{\text{связ}}$ и 1,0 % $C_{\text{своб}}$. Гранулометрический состав карбида был следующий:

Размер частиц, мкм	1–3	4–5	6–13
Содержание, %	48	34	18

К порошку карбида титана перед прессованием добавляли 2 % олеиновой кислоты. Брикет 0,025×0,020×0,006 м прессовали на холоде при давлении 0,568 МПа. Прессовки предварительно спекали при 1773 К в печи с графитовым нагревателем и водородной средой. Режим спекания был следующий: нагрев до температуры спекания 0,5 ч, выдержка 0,25 ч и охлаждение в холодильнике. Остаточная пористость брикетов после спекания составляла 30–32 % (объемн.).

По данным Генцеля и Скольника, карбидный каркас в виде цилиндра диаметром 0,010 м и высотой 0,050 м формовался при давлении 560 МПа до $h = 0,010$ м и спекался в вакуумной печи с угольной трубкой при 1673 К в течение часа при вакууме выше $0,13 \times 10^5$ Па. Этот режим обеспечивал пористость карбидного каркаса 30–35 % (объемн.).

В работе [92] определено влияние фракционного состава порошка карбида титана на стойкость карбидостали, полученной пропиткой сплавом, содержащим 70–80 % Fe; 4–6 % Cr; до 0,5 % Mo; 14–18 % W; 1,0–2,0 % V; 0,6–0,9 % C спеченного карбидного каркаса пористостью 30 %. Установлено, что наибольшую износостойкость имел материал на основе карбида титана с фракциями 3–5 мкм. В связи с этим в дальнейшем исследовали условия спекания карбидного каркаса из мелкодисперсного карбида титана в диапазоне 1473–2273 К. Микроисследование образцов с замером зерен на шлифах методом хорд по А.Г. Спектру показало, что при 1473–1773 К размер зерен TiC практически не изменяется и составляет 2–4 мкм. Начиная с 1873 К наблюдается активный рост карбидных зерен вплоть до 2273 К.

Изучение зависимости размера зерен TiC и объемной усадки брикетов от температуры спекания карбидного каркаса показало, что изменение времени спекания карбидных прессовок от 0,5 до 1 ч не оказывает существенного влияния на объемную усадку и рост зерна. Чтобы сохранить минимальный размер зерна, обеспечивающий высокую износостойкость, а также получить необходимую и достаточную прочность карбидного каркаса, С.А. Цукерман [92] рекомендует спекать карбидный каркас при 1673 К. По другим данным [93], оптимальной температурой спекания каркаса из TiC является 1673–

1823 К. С одной стороны, при этих температурах карбидные прессовки приобретают некоторую механическую прочность вследствие образования связи между отдельными зернами TiC, а с другой — эти температуры не достигают температур рекристаллизации, благодаря чему не происходит значительных изменений исходных размеров карбидных зерен. Наилучшие результаты получены при предварительном спекании карбидных прессовок ($P = 30$ МПа) в среде водорода при 973 К, а затем в вакууме при 1723 К в течение 1,5 ч. После спекания в указанных режимах были получены прочные карбидные каркасы.

В табл. 25 представлена пористость карбидных прессовок после отгонки связки, удаления наполнителя и спекания при разных температурах. Как следует из приведенных данных, спекание пористых карбидных прессовок сопровождается их усадкой, причем тем большей, чем выше исходная пористость и температура спекания. При температуре спекания 1773 К зерна TiC практически не росли, спекание образцов при 2273 К сопровождалось некоторым заглублением пористой конструкции карбидного каркаса в основном за счет коалесценции с сохранением границ между зернами. При этом возможно образование закрытых микропор при спекании. В то же время металлографический анализ прессовок после пропитки сталью не обнаружил микропор, не пропитанных металлом [98]. Из этого следует, что расплавленный металл из транспортных капилляров проникает в микропоры, по-видимому, разрушая границы между зернами TiC.

Рост зерен TiC при собирательной рекристаллизации в условиях 2273 К не получил развития. Последнее можно объяснить высоким содержанием в карбиде TiC связанного углерода и отсутствием примесей железа и никеля, натираемых при размоле карбида в стальных мельницах. Следует заметить, что температура спекания карбидного каркаса определяется также составом пропитывающего материала [93].

С.С. Кипарисов и В.К. Нарва с сотрудниками [94] исследовали

Т а б л и ц а 25. Усадка карбидных прессовок при спекании

Температура спекания, К	Расчетная пористость отливки, %	Объем пористого образца, 10^6 м^3	Объем образца после спекания, 10^6 м^3	Пористость после спекания, % (объемн.)	Объемная усадка, %
2273	60	0,9	0,70	46	22
2273	70	0,9	0,65	58	28
1773	60	0,94	0,94	60	0
1773	70	0,9	0,82	65	9

условия получения тугоплавкого карбидного каркаса из карбида титана с объемной пористостью 40–60 % (объемн.). Образцы получали путем прессования как без наполнителей, так и с наполнителями. Исходными материалами служили: промышленный порошок TiC средней зернистости с содержанием 17,96 % связанного и 0,54 % свободного углерода, а также сталь карбидного класса марки X12M, которую получали путем механического смешения порошка стали X30 с порошками железа, молибдена и ламповой сажи. В качестве наполнителя использовали углекислый аммоний, поливиниловый спирт и парафин. Для улучшения прессуемости карбида титана без наполнителей при прессовании под давлением 8, 10 и 20 МПа использовали раствор синтетического каучука в бензине. Удаление наполнителей из образцов осуществляли при нагреве до 973 К со скоростью 150 К/ч в трубчатой печи сопротивления в атмосфере водорода.

Установлено, что наибольшей пористостью после прессования и удаления наполнителя обладают образцы, полученные при применении

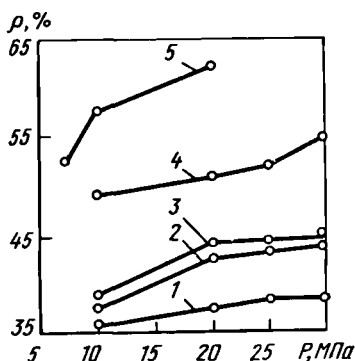


Рис. 29. Влияние давления прессования P на относительную плотность ρ образцов из TiC при добавке $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, %: 30 (1); 25 (2); 20 (3); 10 (4) и 0 (5)

в качестве наполнителя углекислого аммония, наименьшей пористостью — образцы с добавками парафина. На рис. 29 показана зависимость относительной плотности образцов от давления прессования при использовании в качестве наполнителя углекислого аммония.

После прессования и сушки пористые карбидные брикеты спекали в вакуумной печи (разрежение 0,013 Па) в течение 1 ч при 1473, 1573 и 1673 К с последующим медленным охлаждением во избежание растрескивания. Рекомендуемые режимы для прессования и спекания карбидных каркасов под пропитку представлены в табл. 26.

Зависимость размера пор от относительной пористости брикета показала, что с увеличением пористости брикета растет и средний размер пор, изменяясь от 3,5 мкм при пористости 40 % до 11 мкм

Т а б л и ц а 26. Оптимальные режимы получения карбидных каркасов

Заданный состав карбидов- доставки, % (объемн.)		Количество вводимого (NH ₄) ₂ CO ₃ , %	Удельное давление прессования, МПа	Температура спекания каркаса, К	Остаточная пористость, % (объемн.)
TiC	X12M				
40	60	30	10	1673	60
50	50	20	30	1673	50
60	40	10	25	1673	40

при пористости 60 %. При увеличении давления прессования, температуры и времени спекания карбидного каркаса общая пористость его и доля открытых пор уменьшаются. Есть также данные, что доля открытых пор в общей пористости возрастает при увеличении времени смешивания карбидного порошка с наполнителем. Оптимальные условия приготовления карбидного каркаса должны обеспечивать 100 % открытых пор.

Известны исследования возможности получения пористых образцов путем спекания свободно насыпанного порошка карбида титана после его утряски и прессования при давлениях 10–50 МПа. Карбидные каркасы, полученные по такой технологии, отличаются очень низкой прочностью, причем их пористость можно регулировать только в пределах 60,8–63,5 % (объемн.).

Условия пропитки пористых карбидных каркасов металлами и сплавами определяются смачиваемостью расплавами карбидных зерен, объемной пористостью карбидного каркаса, средним размером пор и их распределением. Для улучшения смачиваемости карбидного каркаса иногда применяют метод приготовления пористых прессовок, предложенный С.Г. Гетцлем. Он состоит в том, что к порошку карбида добавляют небольшое количество порошка металла или сплава, являющегося основой пропитывающего материала.

В работе [95] было опробовано два варианта приготовления кар-

Т а б л и ц а 27. Гранулометрический состав исходного и размолотого TiC

Размер частиц, мкм	Содержание, %		Размер частиц, мкм	Содержание, %	
	до размола	после размола		до размола	после размола
0–2,5	20,65	68,2	7,0–10,0	30,60	5,2
2,5–5,0	8,25	14,1	100–12,5	17,10	4,1
5,0–7,5	10,60	8,4	12,5–15,0	18,20	4,1

бидного каркаса: путем прессования и спекания порошка карбида титана и методом длительного смешивания, прессования и последующего спекания порошка карбида титана с добавкой карбонильного никеля (6 %). Порошки карбида и никеля смешивали в мельнице в среде этилового спирта в течение 24 ч. Гранулометрический состав исходного и размолотого карбида титана представлен в табл. 27.

После сушки и введения пластификатора (4 %-ный раствор синтетического каучука в бензине) образцы прессовали при давлении 25 МПа. Прессовки спекали в вакууме при 1673 К в течение 0,5 ч (табл. 28).

Пропитку спеченных карбидных каркасов осуществляли в вакууме контактным методом при 1723 К в течение часа. В качестве пропитывающего материала применяли сплав ЖС6К, полученный совместным восстановлением оксидов гидридным методом. Химический состав сплава, %: 0,15 С; 4,5 W, 4,2 Мо; 3,1 Ti; 5,6 Al; 11,6 Cr; 5,0 Са; 0,8 Fe; Ni — остальное.

Установлено, что степень пропитки карбидного каркаса составляла без добавки никеля в порошок карбида 94–96 % и с добавкой никеля — 99–100 %. При спекении карбидных прессовок с никелем происходило растворение свободного углерода и углерода из карбида титана в никеле. Это приводило к образованию промежуточного слоя, который прочно сцеплялся с TiC. Таким образом, при пропитке прессовок из карбида титана с добавкой никеля контакт пропитывающего расплава осуществлялся не непосредственно с TiC, а с более близким ему по физико-химическим свойствам слоем на никелевой основе. Это увеличивало смачиваемость карбидного каркаса расплавом и облегчало условия пропитки.

Несмотря на многочисленные исследования влияния исходного состава TiC на пропитку и связанную с ней смачиваемость карбидного каркаса расплавом, однозначного представления о природе процессов, протекающих при взаимодействии карбидов с металлами группы железа, не имеется. Это объясняется прежде всего разными условиями эксперимента и пренебрежением к определению содержа-

Т а б л и ц а 28. Характеристика пористости спеченных карбидных прессовок

Метод приготовления образца	Пористость, % (объемн.)		Объемная усадка, %	$\sigma_{сж}$, МПа
	общая	открытая		
Спекание TiC	35±1,0	32,1±1,5	6,25±0,25	103±30
Спекание смеси TiC + 6 % Ni	30±1,0	29,4±1,5	10,12±0,25	225±30

ния кислорода и азота в карбиде. Так, есть данные [93], что пропитка карбидных прессовок кобальтом и сталью возможна только при наличии на поверхности карбидных частиц оксидных пленок. При пропитке осуществляется восстановление оксидов титана окисью углерода, а восстановленный титан растворяется в пропитывающем расплаве. Эти процессы резко повышают смачиваемость расплавом карбидного каркаса и улучшают условия пропитки.

В то же время есть данные, что кислород, содержащийся в карбиде титана, сильно ухудшает пропитку и поэтому следует обращать большое внимание на чистоту контактирующих поверхностей, предотвращая их окисление.

Г.А. Меерсон показал, что карбидные прессовки из TiC , содержащего 1,0 % кислорода, кобальтом пропитываются полностью, прессовки, содержащие 2,1 % и 3,05 % кислорода, — частично, а с увеличением содержания кислорода до 3,25 % они не пропитываются совсем. Э.А. Викторов [96] подробно исследовал влияние оксидных пленок на процесс пропитки прессовок из карбида титана. Образцы окисляли на воздухе при 653 ± 10 К в течение 0,5–2 ч. Пропитку осуществляли путем наложения пластинок стали 5ХНМ, равных по объему порам карбидного каркаса, в вакууме 0,013 Па и 1723–1653 К с выдержкой 0,5 ч и последующим медленным охлаждением.

Степень окисленности карбидных прессовок определяли по привесу образцов. Было установлено, что при привесах $8,5 \cdot 10^{-6}$ кг/м² и более карбидные прессовки расплавом 5ХНМ не пропитываются совсем. В интервале привесов $8,5 \cdot 10^{-6}$ – $4,9 \cdot 10^{-6}$ кг/м² образцы пропитываются полностью, а их кажущаяся плотность, определенная методом гидростатического взвешивания, приближается к расчетной и составляет $6,68 \cdot 10^3$ кг/м³. Карбидные прессовки, окисленные до привеса $4,9 \cdot 10^{-6}$ кг/м², вновь не пропитываются, хотя и покрываются тонкой пленкой расплавленной стали.

В работе [84] приводятся данные о влиянии оксидных пленок на пропитку пористых прессовок из карбида титана расплавами сталей марок У8А; 40Х; Х12Ф и Р18. Пропитку проводили в вакуумной печи с графитовым нагревателем. Прессовки из карбида титана (19,3 % $\text{C}_{\text{общ}}$; 79,8 % Ti) имели следующие характеристики: удельная поверхность $0,39 \cdot 10^3$ м²/кг; пористость 63,5 %; привес после окисления $0,01 \cdot 10^3$ – $0,05 \cdot 10^3$ кг/м². Для изучения процесса восстановления оксидных пленок на поверхности карбидных зерен углеродом пропитывающего расплава был применен метод вакуумной экстракции. Количество оксида углерода, выделяющегося при расплавлении стали в обычных условиях, было в два раза больше количества оксида углерода, выделяющегося из этой же стали в период пропитки карбидной прессовки. Этот факт подтверждает гипотезу о том, что процесс восстановления оксидных пленок на карбидных

зернах идет через газовую фазу (CO), появляющуюся при расплавлении стали в условиях вакуума.

Режимы пропитки пористых карбидных прессовок металлическими расплавами необходимо в каждом отдельном случае устанавливать опытным путем. Температура пропитки должна обеспечивать достаточно хорошую жидкотекучесть пропитывающего расплава, чтобы он мог заполнить все поры карбидной прессовки. В то же время значительный перегрев расплава выше температуры ликвидуса может привести к очень быстрому растворению в нем карбидных зерен, разрушению карбидного каркаса, искажению формы и незакономерному изменению размеров как карбидной прессовки, так и готового изделия.

Время выдержки карбидного каркаса при температуре пропитки должно обеспечивать заполнение расплавом всех капилляров карбид-

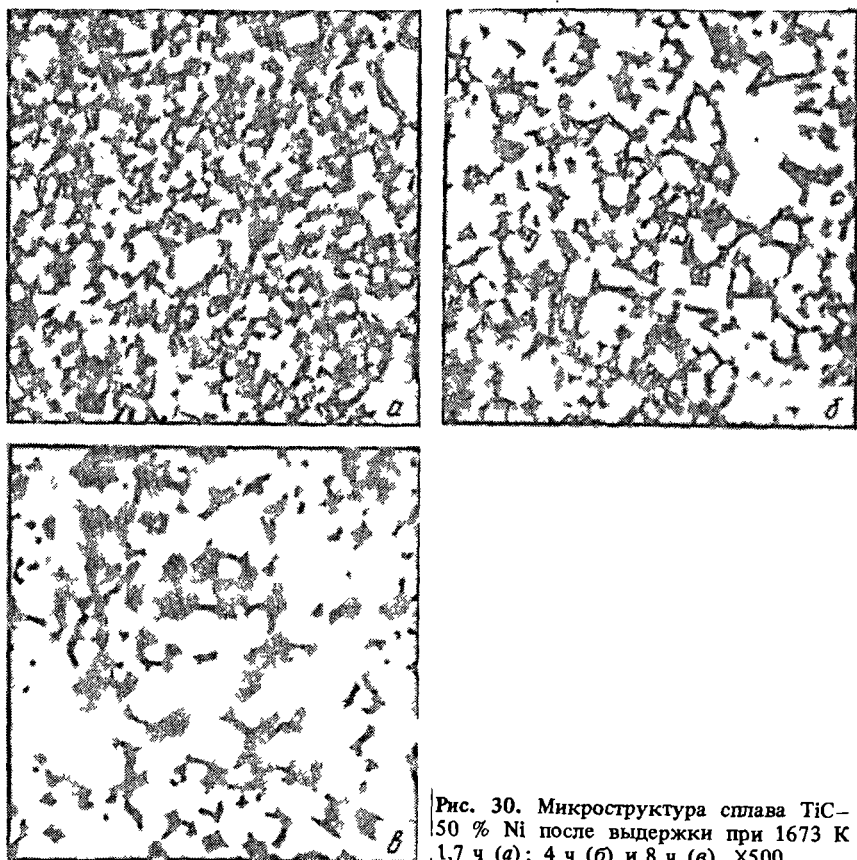


Рис. 30. Микроструктура сплава TiC-50 % Ni после выдержки при 1673 К 1,7 ч (а); 4 ч (б) и 8 ч (в). X500

ной прессовки. Однако длительные выдержки прессовок с жидкой фазой также могут привести к разрушению карбидного каркаса. Кроме того, как уже было замечено, расплав перемещается по капиллярам в направлении меньших сжимающих давлений, т.е. не только внутрь карбидного каркаса, но и на его поверхность. Длительные выдержки жидкой фазы могут привести также к ее миграции и растеканию расплава по твердой поверхности прессовки.

В работе [97] исследована миграция жидкой фазы при высокотемпературном взаимодействии никеля с карбидным каркасом. Порошки карбида титана ($\text{TiC}_{0,91}-\text{O}_{0,07}$) и никеля (30, 40 и 50) перемешивали в шаровой мельнице в течение 48 ч. Из полученной шихты прессовали таблетки площадью $20 \cdot 10^{-6} \times 20 \cdot 10^{-6} \text{ м}^2$, высотой 0,003–0,005 м при давлении 45 МПа с применением пластификатора — раствора каучука в бензине в количестве 5 %. Прессованные таблетки высушивали в вакуумном шкафу при давлении 13 Па и температуре 453 К в течение 3 ч.

Характер процессов, протекающих в системе при температурах устойчивого существования жидкой фазы, изучали путем выдержки таблеток в вакуумной печи (0,013 Па) при 1673 К в течение 0,25–50 ч и последующего металлографического исследования. После длительных выдержек распределение металлической связки внутри образцов было равномерным, однако количество связки уменьшалось с увеличением времени выдержки (рис. 30). Кроме того, связка приобрела эвтектическое строение, выявляющееся после травления ниталем и слабым раствором хлорного железа. Эвтектика состояла из никелевого твердого раствора и мелкодисперсного карбида титана, выделившегося при охлаждении и кристаллизации из жидкой фазы.



Рис. 31. Миграция металлической связки в сплаве Ti – 50 % Ni после 50 ч выдержки при 1673 К. $\times 1200$

При больших выдержках почти вся связка (95 %) мигрировала к поверхности образца по его периметру. Связка на поверхности образца распределялась в виде широкой сетки между зернами карбида титана (рис. 31).

На опасность поглощения дополнительных количеств расплавленного металла в системе $TiC-Ni$, $TiC-Fe$ и $TiC-Fe-Ni$ указывается в работах [75, 99], авторы которых изучали кинетику насыщения спеченных сплавов на основе карбида титана избыточным количеством металлической связки. Спеченные образцы размерами $0,005 \times 0,002 \times 0,04$ м укладывали попарно в засыпку из прокаленного корракса. Между предварительно зачищенными контактирующими сторонами образцов прокладывали прессовку из пропитывающего металла. Всю садку помещали в вакуумную печь, нагревали до необходимой температуры и выдерживали 300–900 с.

Как уже отмечалось, спеченный материал типа карбидостали представляет собой грубодисперсную структурированную систему, которая при температуре существования в ней жидкой фазы в ряде случаев способна поглощать дополнительные количества металла [72–74]. При этом объем образца увеличивается (размеры детали изменяются), что свидетельствует о перестройке каркаса тугоплавкой фазы. При миграции жидкой фазы в полностью заполненную металлическим расплавом карбидную прессовку происходят диффузия металла по границам зерен твердой фазы, их разъедание и перекристаллизация через расплав, рост полостей карбидного каркаса. По каналам межзеренного пространства осуществляется ламинарное течение жидкости, заполняющей образующиеся полости. Внешним признаком этих процессов является увеличение линейных размеров образца, причем их интенсивность и степень протекания определяются температурой и длительностью контакта образца с расплавом. Даже небольшая передержка образцов после окончания заполнения расплавом всех капилляров карбидной прессовки может привести к поглощению лишнего объема металлической связки и изменению размеров получаемых изделий.

Карбидные каркасы, спеченные при более высоких температурах, впитывают дополнительные порции жидкой фазы менее активно, что обусловлено уменьшением диаметра пор прессовок и ухудшением условий растворения карбидных зерен в жидкой фазе. Высокие температуры спекания карбидных прессовок приводят также к росту зерна, что уменьшает давление впитывающей жидкости при последующей пропитке и способствует более выгодному стереометрическому расположению зерен тугоплавкой фазы, что также снижает степень их разъедания.

В работе [94] показана методика определения оптимального режима пропитки прессовок из карбида титана сталью X12M. Прежде

всего была установлена температура плавления отожженных образцов, спрессованных и спеченных из порошка указанной стали. Она оказалась равной 1673 К. Затем были определены краевые углы смачивания жидкой сталью карбидной подложки в вакууме (0,013 Па). Они изменялись от 35° при 1673 К до 70° при 1873 К. Пропитку осуществляли в вакуумной печи при указанном выше разрежении контактным методом. Образцы накладывали на пористые карбидные прессовки и подогревали по заданному режиму до необходимой температуры. Количество связки в каждом отдельном случае соответствовало объемной пористости спеченной карбидной прессовки. Отработка режима пропитки заключалась в установлении оптимальной температуры, скорости нагрева и охлаждения, остаточной пористости и степени пропитки. Исходя из предварительных опытов по определению краевых углов смачивания и температуры плавления стальной связки, для пропитки были выбраны температуры 1673 и 1773 К.

Экспериментами было установлено, что при 1673 К жидкотекучесть стали X12M недостаточна для полной пропитки и протекает она недопустимо медленно. Пропитка при 1773 К с медленным нагревом (600 К/ч) обеспечивает заполнение всех пор прессовки в течение 1 ч. При быстром нагреве сталь частично стекает с пористого каркаса, не успевая пропитать его. Пропитанные по оптимальному режиму образцы сохраняли свою форму, не имели вздутий и наплывов, степень пропитки составляла 100 % без остаточной пористости.

Условия пропитки спеченного карбидного каркаса быстрорежущими сталями исследованы С.С. Кипарисовым и В.К. Нарвой с сокурсниками [93]. Пропитку также проводили контактным методом в вакууме при 1723–1773 К. Образцы из спрессованных порошков сталей P18 и P9K5, полученных виброразмолом стружки, помещали на пористые карбидные прессовки. Для удаления пластификатора и восстановления оксидов железа стальные прессовки отжигали в сре-

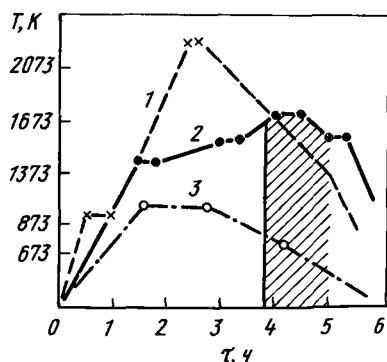


Рис. 32. Режимы термообработки (заштрихованная область — введение в печь аргона):

1 — спекание; 2 — отжиг; 3 — пропитка

де водорода. Для уменьшения испарения компонентов стали в период пропитки в вакуумную систему печи по достижении необходимой температуры вводили аргон, давление в печи повышалось с 0,13—0,013 до 66 Па. На рис. 32 приведены режимы отжига стали, спекания карбидных прессовок и пропитки.

Аналогичный режим пропитки карбидных каркасов, спеченных из порошка TiC фракционного состава 1,5—2 мкм, сталью P18 рекомендуется в работе [89]: повышение температуры до 1773 К в течение 1800 с, выдержка при этой температуре 1200 с, охлаждение с печью в течение 2400 с.

При формировании структуры карбидостали в период пропитки большое значение имеет характер взаимодействия карбидных зерен со стальным расплавом. При большой растворимости и высокой скорости растворения карбидных зерен в жидкой связке может происходить разъедание тугоплавкого каркаса в период пропитки. Чтобы предотвратить разъедание, сталь предварительно насыщают карбидом титана [98]. Применение карбида титана, по составу близкого к стехиометрическому, также понижает скорость его растворения в жидких металлах и сплавах.

В работе [95] показано, что при пропитке карбидных прессовок жидким никелем наблюдается разъедание карбидного каркаса со стороны движения расплава вследствие неравномерного растворения карбидных частиц на поверхности прессовки. При добавке в карбидную прессовку 6 % Ni ее спекаемость улучшается, каркас становится более прочным и его разъедание расплавом заметно снижается. Так, структура карбидостали без добавки никеля представляет собой разобщенные карбидные зерна, неоднородные по размеру скопления карбидных частиц (размером 5—30 мкм) сфероидальной или полиэдрической формы, неравномерно распределенные в металлической матрице.

При пропитке в таких же условиях карбидной прессовки с никелем формируется так называемая "каркасная" структура карбидных зерен (размером 5—8 мкм), окруженная тонкими прослойками пропитывающего сплава. В первом случае из-за недостаточной прочности контактных участков происходит проникновение расплавленной связки к местам контакта карбидных зерен и растворение контактных перемычек между тугоплавкими частицами, что приводит к разрушению первоначально сформированного карбидного каркаса. Во втором случае разрушения контактных перемычек не происходит, что можно объяснить значительной (в два раза большей) прочностью карбидного каркаса.

Относительно влияния степени растворения карбидных частиц на размеры зерен карбида титана в карбидостали после пропитки имеются противоречивые сведения. В исследовании [89] указывается,

что сопоставление исходных порошков карбида титана с зернистостью готовых сплавов, полученных методом пропитки спеченного карбидного каркаса сталью Р18 при 1773 К в течение 1200 и 1800 с, не показало заметного укрупнения тугоплавкой фазы в готовой карбидостали. В то же время нагрев готовой карбидостали до 1873 К и выдержка при этой температуре в течение 1200 с привели к значительному уменьшению содержания мелких карбидных зерен. Это в свою очередь вызвало снижение твердости карбидостали (с *HRA* 86 до *HRA* 83) и ее износостойкости. Указанное явление автор объясняет перекристаллизацией карбидных зерен через жидкую фазу, ссылаясь на увеличение участков металлической связи.

В работе [38] показано, что средние размеры зерен карбида титана после пропитки карбидной прессовки никелем тем меньше, чем больше карбид титана растворяется в жидкой связке. Так, растворимость карбида титана в никелевом расплаве заметно понижается с увеличением концентрации в нем хрома. Карбидные зерна после пропитки тугоплавких прессовок имеют тем меньший размер, чем меньше хрома в никелевой связке.

Авторами [100, 101] исследовано изменение фракционного состава карбидных зерен при пропитке неспеченного карбидного каркаса сталью 12Х18Н10. Для карбидных прессовок использовали порошок карбида титана (ТУ6-09-492-75) состава, %: 79,3 Ti; 18,78 $C_{\text{общ}}$, 0,36 $C_{\text{своб}}$, 1,79 O_2 . Средний размер карбидных частиц $5,2 \pm 0,1$ мкм, параметр решетки $a = 0,4328 \pm 0,001$ нм. Прессовки из карбида титана в форме призмы сечением 0,016×0,016 м и высотой 0,020 м получали двусторонним прессованием. Пропитку осуществляли контактным способом путем укладки стальных материалов на торец прессовки из карбида титана.

При пропитке карбидных прессовок пористостью $44 \pm 1,8$ % разница по глубине пропитки в поперечном сечении образцов составляла 0,001–0,0015 м. На рис. 33 показана глубина пропитанного слоя в

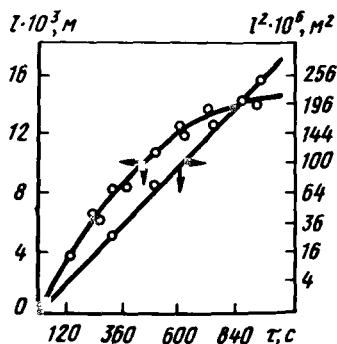


Рис. 33. Изменение глубины пропитанного слоя образца в зависимости от времени пропитки

зависимости от времени пропитки. Есть данные [102], что длина l пропитанного слоя пористого образца сравнительно большой толщины подчиняется зависимости

$$l^2 = (\sigma \cos \theta r / 2 K \eta) \tau, \quad (106)$$

где σ — поверхностное натяжение стали; θ — краевой угол смачивания; r — средний радиус капилляра; η — вязкость жидкой стали; K — константа, зависящая от поперечного сечения образца; τ — продолжительность пропитки.

Таким образом, чем больше поверхностное натяжение пропитывающего расплава и меньше его вязкость, чем больше средний радиус пор и меньше краевой угол смачивания, тем выше скорость пропитки. Принимая все перечисленные параметры при данной температуре постоянными, можно определить скорость пропитки из линейной функции $l^2 = F(\tau)$

$$l^2 = (13,08 \pm 0,03) \tau, \quad (107)$$

$$\text{откуда скорость пропитки } dl/d\tau = 6,5/l. \quad (108)$$

Таким образом, по мере проникновения металла в глубь прессовки скорость пропитки снижается. Зависимость (107) и (108) следует рассматривать как приближенные, поскольку по мере растворения TiC в жидкой стали ее вязкость должна возрастать.

Из пяти разных зон по высоте пропитанных прессовок были вырезаны образцы, микроструктуры которых показаны на рис. 34. Как видно из рисунка, по мере увеличения глубины пропитки образца количество металлической связки уменьшается, а содержание карбидной фазы увеличивается. Если в верхних зонах образца содержание карбидной фазы составляет 51–52 % (объемн.), то в самой нижней пропитанной стальной зоне оно составляет 71,2 % (объемн.), а металлической связки содержится всего 28,8 %.

Количественный анализ состояния структурных составляющих карбидостали на различных вертикальных сечениях образца (табл. 29) показал следующую закономерность: чем дальше расположена зона образца от границы первоначального контакта карбидного каркаса с жидкой сталью, тем мельче в ней карбидные зерна и стальные прослойки, тем выше ее твердость. Кроме того, размеры карбидных зерен после пропитки меньше по сравнению с исходным порошком TiC в 1,5–2,5 раза.

Как уже было отмечено, взаимодействие карбидов со стальной связкой в период пропитки оказывает решающее влияние на размер зерен карбидной фазы. Процессы растворения карбидных зерен и диффузионного роста через жидкую фазу зависят от количества жидкой фазы и продолжительности контакта карбидов с расплавом. С этой точки зрения представляет интерес проанализировать состояние

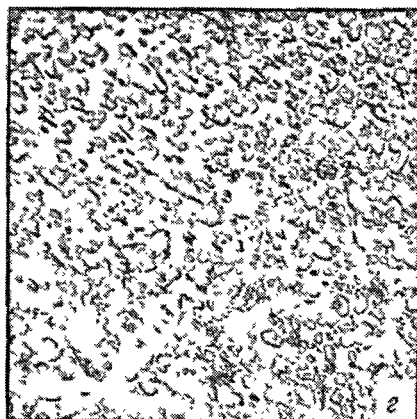
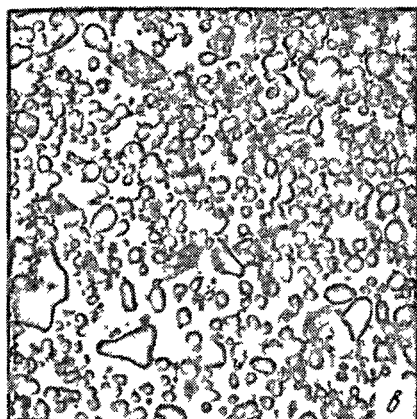
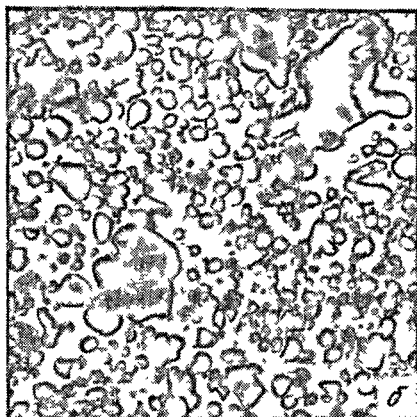
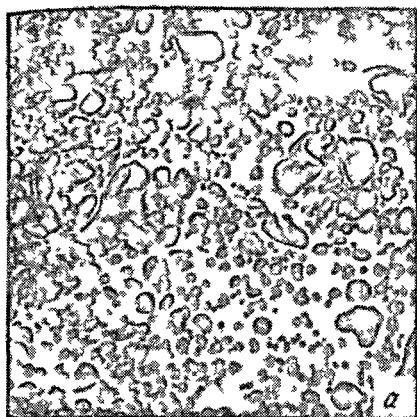


Рис. 34. Микроструктура различных зон образца, пропитанного на глубину, м: 0 (а); 0,004 (б); 0,008 (в); 0,012 (г) и 0,015 (д)

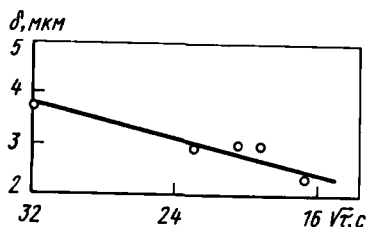
Т а б л и ц а 29. Количественный анализ структурных составляющих карбидостали TiC - 12X18Ni0T

Расстояние от зоны кон- такта TiC- сталь, 10 ³ , м	Размер карбидных зерен , мкм						Содержание, % (объемн.)			Средний размер стальной простой- ки, мкм	Порис- тость, %	Твердость, % <i>HRA</i>
	1-2	3-4	5-6	7-8	9-10	11-12	средний					
							TiC	металли- ческой связки				
0	54,8	19,4	18,3	3,2	—	4,3	3,7	51,2	48,8	2,4	1,1	80,6±0,7
4	61,1	34,4	3,8	—	0,6	—	2,9	52,3	47,7	2,8	—	—
8	54,8	39,1	12,0	—	—	—	3,1	52,8	47,2	2,8	—	—
12	62,2	22,9	8,2	16,3	2,2	—	3,0	61,9	38,1	1,9	1,2	83,0±0,4
14	81,8	19,2	—	—	—	—	2,4	71,2	28,8	1,5	—	—

карбидных зерен и металлической связки опытных образцов в зависимости от времени их контакта с жидкой фазой.

Приведенные в табл. 29 данные свидетельствуют о том, что карбидные зерна достаточно быстро растворяются в жидкой стали 12Х18Н10. По мере пропитки стальной расплав в результате растворения карбидов все больше и больше насыщается титаном и углеродом. Следовательно, чем глубже проникает расплав в карбидную прессовку, тем больше продолжительность контакта стального расплава с карбидным каркасом, тем больше сталь насыщается карбидом TiC и тем меньше она способна его растворять в дальнейшем. По этой причине в нижних слоях образца зерна тугоплавкой фазы растворяются в меньшей степени, а небольшая продолжительность существования жидкой фазы затрудняет диффузионный рост карбидных зерен. Между тем в период кристаллизации в этих зонах из металлической фазы выпадают мелкие частицы карбидов титана. Диффузионный характер роста карбидных зерен подтверждается функциональной зависимостью среднего размера карбидного зерна от продолжительности контакта

Рис. 35. Изменение размеров карбидных зерен δ в зависимости от времени контакта карбидного каркаса с расплавом



карбидного каркаса со стальным расплавом (рис. 35). Если в верхних зонах образца карбидные зерна имеют округлую форму, то в нижней зоне такая форма встречается значительно реже. Это также свидетельствует в пользу того, что в нижней зоне вероятность перекристаллизации карбидов через жидкую фазу значительно меньше.

По мере движения по капиллярам карбидной прессовки расплав переносит растворенные в нем карбиды титана из верхних зон образца в нижние. Увеличение тугоплавкой фазы в нижней части образца и уменьшение размеров карбидных зерен закономерно приводит к увеличению твердости карбидостали в нижних слоях прессовки.

Н.Н. Середа и М.С. Ковальченко с сотрудниками [103] приводят данные, из которых следует, что зерна дисперсностью менее 1–2 мкм в отличие от крупных карбидных зерен при взаимодействии с жидкой фазой способны только интенсивно расти по механизму перекристаллизации и коалесценции. С повышением температуры спекания от 1693 до 1793 К средний размер карбидных зерен возрастает с 1,8–2,2 до 4,8–10,2 мкм. Интенсивный рост карбидных зерен авто-

ры объясняют увеличением активной поверхности дисперсных фракций и повышением несовершенства их кристаллической решетки. По нашему мнению, рост карбидных зерен размерами 1–3 мкм в жидкой фазе может быть обоснован закономерностями броуновского движения.

При длительных выдержках наблюдается также рост карбидных зерен размерами более 3 мкм. Исследование образцов после изотермической выдержки при 1673 К (см. рис. 30) показало, что большие выдержки приводят к округлению острых углов и образованию конгломератов из нескольких зерен. Средние диаметры зерен карбида титана, вычисленные по данным 300–700 замеров для каждого образца, приведены в табл. 30 [97].

Т а б л и ц а 30. Изменение средних диаметров зерен карбида титана в зависимости от времени выдержки при 1673 К

Время, ч	$\bar{d}$, мкм		
	TiC + 30 % Ni	TiC + 40 % Ni	TiC + 50 % Ni
0,25	4,1	4,1	4,1
1,7	4,6	4,3	4,2
4,0	5,5	5,5	5,2
8,0	6,5	5,7	5,3
16,0	8,1	7,9	7,1
22,0	8,0	7,8	7,2
50,0	22,0	20,7	17,8

Для диффузионного массопереноса изменение средних размеров частиц TiC во времени может быть выражено уравнением [104]

$$\bar{r}^n - \bar{r}_0^n = K\tau, \quad (109)$$

где $\bar{r}$ и $\bar{r}_0$ — текущее и начальное значения среднего радиуса частицы; K — константа скорости; τ — время контакта частицы с жидкой фазой.

Радиус сферы $\bar{r}$ находят по значениям кажущегося среднего диаметра частиц $\bar{d}$, определяемого на плоском шлифе, из соотношения

$$\bar{d} = 4/3 \bar{r}. \quad (110)$$

Диффузионный массоперенос может быть представлен процессом, состоящим из трех стадий: 1) растворения карбида титана в металлической фазе; 2) диффузии титана и углерода через расплав; 3) осаждения на карбидных зернах вновь выделяющихся частиц TiC. Реакции

на поверхности зерен карбида титана, контролирующие первую и третью стадии, являются реакциями первого порядка, для которых в уравнении (109) $n = 2$. Если же процесс лимитируется диффузией атомов титана и углерода через расплав, то $n = 3$. Считается, что соотношения (109) и (110) применимы с достаточно хорошим приближением к взаимодействию карбидных зерен с жидкой фазой, даже если они часто контактируют между собой и редко бывают сферическими [105].

Математическая обработка данных, представленных в табл. 30, показала, что они описываются с одинаковой достоверностью уравнением (108) с показателем степени как 2, так и 3.

Близость значений коэффициентов корреляции кубической и квадратичной зависимостей не позволяет однозначно решить вопрос о лимитирующей стадии процесса диффузионного роста зерна карбида титана через жидкую фазу. Однако увеличение количества связки во всех экспериментах изменяло константу скорости роста карбидного зерна в сторону его уменьшения. Этот факт свидетельствует в пользу того, что лимитирующим звеном процесса является диффузия составляющих TiC через жидкую фазу, а не растворение карбидных зерен в расплаве. Последнее хорошо согласуется с ранее приведенными экспериментальными данными.

Повышение температуры взаимодействия TiC с жидкой фазой оказывает значительное влияние на рост зерен крупнее 3 мкм (табл. 31). Графическая зависимость функции

$$\lg \bar{d} = f(1/T) \quad (111)$$

позволила найти кажущуюся энергию активации процесса. Энергия активации слабо зависит от количества связки и составляет 96000–105000 Дж/моль. Полученные значения энергии активации близки к известным для системы TiC–Ni [206] и являются характерными для диффузионных процессов.

Таким образом, при пропитке карбидных прессовок металлами и сплавами конкурируют два процесса: процесс растворения карбид-

Т а б л и ц а 31. Изменение средних размеров зерен карбида

Температура, К	$\bar{d}$, мкм		
	TiC + 30 % Ni	TiC + 40 % Ni	TiC + 50 % Ni
1573	4,2	4,0	3,7
1673	5,5	5,5	5,2
1773	9,6	9,3	9,2

ных зерен в расплаве и процесс диффузионного роста карбидных зерен через жидкую фазу. Эти процессы взаимосвязаны. Чем больше расплав насыщен карбидами титана, чем ниже температура и меньше объем жидкой фазы и чем меньше время контакта тугоплавкой и жидкой фаз, тем меньше вероятность диффузионного роста карбидных зерен. Поэтому вблизи поверхности контакта карбидной прессовки с жидким сплавом условия для роста карбидного зерна лучше, а по мере удаления от этой зоны или по мере насыщения стали карбидами титана они ухудшаются. Поэтому в нижних зонах изделий из карбидосталей, полученных методом пропитки, всегда будут находиться самые мелкие карбидные зерна.

Таким образом, если продолжительность пропитки строго ограничить необходимым временем и не допускать длительного контакта расплава с карбидным каркасом, то первоначальные зерна карбида (более 3 мкм) измельчаются вследствие растворения в стальной связке. В связи с этим температуру пропитки карбидных прессовок и время выдержки следует принимать минимальными, строго соответствующими скорости пропитки карбидной прессовки данной пористости.

Формирование структуры карбидостали при пропитке зависит не только от растворения карбидных зерен в стальной связке, но и от взаимодействия легирующих элементов стали с карбидами титана. В работе [93] подробно исследовано формирование структуры карбидостали при пропитке карбидных прессовок быстрорежущими сталями.

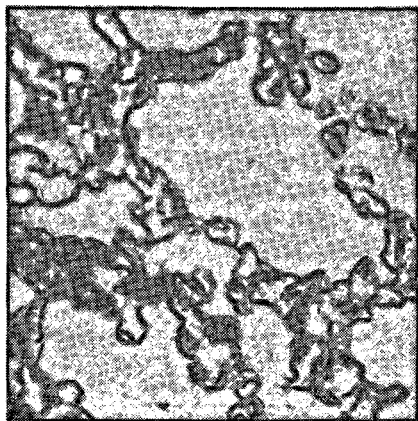


Рис. 36. Микроструктура карбидного каркаса, спеченного при 2273 К, после пропитки сталью Р18. $\times 420$



Рис. 37. Микроструктура карбидного каркаса, спеченного при 1773 К, после пропитки сталью Р18. $\times 1500$

ми P18 и P9K5. На рис. 36 и 37 представлены микроструктуры карбидосталей TiC — 42 % P18, полученных пропиткой пористых образцов, спеченных при 2273 и 1773 К. Микроструктура на рис. 36 характеризуется сохранением ажурной конструкции карбидного каркаса, спеченного при 2273 К и не разрушенного сталью при пропитке. Мелкие зерна TiC образуют практически непрерывную сетку со слабо выраженной коалесценцией зерен.

Микроструктура на рис. 37 отличается формой карбидных зерен, претерпевших перекристаллизацию через жидкую фазу. При пропитке сталью P18 произошло разрушение первичной структуры карбидного каркаса, образовались зерна сфероидальной и полиэдрической формы. Вблизи транспортных пор, по которым движется расплавленная сталь, сфероидальные зерна образовали колонии с ярко выраженной коалесценцией, что свидетельствует об относительно свободном перемешивании зерен TiC в стальном расплаве. Эти явления вызвали неравномерное распределение зерен TiC и стальной связки по объему образца, что снизило прочностные характеристики карбидостали.

Влияние температуры спекания пористых образцов не ограничивается только распределением и формой зерен TiC. Металлографический анализ показал, что несмотря на идентичность режимов пропитки сплавы с карбидным каркасом, спеченным при 2273 К, существенно отличаются по микроструктуре стальной матрицы (P18) от сплавов с карбидным каркасом, спеченным при 1773 К. Основное отличие состоит в том, что в первых сплавах после пропитки сохраняется ледебуритная эвтектика, примыкающая к зернам карбида титана, а сталь кристаллизуется практически так же, как и в обычных условиях с образованием δ -эвтектоида, аустенита и избыточных карбидов в эвтектике.

На рис. 38 представлена микроструктура контакта аустенитно-карбидной эвтектики стали с зерном карбида титана. В самом зерне TiC видны образования твердого раствора легирующих элементов стали в карбиде, окрашенные реактивом Мураками в оранжево-бурый цвет. В сплавах с карбидным каркасом, спеченным при 1773 К (см. рис. 37), ледебуритные эвтектики полностью отсутствуют. Таким образом, вследствие образования более прочной связи между TiC и расплавом обеднение стали легирующими элементами вследствие их диффузии в карбид TiC протекает в меньшей степени, чем при формировании структуры сплавов с непрочным карбидным каркасом.

При пропитке карбидных прессовок при температурах выше 1773 К образуется кольцевая структура. Пропитка сопровождается растворением мелких зерен TiC и карбидов стали P18 с последующим их осаждением на крупных зернах TiC и сохранившихся карбидов стали

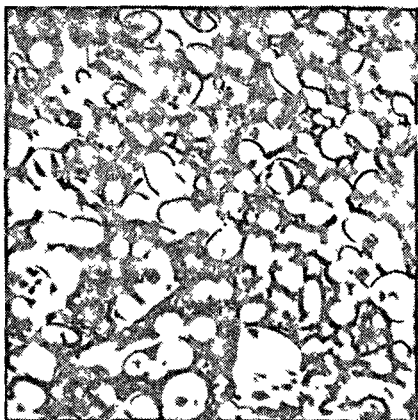
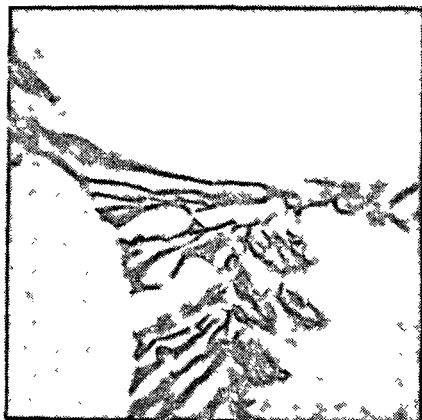


Рис. 38. Микроструктура сопряжения ледебуритной эвтектики стали P18 с зерном карбида титана. Травление реактивом Мураками. X1500

Рис. 39. Микроструктура карбидостали TiC — 50 % P9K5. Спекание карбидного каркаса при 1773 К. Травление реактивом Мураками. X1900

типа M_6C . При этом в центре одних зерен расположены нерастворенные остатки карбидов стали, а в других содержится чистый карбид титана. Кольцо во всех зернах представляет собой твердый раствор легирующих элементов стали в карбиде титана.

Пропитка карбидной прессовки, спеченной при 1773 К, сталью P9K5 сопровождается перекристаллизацией зерен TiC, одновременно с которой протекает диффузия легирующих элементов стали в растущее зерно. Поскольку диффузия ограничена временем выдержки при пропитке, недостаточном для гомогенизации твердого раствора на основе TiC, вновь образованные зерна карбида титана имеют своеобразное строение — они как бы расчленены пластинками твердого раствора легирующих элементов на основе TiC. На пластичность формы твердого раствора в зернах TiC, по-видимому, влияет присутствие в стали кобальта, повышающего термодинамическую активность углерода.

Микроструктура карбидостали TiC — P9K5 (рис. 39) весьма гетерогенна, ледебуритная эвтектика отсутствует. Стальная связка имеет структуру сорбитообразного перлита. К зернам TiC примыкают отдельные зерна карбидов стали, имеющих после травления реактивом Мураками оранжево-бурую окраску.

Образование полиэдрической формы зерен TiC (рис. 40) наряду со сфероидальной в одном и том же образце является следствием процессов, протекающих при пропитке. Возможно, что условия обра-

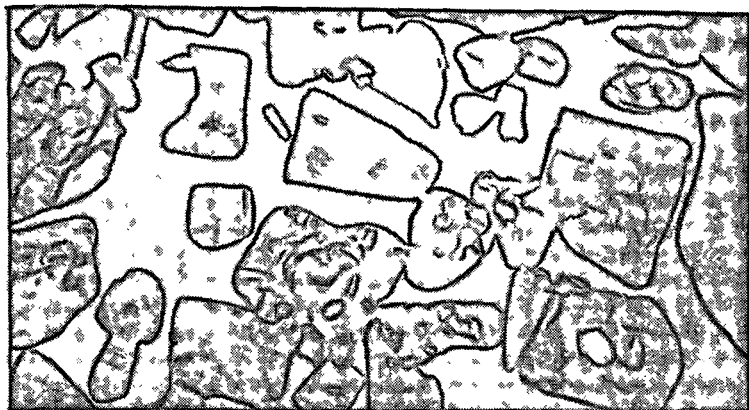


Рис. 40. Микроструктура карбидостали TiC – 50 % P18 с полиэдрической формой зерен карбида титана. Травление реактивом Мураками. $\times 1900$

зования зерен полиэдрической формы при пропитке аналогичны условиям образования крупных угловатых карбидов M_6C при высокотемпературной обработке быстрорежущей стали в присутствии жидкой фазы. После заполнения карбидного каркаса расплавленной сталью и частицами титана протекают диффузионные процессы без конвективных потоков свежих порций жидкой стали. В результате растворения мелких зерен TiC и карбидов стали в расплаве и осаждения их впоследствии на более устойчивых крупных частицах TiC последние достраивают наиболее термодинамически выгодно свои кристаллические плоскости, стремясь к минимуму поверхностной энергии.

Как видно из рис. 40, при полиэдрической форме зерен TiC их размер по диагонали равен 10–15 мкм, а в микроструктуре отсутствуют мелкие зерна карбидов. Для полиэдрических зерен характерна коалесценция через тонкие мостики между отдельными зернами, включая и остатки карбидной фазы стали, растворяющейся в зернах TiC. Необходимо заметить, что полиэдрическая форма зерен TiC является промежуточной, метастабильной, так как при последующих отжигах или нагреве карбидостали до появления жидкой фазы полиэдрическая форма превращается в сфероидальную.

Взаимодействие стальной связки с карбидным каркасом во время пропитки наблюдалось при применении других марок легированных сталей. При пропитке карбидных прессовок сталью 12X18H10 [100, 101] структура карбидостали (рис. 41) состоит в основном из разоб-
щенных зерен TiC размером 2–7 мкм сфероидальной или полиэдрической формы, достаточно равномерно распределенных в цементирующей их стальной связке. После травления выявилась неодно-

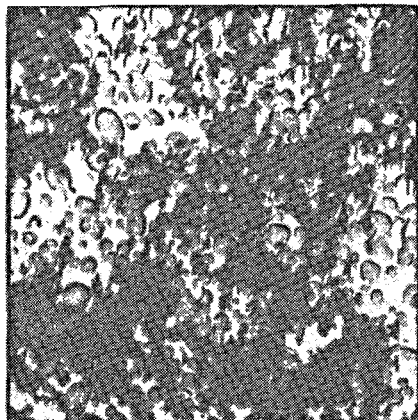
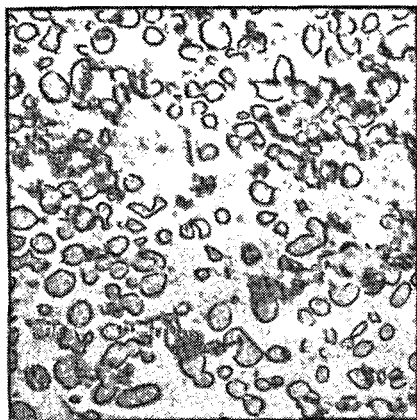


Рис. 41. Микроструктура карбидостали TiC – 45 % 12X18H10. X500

Рис. 42. Микроструктура карбидостали TiC – 45 % 12X18H10. Светлая и темная составляющие стальной связки. Травление реактивом Мураками. X500

родность структуры. На рис. 42 видно, что стальная связка состоит из двух структурных составляющих: светлой и темной. Соотношение этих составляющих изменяется от верхней части образца к нижней (табл. 32), что может свидетельствовать о разной насыщенности стальной связки карбидами титана.

Светлая структурная составляющая имеет высокую микротвердость, ее содержание увеличивается к нижней части образца. По-видимому, образование этой составляющей связано с высокой растворимостью карбида титана в стали. Присутствие высокодисперсных карбидов, о чем свидетельствует большой разброс микротвердости, дает основание предполагать, что светлая составляющая является тонкой механической смесью TiC и стали. Не исключена возможность, что здесь образовался интерметаллид Ni_3Ti . Распределение светлой составляющей по высоте образца и ее форма указывают на то, что эта фаза выпадает из жидкого расплава в первую очередь.

Вторая структурная составляющая — темная, она быстро перетравливается, имеет невысокую твердость и представляет собой, как показали металлографический и рентгеноструктурный анализы, легированный аустенит с включениями феррита. Содержание темной составляющей уменьшается сверху вниз (см. табл. 32). Тепловое травление образцов выявило в их верхней части кольцевую структуру карбидных зерен, которая была хорошо видна при увеличении 1200.

Электронно-микроскопическое исследование реплик карбидостали

**Т а б л и ц а 32. Распределение структурных составляющих
металлической связи по высоте образца ($h = 0,020$ м)**

Зона образца	Содержание, % (объемн.)				Микротвердость составляющих, МПа	
	кврбид- ной фазы	сталь- ной связки	светлой составляю- щей	темной составляю- щей	светлой	темной
Верх	—	—	20,0	39,6	15300	4800
Середина	31,7	68,4	41,0	27,3	19200	4500
Низ	32,5	63,5	42,2	21,9	22900	4700

TiC — 12X18H10 позволило зафиксировать коалесценцию мелких карбидных зерен в жидкой стальной связке в верхней зоне образца. Округлая форма зерен и картина межзеренных границ свидетельствуют об их частичном растворении в стальной связке и выделении из нее при кристаллизации.

Микрорентгеноспектральный анализ образцов карбидостали показал, что содержание титана в зернах карбида близко к стехиометрическому; других примесей в зернах карбида титана обнаружить не удалось. Однако образование кольцевой структуры и уменьшение количества хрома в стальной связке подтверждают факт образования карбидов хрома и растворения их в зернах карбида титана. Значительное увеличение содержания титана в стальной матрице и выход углерода (карбидов хрома) из твердого раствора вызывают изменение фазового состава стали и появление феррита.

Таким образом, структура, а следовательно, и свойства карбидостали, получаемой методом пропитки, является продуктом сложного взаимодействия тугоплавкой фазы со стальной связкой, поэтому трудно прогнозируема и должна тщательно изучаться в зависимости от состава карбидосталей, режимов спекания тугоплавких прессовок и их пропитки.

Г л а в а VI. ТЕРМООБРАБОТКА КАРБИДОСТАЛЕЙ

1. ОТЖИГ

Карбидостали, как легированные стали, подвергают всем видам термической обработки (отжигу, закалке и отпуску). Нагрев под термообработку обычно осуществляют в электропечах сопротивле-

ния в восстановительной или нейтральной (аргон) атмосфере. Структура карбидосталей существенно зависит от их термической обработки, которая также может вызывать диффузионное перераспределение компонентов между тугоплавкой фазой и стальной матрицей.

Способность карбидосталей к отжигу позволяет настолько снизить их твердость, что их можно подвергать механической обработке. Возможность применения той или другой механической обработки после отжига определяется соотношением карбидной и стальной составляющих. Чем больше содержание тугоплавкой фазы, тем выше твердость карбидостали и тем труднее ее обработка в отожженном состоянии. Режимы смягчающего отжига карбидостали определяются классом стали, используемой в качестве связки, и, как правило, соответствуют режимам отжига этих сталей. С.С. Кипарисов и В.К. Нарва с сотрудниками после исследования карбидосталей с различными связками рекомендовали оптимальные режимы их термической обработки [84, 107].

Как показано в работе [107], карбидостали со связками из стали X12M и сложнолегированной стали X4H2M8, содержащие 30–50 % карбида титана, для снижения твердости следует подвергать изотермическому отжигу. Отжиг проводили по следующим режимам: 1) нагрев до 1173 К, выдержка 6 ч, охлаждение с печью со скоростью 30 град/ч до 773 К с последующим охлаждением на воздухе; 2) нагрев до 1123–1143 К, выдержка 1 ч, охлаждение с печью до 973–993 К с выдержкой 6 ч при этой температуре и охлаждение с печью до 773 К с последующим охлаждением на воздухе; 3) нагрев до 1173 К, выдержка 1 ч, охлаждение с печью до 973–993 К с выдержкой 6 ч при этой температуре с последующим охлаждением в холодильнике печи, затем вторичный нагрев до 973–993 К, выдержка 6 ч и охлаждение в холодильнике печи. В холодильнике печи осуществляли неглубокое охлаждение карбидостали в жидком азоте до 263–259 К.

Режимы первых двух видов отжига были выбраны на основании литературных данных. Необходимость третьего режима была обусловлена тем, что первые два режима не обеспечивали нужного снижения твердости. Это объясняется тем, что в стальной связке сохранялся легированный аустенит, который затрудняет механическую обработку. Применение обработки холодом вызывало перевод устойчивого легированного остаточного аустенита в мартенсит, который при последующем высокотемпературном нагреве ниже A_{C_1} (980–1000 К) превращался в сорбит. Сорбит обеспечивал снижение твердости и вязкости стальной составляющей, способствовал улучшению механической обработки карбидостали.

Сравнение трех видов отжига показало, что по количеству остающегося после опытов нераспавшегося аустенита преимущественным

является отжиг с применением обработки холодом. Исследованием установлено, что в образцах, медленно охлажденных, после отжига сохраняется на 15–17 %, а в образцах, изотермически отожженных, — на 8–10 % больше остаточного аустенита, чем при отжиге с обработкой холодом. Однако последний вид отжига требует повторного нагрева, наличия холодильных установок, лишних затрат труда. Поэтому непрерывный процесс термической обработки более технологичен.

Т а б л и ц а 33. Твердость карбидосталей после спекания и отжига [84]

Содержание, %		Температура спекания, К	HRC после спекания	HRC после отжига по режимам		
TiC	сталь			1	2	3
Связка X12M						
50	50	1673	62–67	57	54	50
40	60	1623	58–60	55	49	44
30	70	1573	48–58	50	45	35
Связка X4H2M8						
50	50	1673	65–70	66	62	60
40	60	1653	60–69	62	60	52
35	65	1623	58–64	55	54	46
30	70	1573	53–62	48	48	40

Т а б л и ц а 34. Влияние углерода в стальной связке на твердость карбидосталей после отжига [64]

Содержание, %		Содержание углерода в сталь- ной связке, %	Твердость <i>HRC</i>	
TiC	сталь		после спекания	после отжига
<i>Связка X12M</i>				
50	50	0,5	57	48
50	50	0,8	60	51
50	50	1,2	63	50
30	70	0,5	42	30
30	70	0,8	45	32
30	70	1,2	50	40
<i>Связка X4H2M8</i>				
50	50	0,5	58	52
50	50	0,8	62	55
50	50	1,5	67	60
30	70	0,5	48	39
30	70	0,8	53	41
30	70	1,5	55	46

В то же время увеличение выдержки при отжиге до 15 ч обеспечивало необходимое снижение твердости карбидостали (табл. 33).

При содержании 65–70 % стальной связки можно получать после отжига достаточно низкую твердость, причем наибольшее снижение твердости достигнуто при применении обработки холодом отожженных образцов. Твердость отожженных карбидосталей позволяет подвергать их любой механической обработке. Следует иметь в виду, что содержание углерода в стальной связке оказывает большое влияние на твердость карбидосталей после отжига (табл. 34). С увеличением степени легирования стальной связки карбидообразующими элементами значительно снизить твердость карбидостали после отжига также не удастся (табл. 35).

Металлографическое исследование показало, что при отжиге происходят интенсивные процессы перекристаллизации мелких дефектных зерен в более совершенные, сфероидальные. Вследствие гомогенизации в конгломератах уменьшается количество отдельных зерен, исчезают границы между ними (рис. 43, а), зерна TiC с кольцевой структурой не гомогенизируются и границы между кольцом и сердцевинкой не исчезают (рис. 43, б). Это свидетельствует об устойчивости твердого раствора вокруг сердцевинки из чистого TiC и является дополнительным доказательством возможности кристаллизации твердого раствора $(\text{Ti, W, Cr, V, Fe})_x\text{C}_y$ из фазы на подложке, представляющей собой устойчивые зерна TiC с содержанием углерода, близким к стехиометрическому. В тех случаях, когда кольцо вокруг зерна TiC образуется вследствие диффузии легирующих элементов стали, не исключена перекристаллизация твердого раствора при отжиге. По-видимому, зерна TiC с кольцевой структурой имеют одинаково-

Т а б л и ц а 35. Влияние степени легирования стальной связки на твердость карбидосталей после отжига

Состав стальной связки	Состояние карбидостали	Микротвердость, МПа, при содержании TiC, % (объемн.)		
		63	50	34
1,1 % C; 98,9 % Fe	После изготовления	8000	4920	4334
	После отжига при 983 К	6720	4360	4220
6,5 % W; 5 % Mo; 2 % V; 0,85 % C; остальное Fe	После изготовления	6500	4600	4200
	После отжига при 1113 К	6500	4400	3310
12 % Cr; 2 % C; остальное Fe	После изготовления	7360	5610	4700
	После отжига при 1123 К	5940	5330	3940

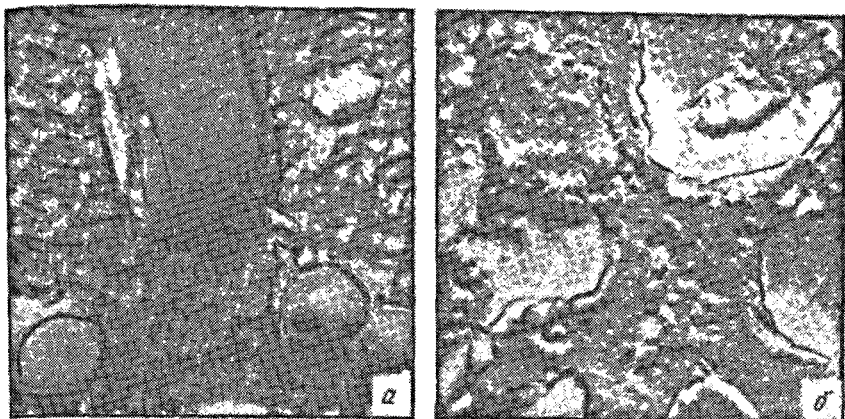


Рис. 43. Электронно-микроскопическая структура отожженной карбидостали. Травление реактивом Мураками. $\times 14000$:

а — образование сфероидальных зерен; *б* — кольцевая структура

вый химический потенциал углерода в твердом растворе и чистом TiC.

Рентгеноструктурный анализ карбидных осадков, выделенных анодным растворением из закаленных карбидосталей TiC — 50 % P18 и TiC — 50 % P9K5D2, показал сильно размытые интерференционные линии карбида титана, подтверждающие неоднородность состава карбида.

Особое место в термообработке карбидосталей занимает отжиг материалов с аустенитной стальной матрицей. Известно, что аустенит является вязкой составляющей и увеличивает износостойкость карбидостали в условиях сухого трения. Поэтому в случае необходимости механической обработки такой карбидостали желательно иметь стальную связку в виде феррита. Авторами [101] исследовано изменение структуры карбидостали TiC — (35–50)% 12X18H10T при отжиге. Микроструктуры карбидостали после изготовления и отжига мало различались. Количественный анализ структурных составляющих показал тенденцию к укрупнению карбидных зерен после отжига, что объясняется их коагуляцией (табл. 36). Соотношение между карбидной и металлической фазами после отжига практически не изменилось, однако микротвердость карбидостали значительно понизилась, что можно объяснить фазовым составом стальной связки.

По данным рентгеноструктурного анализа, до отжига параметр решетки аустенита $a = 0,3602$ нм. После отжига был зафиксирован легированный феррит с параметром решетки $a = 0,2864$ нм. Магнит-

Т а б л и ц а 36. Характеристика стальной связки карбидостали
TiC – 45 % 12X18H10T

Состояние сплава	Зона образца	Содержание, %		Средний размер, мкм		Микротвердость стальной матрицы, МПа
		TiC	стальной связки	карбидных зерен	стальной прослойки	
После пропитки	Верх	32,5	63,5	3,10	2,80	4000–5500
	Середина	31,7	68,3	2,95	2,50	4000–5500
	Низ	40,4	59,6	2,82	2,20	4000–5500
После отжига	Верх	36,6	61,2	3,28	3,05	3600–3700
	Середина	39,6	60,4	3,25	3,00	3600–3800
	Низ	38,9	61,2	2,87	2,89	3600–3800
После закалки и отпуска	Верх	37,9	63,1	3,27	2,36	6500–7500
	Середина	40,6	59,4	3,23	2,46	6500–7500
	Низ	40,4	59,6	3,46	2,41	6500–7500

ным взвешиванием образцов были подтверждены данные рентгеноструктурного анализа.

Преобразование $\gamma \rightarrow \alpha$ в стальной связке можно объяснить тем, что во время отжига часть карбидов титана и хрома выделяются из твердого раствора, унося с собой углерод. Эта закономерность косвенно подтверждается уменьшением микротвердости стальной связки после отжига. Уменьшение содержания углерода в стальной связке и, возможно, увеличение содержания титана, который может переходить в стальную связку из карбида нестехиометрического состава, приводит к сужению γ -области и расширению области α -железа. Это и является причиной превращения аустенита в феррит.

2. ЗАКАЛКА И ОТПУСК

Режимы закалки карбидосталей определяются составом стальной связки. Для карбидосталей характерно отсутствие изменений линейных размеров после закалки. При нагреве карбидостали под закалку следует избегать декарбидизации или, напротив, излишней карбидизации изделий. Чтобы это осуществить рекомендуются следующие мероприятия: обертывание закаливаемых изделий в бумагу или фольгу из нержавеющей стали; нагрев в нейтральной атмосфере, в соляных ваннах или в восстановительной среде.

Термическая обработка не должна вызывать трещинообразования изделий вследствие глубокой проковки. Для крупногабаритных изделий рекомендуется закалка в масле во избежание большого количества бейнита; для мелкогабаритных можно применять закалку циркуляцией воздуха. Особое внимание следует уделять закалке фасонных изделий. Есть данные [84], что такие изделия нецелесооб-

разно закаливать до полного превращения аустенита стальной связки в мартенсит. После нагрева их целесообразно помещать на 1800 с в соляную ванну при 783–798 К и закаливать после этого в масле.

Во время нагрева карбидостали под закалку карбид может растворяться в стальной матрице. Исследование процесса растворения карбида титана в аустените выполнено в работе [108]. Исследовали образцы карбид титана — малоуглеродистая сталь, полученные диффузионной сваркой в вакууме, причем режим сварки обеспечивал очень небольшую зону диффузии, которая практически не влияла на распределение концентрации элементов в диффузионной зоне при последующих экспериментах. Низкоуглеродистая сталь была выплавлена в вакуумной печи и содержала 0,1 % С и 1,55 % Мп. Карбид титана был получен методом горячего прессования и имел состав, близкий к стехиометрическому. Диффузию карбида титана в сталь при 1473–1573 К изучали во время выдержки 5 и 10 ч.

Экспериментально установлено, что в процессе растворения карбида титана в стали его состав не изменяется. С понижением температуры ослабляется процесс перехода титана и углерода в аустенит. Было также установлено, что концентрация титана в стали на границе с карбидом не изменяется во времени, а глубина проникновения титана в матрицу пропорциональна корню квадратному из времени выдержки. Это свидетельствует о том, что на границе карбид — сталь устанавливается равновесное значение концентраций, а процесс растворения контролируется диффузией и на нее не накладываются другие лимитирующие процессы, в частности химическая реакция на границе раздела фаз. Для температур 1523 и 1573 К значения коэффициента диффузии титана в аустените оказались равными $0,2 \cdot 10^{-13}$ и $0,4 \cdot 10^{-13}$ м²/с.

В процессе перехода титана из карбида в сталь должен происходить сдвиг межфазной границы. Однако как показали расчеты, этот сдвиг невелик, составляет всего десятые доли микрометра и слабо сказывается на распределении концентраций титана в матрице. В связи с тем, что состав TiC за время процесса диффузии не изменяется, титан и углерод должны переходить в сталь в пропорциональных количествах. Диффузия титана в аустените слабо зависит от его концентрации и не изменяется по глубине диффузионной зоны.

Описанные закономерности, очевидно, применимы и в случае диффузии карбида титана в легированные стали, однако скорость диффузии в этом случае может быть более высокой. Кроме того, следует иметь в виду, что на скорость диффузии значительное влияние будет оказывать химический состав аустенита. В то же время однонаправленность взаимодействия между карбидом титана и сталью, отмеченная авторами работы [108], вызывает сомнение. Л.И. Далиевой [78] по результатам металлографического и электронно-микроскопи-

ческого анализов установлено, что карбид титана не остается неизменным после нагрева под термическую обработку. После закалки в зернах TiC обнаружены линии сдвига своеобразной фрагментации и полигонизации. Природа границ между отдельными фрагментами неясна. Можно только предполагать, что при нагреве под закалку структура межкристаллитных прослоек в какой-то степени гомогенизируется (рис. 44). Весьма характерным признаком участия TiC в

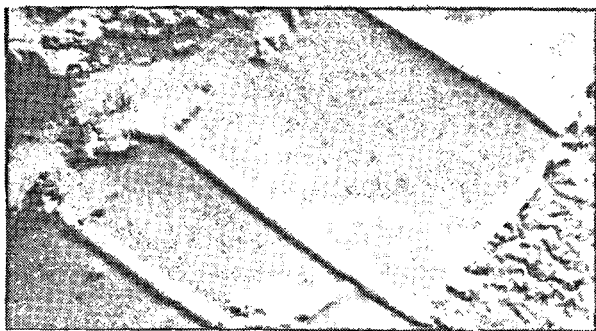


Рис. 44. Электронно-микроскопическая структура карбидоустали TiC – 50 % P18. Закалка с 1423 К в масле. Травление реактивом Мураками. $\times 14000$

термической обработке и, в частности, закалке является уменьшение количества мелких зерен TiC, которые растворяются в аустените при нагреве. Рентгеноструктурный анализ карбидных осадков, выделенных анодным растворением из закаленных карбидоусталей TiC – 50 % P18 и TiC – 50 % P9K5D2, показал сильно размытые интерференционные линии карбида титана, подтверждающие неравновесность состояния карбида.

Количественное определение фазового распада аустенита в зависимости от состава, температуры и скорости охлаждения карбидоустали Л.И. Даляева исследовала на анизометре при нагреве образцов до 1323 К и выдержке в течение 600 с. Скорость охлаждения составляла 423, 523, 673, 1073, 1473 К/ч. На рис. 45 показаны кривые распада переохлажденного аустенита в сталях P9K5 и в карбидоусталях TiC – P9K5, содержащих 5, 20, 50 % (объемн.) TiC. По температурной зависимости изменения количества α -фазы в сплавах с разным содержанием TiC можно судить о характере фазового превращения аустенита. Чем выше содержание карбида, тем интенсивнее распад аустенита, причем температурный интервал превращения аустенита в перлит смещается в область более высоких температур. Наклон

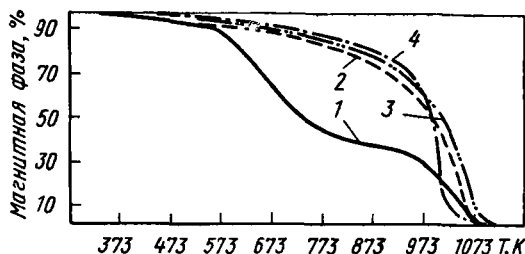


Рис. 45. Анизометрические кривые распада аустенита в стали P9K5 и карбидосталих TiC – P9K5. Скорость охлаждения 400 К/ч;
1 – P9K5; 2 – 5 TiC – P9K5; 3 – 20 TiC – P9K5; 4 – 50 TiC – P9K5

кривых на всех графиках свидетельствует об увеличении устойчивости аустенита с уменьшением содержания TiC в карбидостали.

Превращения аустенита в стали P9K5 и в карбидосталих при больших скоростях охлаждения (с 2333 до 123873 К/ч) исследовали на dilatометре "Jormastor-F"; эти скорости соответствовали охлаждению образцов на воздухе и в воде. Дилатометрическим анализом установлено, что мартенситное превращение в стали P9K5 и в сплаве TiC – 95 % P9K5 начинается с 513 К при скорости охлаждения 10573 К/ч и с увеличением скорости до 20873 К/ч температура начала мартенситного превращения снижается до 448 К/ч. В сплавах TiC – 80 % P9K5 и TiC – 50 % P9K5 при скорости охлаждения 10573 К/ч мартенситное превращение не было зафиксировано совсем и только при скорости охлаждения 2073 К/ч обнаружено образование мартенсита начиная с температур 493–523 К. При больших скоростях охлаждения с 1323 К полностью подавляется мартенситное превращение, поэтому закалку сплавов следует проводить не в воде, а в масле. Это удобно, поскольку предотвращает возможность трещинообразования.

Электронно-микроскопическое исследование подтвердило, что в сплавах после закалки наблюдаются области с различной структурой мартенсита. Мартенсит, удаленный от зерен TiC, травится более интенсивно (рис. 46, а) и имеет более высокую микротвердость ($H_{\mu} = 9600\text{--}8200$ МПа). Мартенсит, прилегающий к узлам TiC или образовавшийся внутри кольцевых структур, травится слабее и представляет собой кубический безуглеродистый мартенсит (рис. 46, б). Микротвердость такого мартенсита не превышает 2400–2280 МПа. Несмотря на игольчатое строение мартенсита карбидостали с обезуглероженной сталью – связкой P9K5 при содержании 40–50 % (объемн.) TiC не упрочнялись при закалке и сохраняли твердость HRC 50–52 после многократных нагревов до 1023 К.

Температура нагрева под закалку для карбидосталей TiC – X12M,

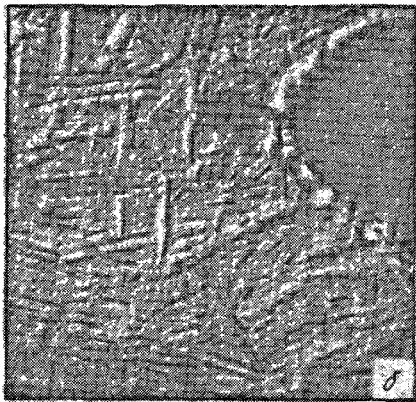
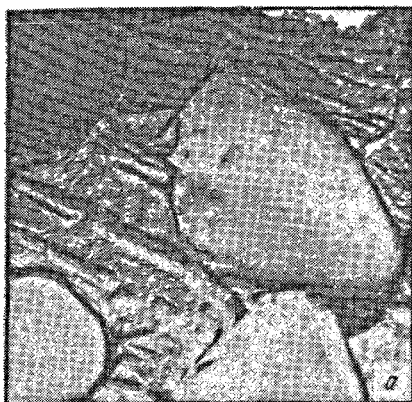


Рис. 46. Электронно-микроскопическая структура карбидостали TiC — 60 % R9K5. Закалка с 1373 К в масле. Безуглеродистый (а) и тетрагональный (б) мартенсит. X14000

TiC — X13M2 и TiC — X4H2M8 определена в работе [64]. После отжига образцы закачивали в масле с температур 1173, 1223, 1273, 1323 и 1373 К. Оптимальной температурой нагрева под закалку для материалов со связкой X12M оказалась 1223 К, со связкой X13M2—1273 К и со связкой X4H2M8 — 1323 К. Закалка с этих температур обеспечила наибольшую твердость всех указанных карбидосталей. Уменьшение ее твердости при закалке карбидостали с более низких температур можно объяснить тем, что очень мало карбидов успевает растворяться в аустените. При оптимальной температуре нагрева аустенит достаточно полно обогащается углеродом за счет растворения карбидов и его твердость повышается. При закалке с больших температур возрастает количество остаточного аустенита после закалки и твердость также падает.

Следует заметить, что чаще всего структура карбидостали после закалки отличается от отожженного состояния изменениями, характерными для стали, подвергнутой этому виду термической обработки. В табл. 37 показана зависимость твердости карбидосталей от содержания углерода в стальной связке. Как и следовало ожидать, с уменьшением тугоплавкой составляющей в карбидостали и уменьшением углерода в стальной связке твердость карбидостали снижается.

В работе [83] исследованы режимы закалки карбидостали со связкой из мартенситно-старееющей стали следующего состава, %: 40 TiC; 42 Fe; 5,0 Co; 1,5 Mo; 0,12—1,2 Ti. Нагрев под закалку составлял до 1073—1373 К. При высоких температурах закалки аустенит обогащался легирующими элементами вследствие растворения интерме-

Т а б л и ц а 37. Твердость карбидостали после спекания и термообработки

Состав, %		Твердость <i>HRC</i> после			
TiC	сталь (марка)	С в стали	спекания	заковки	отпуска
50	50 (X12M)	0,5	57	60	55
		0,8	60	63	58
		1,2	63	70	70
30	70 (X12M)	0,5	42	48	47
		0,8	45	52	50
		1,2	50	66	63
50	50 (X4H2MФ)	0,5	58	65	60
		0,8	62	68	67
		1,5	67	72	72
30	70 (X4H2M8)	0,5	48	52	51
		0,8	53	58	56
		1,5	55	66	65

таллидов и карбида титана, происходила избирательная рекристаллизация, возрастало количество остаточного аустенита и твердость стали снижалась. После закалки карбидосталь подвергали старению: нагревали на воздухе до 770 К и выдерживали при этой температуре 6 ч. Закалка и старение повышали временное сопротивление карбидостали при изгибе до 1310–1200 МПа.

Обычно для сохранения высокой твердости, достигаемой закалкой, карбидостали подвергают низкотемпературному отпуску. С увеличением температуры отпуска твердость карбидосталей снижается. Оптимальная температура отпуска карбидосталей, обеспечивающая сохранение высокой твердости, 423–523 К.

Карбидостали TiC — 12X18H10T закаляют с целью приобретения аустенитной структуры стальной матрицы, поскольку при получении таких сплавов методом пропитки матрица приобретает ферритно-аустенитную структуру [100]. Наиболее полная аустенизация и растворение карбидов в аустените наблюдались при нагреве карбидостали под закалку до 1270 К и выдержке при этой температуре 1 ч [93]. После закалки стальная матрица приобретала аустенитную структуру благодаря тому, что в твердом растворе оставалось достаточно большое количество карбидной фазы (углерода).

Исследованием установлено, что размеры карбидных зерен и стальной прослойки после закалки карбидостали TiC — 45 % X18H10T изменяются мало (табл. 38, 39). Микроструктура нетравленных образцов также мало отличалась от исходной. После травления шлифов можно наблюдать выпадение значительного количества мелкодисперс-

Т а б л и ц а 38. Размеры карбидных зерен в карбидостали
TiC – 45 % 12X18H10T

Состояние стали	Зона образца	Распределение, %, зерен TiC по размерам, мкм					Средний размер зерна
		до 2	2–3	3–4	4–5	5–7,5	
После пропитки	Верх	63,0	27,3	7,6	2,0	Нет	3,10
	Середина	71,5	25,6	2 8	1	Нет	2,95
	Низ	78,5	18,7	2,0	1	Нет	2,82
После отжига	Верх	46,9	31,2	17,4	0,7	0,34	3,28
	Середина	57,5	26,0	11,8	4,0	Нет	3,25
	Низ	72,8	22,3	3,2	0,7	0,20	2,87
После закалки	Верх	46,6	45,1	7,8	0,4	Нет	3,27
	Середина	51,2	39,7	8,4	0,7	Нет	3,23
	Низ	49,3	47,4	8,6	0,2	Нет	3,46

Т а б л и ц а 39. Характеристика стальной связи карбидостали
TiC – 45 % 12X18H10T

Состояние стали	Зона образца	Содержание, % (объемн.)		Средний размер, мкм		Протяженность контакта, м ⁻¹	Микротвердость стальной матрицы, МПа
		TiC	стальной связи	карбидных зерен	стальной прослойки		
После пропитки	Верх	32,5	63,5	3,10	2,80	30900	4000–5500
	Середина	31,7	68,3	2,95	2,50	29600	4000–5500
	Низ	40,4	59,6	2,82	2,20	31500	4000–5500
После отжига	Верх	36,6	61,2	3,88	3,05	24400	3600–3800
	Середина	39,6	60,4	3,25	3,00	26400	3600–3800
	Низ	38,9	61,2	2,87	2,89	28200	3600–3800
После закалки, отпуска	Верх	37,9	63,1	3,27	2,36	25900	6500–7500
	Середина	40,6	59,4	3,23	2,46	26800	6500–7500
	Низ	40,4	59,6	3,44	2,41	30900	6500–7500

Т а б л и ц а 40. Твердость карбидостали TiC – X18H10T

Состав, % (объемн.)			Твердость, HRA		
TiC	сталь	пропитка	отжиг	закалка	отпуск
55	45	83,7±0,8	82,4±0,8	85,28±0,16	85,02±0,18
45	55	81,71±0,72	80,7±0,7	84,28±0,5	83,82±0,38

ных карбидов. Как следует из табл. 40, твердость карбидостали после закалки незначительно повышалась. Это можно объяснить повышением микротвердости стальной связки после закалки.

В заключение необходимо отметить, что изделия из карбидосталей после термической обработки практически сохраняют свои линейные размеры. Максимальное изменение линейных размеров составляет всего 0,05 %. В отдельных случаях, когда нужна особенно большая точность, это можно учитывать при определении припусков на чистовую обработку после закалки и отпуска.

3. ХИМИКО-ТЕРМИЧЕСКАЯ ОБРАБОТКА

В литературе приводятся данные о повышении свойств карбидосталей путем их азотирования [109]. Карбидостали TiC — X6B3M, содержащие до 40 % TiC и различное количество $C_{\text{связ}}$ в карбиде титана (18,2; 19,2 %), азотировали в аммиаке при температурах 773, 1023 и 1293 К и времени выдержки от 1800 до 3600 с. Карбидостали получали путем смешения порошков карбида титана и металлических компонентов в шаровой мельнице в течение 48 ч в спирте при коэффициенте заполнения барабана 0,4–0,5 и соотношении шары : смесь = 3 : 1. Смесь прессовали с предварительным введением 6 %-ного раствора синтетического каучука в бензине (из расчета 0,001 кг каучука на 0,1 кг шихты) при давлении 200 МПа. Спрессованные образцы спекали в две стадии: предварительно в водородной среде при 973–1073 К в течение 1 ч и окончательно в вакууме при 1573–1673 К.

Процесс азотирования спеченных сплавов изучали методом математического планирования эксперимента. Варьируемыми факторами были: содержание карбида титана, дефектность его по углероду, время и температура азотирования, а параметром оптимизации служили обобщенная функция, включающая твердость азотирования слоя и прирост его за счет азотирования.

Азотирование при 773 и 1023 К осуществляли как конечную операцию, а при 1293 К — как предшествующую закалке в масле. Азотирование при 1023 К при всех содержаниях тугоплавкой составляющей в карбидостали, а также разных содержаниях связанного углерода в карбиде титана и варьируемой продолжительности азотирования вызывало снижение твердости материалов, причем для сплавов с малым содержанием TiC снижение ее было заметнее. Это свидетельствует о том, что азотированию подвергалась стальная связка, твердость которой при данной температуре уменьшалась за счет отжига II рода. Падение твердости проявлялось значительно с ростом продолжительности химико-термической обработки. Аналогичные результаты получены и после азотирования при 1293 К без дополнитель-

ной закалки. При этом разупрочнение стальной связки и, следовательно, всего материала было более существенным.

При 773 К влияние азотирования преобладало над влиянием отжига I рода, что проявлялось в повышении твердости карбидосталей всех составов (рис. 47). Последнее объясняется длительностью процесса азотирования. При статистической обработке результатов

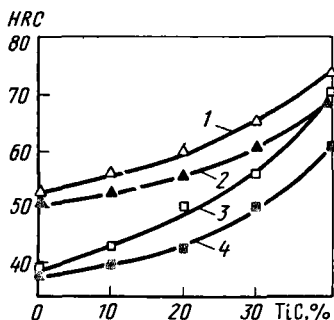


Рис. 47. Твердость сплавов после азотирования при 1293 К с закалкой: 1, 3 — до и после закалки при 19,2 % $C_{связ}$, 2, 4 — то же, при 18,2 % $C_{связ}$

азотирования было установлено. положительное влияние содержания карбида титана на комплексный показатель качества (HRC). Установлено также, что твердость после азотирования у карбидосталей с низким содержанием карбида выше, чем с высоким. Это свидетельствует о том, что азотировалась стальная связка, уплотнение которой зависит от образования как нитридов железа, так и дисперсных нитридов легирующих элементов. Более высокий прирост твердости был характерен для материалов, содержащих менее дефектный TiC , что, по-видимому, можно объяснить меньшим взаимодействием его со стальной связкой в процессе спекания и, следовательно, облегчением диффузии азота и образованием нитридов.

При азотировании карбидосталей с последующей закалкой меньший прирост твердости характерен для сплавов с более дефектным TiC , что, по-видимому, объясняется образованием более мягких карбонитридов титана, уменьшающих твердость сплавов в целом. Наибольший прирост твердости наблюдается у карбидосталей, закаленных после азотирования с 1293 К, что можно объяснить дополнительным эффектом от закалки стальной связки.

Глава VII. СВОЙСТВА И ПРИМЕНЕНИЕ КАРБИДОСТАЛЕЙ

1. МЕХАНИЧЕСКИЕ И АНТИФРИКЦИОННЫЕ СВОЙСТВА

Одним из важных свойств карбидосталей является их способность подвергаться механической обработке в отожженном состоянии. При этом не происходит изменений формы заготовок, отсутствуют поковки, коробления изделий, что позволяет обрабатывать заготовку до необходимых размеров. Отжиг не оказывает вредного влияния на структуру карбидостали, закалка после отжига возвращает карбидостали все необходимые свойства.

Механическую обработку отожженной карбидостали рекомендуется производить при пониженных скоростях резания, как это принято в отношении материалов с повышенной твердостью. В качестве материалов для обрабатывающего инструмента пригодны быстрорежущие стали и твердые сплавы марки ВК-3. В связи с высоким содержанием в карбидостали очень твердых зерен TiC при механической обработке не всегда получаются гладкие поверхности, так как отдельные карбидные зерна вдавливаются или вырываются. По этой же причине инструмент из карбидостали может иметь пониженную стойкость.

В литературе приводятся данные [84], что наилучшие результаты резания карбидосталей получаются при снятии стружки несколько большей величины, чем обычно. Все изложенное относится также к нарезке резьбы и сверлению отверстий. Сверление рекомендуется производить сверлами из твердого сплава ВК-10, причем обязательно в одном направлении, так как при обратном вращении инструмента карбиды легко выкрошиваются, в результате чего ломается режущая кромка.

Свойства карбидосталей зависят от содержания тугоплавкой фазы, состава стальной связки, дисперсности и химического состава карбидов, макро- и микроструктуры. Такие свойства карбидосталей, как плотность, коэффициент линейного расширения, прочность, электропроводность, коррозионная стойкость и некоторые другие, занимают промежуточное положение между свойствами тугоплавкой фазы и связующего сплава.

Карбидостали обладают высокой твердостью, износостойкостью и прочностью. Свойства карбидостали (y) адекватно описываются линейными функциями

$$y = F(x_1, x_2, x_3, x_4, x_5, x_6, x_7), \quad (111)$$

где x_1 — время размола, ч; x_2 — содержание углерода в засыпке (при спекании или пропитке), %; x_3 — содержание углерода в карбиде, %; x_4 — температура спекания (пропитки), К; x_5 — скорость

нагрева прессовок, К/ч; x_6 — скорость охлаждения после спекания (пропитки), К/ч; x_7 — время изотермической выдержки, ч.

По данным работы [90], за рост карбидных зерен ответственны такие технологические факторы, как температура и продолжительность спекания (пропитки).

$$d_{\text{ср}} = A - Cx_2 + \epsilon x_4 + Gx_7. \quad (112)$$

Твердость карбидостали данного состава определяется уравнением

$$HRA = A - Cx_2 + Dx_3 - \epsilon x_4 - Gx_7. \quad (113)$$

При высокотемпературном x_4 и продолжительном спекании или пропитке x_7 зерна укрупняются и растрескиваются под индентором.

Временное сопротивление при изгибе и твердость карбидостали зависят в основном от химического состава карбида x_3 , количества связки x_2 и продолжительности спекания x_7 , а ударная вязкость — главным образом от количества связки x_2 . Так, с ростом степени дефектности карбида титана по углероду твердость и прочность карбидостали TiC — X12M уменьшаются (рис. 48). Это можно объяснить насыщением карбида углеродом связки, что приводит к уменьшению тетрагональности мартенсита после закалки и появлением в структуре феррита [59].

Меняя содержание атомов углерода в карбиде титана в области гомогенности TiC_x ($x = 0,5 \div 0,98$) или относительное содержание атомов C и N в карбонитриде TiC_xN_y ($x + y = 0,8 \div 0,98$), а также легируя тугоплавкую фазу карбидообразующими элементами, можно улучшать пластические свойства карбидостали. Так, при образовании

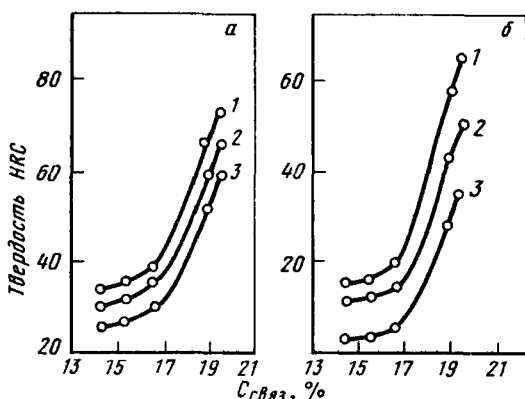


Рис. 48. Твердость карбидосталей 50 % TiC + 30 % X12M (а) и 30 % TiC + 70 % X12M (б) в зависимости от состава карбида титана:

1 — после закалки; 2 — после спекания; 3 — после отжига

кольцевой структуры после нагружения сплава трещины не доходят до границы карбид — сталь, а движутся вдоль кольца зерна по его хрупкой части до наиболее тонких прослоек металлической связи, где переходят в другое зерно. Таким образом, повышенная пластичность оболочек по сравнению с сердцевинной карбидных зерен затрудняет распространение трещины, удлиняет ее и в результате виртуальная поверхность излома увеличивается и принимает более зубчатый характер. Следует, однако, иметь в виду, что из-за малого размера зерна трещина может идти не только по зерну, но и по границам связка — карбид.

При определении прочности сцепления карбидное зерно — связка необходимо учитывать, что она зависит не только от прочности адгезионной связи составляющих фаз, но и от величины термических напряжений на границе. Различие коэффициентов термического расширения вызывает возникновение термических напряжений на межфазной границе, повышая ее энергию и уменьшая временное сопротивление при изгибе. В карбидосталах ввиду меньшего вклада компонентов в повышение общей прочности уменьшение разности коэффициентов термического напряжения является положительным фактором, снижающим энергию границы раздела фаз и поэтому увеличивающим прочность сплава в целом.

Влияние содержания углерода в связке на механические свойства термообрабатываемых карбидосталей TiC — X9C1,5 подробно исследовано Я.П. Кюбарсеппом [110]. Образцы карбидостали спекали, закаливали в масле и отпускали при 473 К. Минимальное содержание углерода в металлической связке сплавов, содержащих 30–60 % TiC, авторы объясняют применением карбида титана, содержащего 20 % $C_{\text{общ}}$, 0,71 % $C_{\text{своб}}$, и низкоуглеродистой стали. Оказалось, что в таких карбидосталах увеличение содержания углерода относительно слабо влияет на их твердость. Влияние углерода на временное сопротивление при изгибе увеличивается с уменьшением содержания тугоплавкой фазы. При содержании углерода в связке более 0,3–0,6 % временное сопротивление при изгибе снижалось.

При использовании карбида титана другого состава проявлялись совершенно иные закономерности. Так, применяя TiC, далекий от стехиометрического состава ($C_{\text{общ}} = 18,12$ %, $C_{\text{своб}} = 0,18$ %), получали сплавы с более высокими прочностными свойствами, но несколько меньшей твердостью. Таким образом, при использовании первого карбида ($C_{\text{общ}} = 20,0$ %, $C_{\text{своб}} = 0,71$ %) добавки углерода отрицательно сказывались на прочности и лишь немного повышали твердость, а при использовании второго карбида ($C_{\text{общ}} = 18,12$ %, $C_{\text{своб}} = 0,18$ %) введение углерода в широком интервале благоприятно влияло на прочностные свойства.

В то же время в работе [111] показано, что трещиностойкость

Т а б л и ц а 41. Физико-механические свойства карбидосталей

Марка карбидо- стали	Содержа- ние TiC, %	Твердость, HRC		σ_B , МПа	Ударная вязкость, 10^{-4} кДж/м ²		Удельная электро- проводность γ , 10^{-2} Ом ⁻¹ м ⁻¹	Теплопроводность, 10^{-2} Дж/(м.с.°С)	
		после отжига	после закалки	после отжига	после закалки	после отжига	после закалки	после отжига	после закалки
TiC - X12M	50	42	74	1800	3100	2200	1,15	21200	19750
TiC - X12M	40	40	70	1600	2500	2000	1,20	23000	20900
TiC - X12M	30	29	64	1400	2000	1700	1,30	25800	24000
TiC - X12M2	50	—	—	2500	3000	1000	—	—	—
TiC - X12M2	40	—	—	1900	2100	1100	—	—	—
TiC - X12M2	30	—	—	1500	1700	1300	—	—	—
TiC - X4H2M8	40	50	70	1800	3000	1800	—	20850	19400
TiC - X4H2M8	35	46	68	1600	2600	1600	—	22000	20750
TiC - X4H2M8	30	42	66	1300	2200	1400	—	24700	22600
TiC - X6B3M	20	28	58	—	2780	1300	—	—	—
TiC - X6B3M	30	34	62	—	2800	1340	—	—	—
TiC - X6B3M	40	47	66	—	2950	1400	—	—	—
TiC - X6BM2	20	34	60	—	2710	1120	—	—	—
TiC - X6BM2	30	38	64	—	2850	1150	—	—	—
TiC - X6BM2	40	55	68	—	3600	1170	—	—	—
TiC - X10HM	30	45	60	—	2130	1100	—	—	—
TiC - X10HM	40	50	64	—	1900	1060	—	—	—
TiC - X10HM	50	54	66	—	1140	1000	—	—	—
TiC - X18H15	50	—	—	2650	2800	900	—	—	—
TiC - X18H15	40	—	—	2000	2200	1100	—	—	—
TiC - X18H15	30	—	—	1700	1900	1400	—	—	—

K_{1c} композиционного материала, состоящего из жестких частиц в пластичной матрице, определяется пределом текучести материала, а также структурным параметром, равным отношению характерного размера зерна к толщине прослойки матрицы:

$$K_{1c} = \sigma_T [a + b(d/\lambda)] \sqrt{3 \pi \lambda}, \quad (114)$$

где σ_T — предел текучести материала матрицы, МПа; d — средний размер зерна карбида, мкм; λ — средняя толщина стальной прослойки, мкм; a и b — коэффициенты.

На многие механические характеристики карбидостали оказывает влияние остаточная пористость. Поры являются концентраторами напряжения, они понижают временное сопротивление при сжатии и изгибе, ударную вязкость и твердость. Авторы работы [112] исследовали механические характеристики карбидосталей TiC — X6Ф6М, содержащих 30–50 % TiC, пористостью 0,2–5 %. С ростом пористости до 5,0 % наблюдалось уменьшение твердости на HRC 4–5 и прочности на 40 %. Особенно резкое падение механических свойств карбидостали наблюдалось при незначительной пористости (до 1 %). Это объясняется большим влиянием пор как концентраторов напряжений и экспоненциальным характером зависимости механических характеристик карбидостали от пористости.

Физико-механические свойства карбидосталей различных химических составов даны в табл. 41. Значения коэффициентов линейного расширения карбидосталей TiC — X4H2M8 находятся в пределах значений, полученных для карбида титана и стальных связок после отжига, изменяясь в зависимости от соотношения между ними.

Абразивный износ карбидосталей существенно зависит от размера зерен карбидной фазы и состава стальной связки. С уменьшением размеров зерен карбида титана стойкость карбидостали при абразивном износе повышается [92]. По другим данным [58], абразивный износ карбидосталей определяется в основном прочностью стальной связки, а не тугоплавкой фазы, зерна которой выкрошиваются после разрушения связующей. Поэтому в качестве связки для карбидосталей более выгодно применять аустенитные стали как более вязкие.

С.С. Кипарисов и В.К. Нарва исследовали антифрикционные свойства карбидосталей (табл. 42). Испытания проводили на лабораторной машине трения МТ-1 по принципу торцового трения [113]. Образцы испытывали без смазки в обычных условиях (293 К) и в жидком азоте по контртелам, которые были изготовлены из карбидостали состава TiC — 50 % X12M (HRC 72). За критерий оценки была принята интенсивность износа. Путь трения составил пробег образца за 1 ч и для каждой применяемой скорости скольжения (1,1; 1,5; 2,5 м/с) был соответственно равен 4,1; 5,6; 9,1 км. Коэффициент

Т а б л и ц а 42. Антифрикционные свойства карбидосталей при трении без смазки

Состав, %	Температура спекания при выдержке 2 ч, К	Скорость скольжения, м/с	Удельное давление, МПа	Интенсивность износа I , мк/км, и коэффициент трения f					
				при комнатной температуре			в жидком азоте		
				сталь	38ХМЮА	карбидосталь ТiС - 50 % Х12М	карбидосталь ТiС - 50 % Х12М	карбидосталь ТiС - 50 % Х12М	карбидосталь ТiС - 50 % Х12М
				I	f	I	f	I	f
50	50 Х12М	1673	1,0	—	0,14	—	0,12	—	—
			2,0	0,24	0,135	0,24	0,12	—	—
			2,5	0,48	0,12	0,24	0,11	—	—
			3,0	0,72	0,12	0,19	0,10	—	—
			1,5	0,19	0,14	0,27	0,09	—	—
	60 Х12М	1623	2,0	0,38	0,13	0,27	0,09	—	—
			2,5	0,76	0,13	—	—	—	—
			3,0	0,81	0,12	—	—	—	—
			1,0	0,33	0,12	—	—	—	—
			2,0	0,44	0,12	—	—	—	—
40	60 Х12М	1623	2,5	0,77	0,10	—	—	—	—
			3,0	0,88	0,09	—	—	—	—
			2,0	0,48	0,14	0,48	0,12	0,24—0,48	0,09
			2,5	0,72	0,13	0,48	0,11	—	0,08
			3,0	0,97	0,125	0,61	0,11	—	0,07
30	70 Х12М	1573	2,0	0,72	0,15	0,48	0,13	—	0,10
			2,5	0,85	0,14	0,48	0,12	—	0,08
			3,0	1,22	0,13	0,72	0,12	—	0,07
			1,1	5,00	0,45	2,93	0,35	1,95	0,25
			1,1	—	0,12	—	0,11	—	—
50	50 Х4Н2М8	1673	2,5	0,24	0,11	—	0,10	—	—

			3,0	0,48	0,10	0,24	0,09	-	-
	1,5		2,0	0,36	0,11	0,18	0,09	-	-
			2,5	0,53	0,10	0,18	0,08	-	-
	2,5		3,0	0,76	0,09	0,36	0,08	-	-
			2,0	0,44	0,10	-	-	-	-
			2,5	0,66	0,09	-	-	-	-
			3,0	0,77	0,08	-	-	-	-
40	60 X4H2M8	1653	2,0	0,30	0,12	-	-	-	-
			2,5	0,48	0,12	-	-	-	-
			3,0	0,85	0,10	-	-	-	-
35	65 X4H2M8	1623	2,0	0,48	0,13	0,24	0,11	-	0,08
			2,5	0,72	0,12	0,48	0,10	-	0,07
			3,0	0,90	0,10	0,48	0,09	-	0,06
30	70 X4H2M8	1573	2,0	0,50	0,13	0,24	0,12	0,24-0,48	0,09
			2,5	0,96	0,12	0,48	0,11	-	0,08
			3,0	1,00	0,10	0,72	0,09	-	0,07
-	100 X4H2M8		3,0	3,70	0,40	2,9	0,35	2,44	0,30

трения трущихся пар рассчитывали по измеряемой рычажным динамометром миле закручивания спиральной пружины.

Результаты испытаний (см. табл. 42) показали, что при каждой скорости скольжения увеличение удельного давления приводит к уменьшению коэффициента трения и к более интенсивному износу образцов. По мере увеличения скорости скольжения от 1,1 до 2,5 м/с коэффициент трения материалов уменьшается до 0,08–0,09, а интенсивность износа несколько увеличивается. С увеличением содержания тугоплавкой составляющей в карбидостали при любом давлении коэффициент трения и интенсивность износа уменьшаются, что подтверждает зависимость износостойкости материалов от их твердости.

При сухом трении материалов по контртелу из карбидостали TiC–50 % X12M значения коэффициентов трения и интенсивности линейного износа меньше, чем в случае применения контртела из стали 38ХМЮА. Это также можно объяснить увеличением износостойкости с ростом твердости материалов. Трение в среде жидкого азота для составов с наибольшим содержанием стальной связи (60–70 %) происходит с меньшим коэффициентом трения (0,06–0,09 вместо 0,09–0,13) и менее интенсивным линейным износом (0,24–0,48 вместо 0,24–0,72), чем при комнатной температуре при тех же условиях (скорости скольжения, удельном давлении). Наблюдаемые явления связаны, очевидно, с тем, что жидкий азот при трении твердых материалов выполняет роль смазки и способствует сохранению их твердости и прочностных свойств. Низкое значение коэффициентов трения и интенсивности износа карбидосталей в среде жидкого азота указывает на возможность и целесообразность их использования в криогенной технике.

Приведенные данные об износостойкости карбидосталей в различных условиях показывают, что при всех исследованных условиях карбидостали имеют более высокие антифрикционные свойства, чем легированные стали. Для малонагруженных высокоскоростных прецизионных узлов трения могут быть использованы карбидостали, содержащие 30–35 % TiC. Такие материалы сочетают высокую твердость и износостойкость после закалки с достаточно хорошей механической обрабатываемостью после отжига. Для прецизионных несмазываемых узлов трения, для которых допускается при эксплуатации в условиях положительных и отрицательных температур небольшой износ, могут быть рекомендованы карбидостали с высоким содержанием тугоплавкой составляющей.

Остаточная пористость в карбидосталих оказывает влияние не только на механические характеристики сплава, но и на абразивный износ. При изучении поверхности износа на растровом электронном микроскопе МЗМ-2 [112] наблюдались окисление поверхности, пластическая деформация связи и выстилание на ее поверхности кар-

бидных частиц. Рост пористости от 0,2 до 5 % вызывал значительное падение износостойкости карбидостали — в 1,5–2,0 раза. Последнее связывают с возникновением усталостных трещин на дефектах, причем постепенное смыкание трещин приводило к образованию части износа.

Исследование гидроабразивной износостойкости карбидосталей показало, что сплавы твердостью ниже твердости абразива практически не имеют преимуществ перед легированными сталями. Особенно резко это проявляется при больших углах атаки. Для увеличения износостойкости карбидосталей рекомендуется проводить азотирование их после закалки [84] в атмосфере диссоциированного аммиака при 823–973 К.

Высокая износостойкость карбидосталей, как правило, объясняется высокой твердостью этих материалов после закалки. При отпуске их твердость монотонно уменьшается, при этом кривая отпуска позволяет определить твердость, которая сохраняется при нагревании карбидостали в процессе работы. Обращает на себя внимание большая разница в твердости карбидостали и стали при высоких температурах. Так, твердость карбидостали, содержащей 50 % (объемн.) хромомолибденовой стали, при 673 К составляет HRC 64, в то время как твердость стали всего HRC 56–57. Однако следует иметь в виду, что даже при тех значениях твердости, которые соответствуют стальной связке, износостойкость карбидостали остается весьма высокой.

2. КОРРОЗИОННЫЕ СВОЙСТВА

Коррозионная стойкость, а также окислительная и жаростойкость карбидосталей зависят от избирательной способности действия реагентов и температуры на составные компоненты [58]. В тех случаях, когда устойчивость карбидов к действию агрессивных реагентов выше, чем стальной связующей, общая устойчивость карбидосталей к действию данного реагента будет возрастать при увеличении содержания тугоплавкой фазы и наоборот. Подбирая компоненты карбидосталей должным образом, можно добиться оптимального сочетания механических свойств, износостойкости и стойкости для работы в агрессивных средах.

В литературе приводятся данные о влиянии некоторых добавок никеля (15 %), кобальта (11,0 %) и хрома (3,8 %) на коррозионную стойкость карбида титана при высоких температурах [114]. Температура начала окисления карбида титана и карбида титана с металлическими добавками составляла соответственно 603 и 523 К. Максимальная скорость окисления для карбида титана наблюдалась при 760 К, в то время как для карбидостали она составляла 643 К. Окисление карбидостали происходило более интенсивно, чем чистого

карбида. Окисление TiC происходило в одну стадию и начиная с 793 К скорость окисления устанавливалась постоянной. Окисление карбидостали представляло собой двухстадийный процесс; постоянство скорости окисления наблюдалось только в интервале 723–843 К.

Авторами данной работы изучено влияние добавок к карбиду титана стали 12Х18Н10Т. Оказалось, что коррозионная стойкость карбидостали TiC – (40–50)% (объемн.) 12Х18Н10 выше коррозионной стойкости чистого карбида титана, но ниже коррозионной стойкости нержавеющей стали. Аналогичные данные приведены в работе [115].

В работе [116] изучена кинетика окисления в воздушной среде карбидостали со стальной связкой, содержащей хром и кремний, при 873–1473 К. Эти карбидостали со связкой из хромистой стали незначительно окислялись при нагревании до 873 К. Вплоть до 1173 К они обладали хорошей стойкостью к высокотемпературному окислению. В интервале 873–1173 К кинетика окисления подчинялась параболическому закону. При более высокой температуре на кинетической кривой появлялись линейные участки, которые свидетельствуют о том, что образующаяся окалина не защищает материал от окисления. Скорость окисления при этом оставалась постоянной.

Карбидостали со связкой из хромокремнистых и кремнистых сталей обладали чрезвычайно высокой стойкостью к окислению в интервале 1073–1173 К. Защитная пленка с большим трудом и лишь частично отделялась от сплава. Кинетика окисления описывалась параболической кривой.

Кристаллохимический анализ окалины изучаемых карбидосталей подтвердил изменение ее состава при температурах выше 1173 К. При 873–1173 К окалина представляла собой смесь низших оксидов титана (TiO и Ti_2O_3) с низшими оксидами железа (FeO , Fe_3O_4) и незначительным количеством гематита (Fe_2O_3), который образовывался в виде характерных красно-бурых и кроваво-красных зерен. С повышением температуры количество гематита существенно увеличивалось. Основная масса окалины, формирующейся на образцах карбидостали со связкой из хромистой стали, при 1273 К, состояла из гематита, а низших оксидов титана (черная непрозрачная фаза) было зафиксировано около 5 %. Было также установлено, что в области 1473 К карбидостали, содержащие 40 % TiC , со стальными связками, легированные хромом и хромом с добавками кремния, по своим антикоррозионным свойствам значительно превосходят чистый карбид титана.

Жаростойкость карбидосталей TiC – Х12М, TiC – Х4Н2М8 в отожженном и закаленном состояниях, а TiC – Х18Н15, закаленной при 873, 1073 и 1273 К в течение 32 ч, была исследована гравиметрическим методом [117]. При 873 и 1073 К карбидостали после закалки обладали стойкостью против окисления, большей, чем после

отжига. Это объясняется тем, что коррозионная стойкость сплавов в значительной степени зависит от содержания хрома в твердом растворе феррита или аустенита. В результате отжига, когда стальная связка приобретает трооститную структуру, а карбиды хрома выделяются из твердого раствора, коррозионная стойкость карбидостали падает.

Окалиностойкость стальной матрицы до 1073 К может быть обеспечена лишь в том случае, если в твердом растворе содержится не менее 7,5–8 % Cr. Учитывая, что при охлаждении карбидостали после спекания или пропитки из твердого раствора выделяются карбиды хрома типа $(\text{Fe}, \text{Cr})_3\text{C}_4$; $*(\text{Cr}, \text{Fe})_7\text{C}_3$, а также Cr_{23}C_6 , в стальную связку для обеспечения хорошей окалиностойкости необходимо вводить 18–19 % Cr [62].

Увеличение жаростойкости карбидостали после закалки можно объяснить наибольшим количеством хрома, остающимся после этой операции в твердом растворе. При 1273 К разницы в жаростойкости закаленных и отожженных карбидосталей не наблюдалось. Это можно объяснить тем, что независимо от предварительной обработки при этой температуре стальные связки карбидостали приобретали аустенитную структуру. Сопоставление жаростойкости сталей при всех испытываемых температурах показало наибольшую стойкость стали X18H15 по сравнению со сталями X12M и X4H2M8. Поэтому карбидостали с высокохромистой связкой (X18H15) закономерно обладают более высокой жаростойкостью.

Кинетика окисления карбидосталей TiC – X12M и TiC – X4H2M8 при 1073 К (рис. 49) подчиняется параболическому закону, причем показатель степени n в кинетическом уравнении равен двум, а при

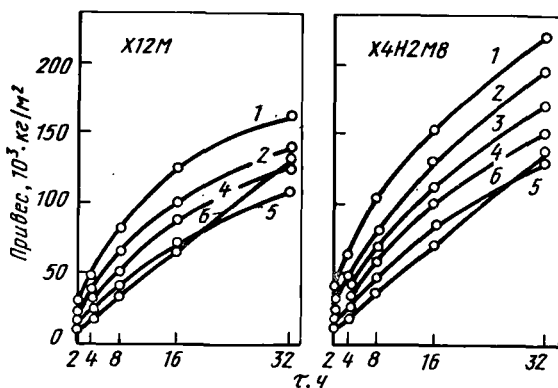


Рис. 49. Кинетика окисления стали, карбидосталей и карбида на воздухе после отжига при 1273 К:

1 – сталь; 2 – TiC – 70 % стали; 3 – TiC – 65 % стали; 4 – TiC – 60 % стали; 5 – TiC – 50 % стали; 6 – TiC

1273 К он меньше двух. Оксидная пленка на карбидостаях двух-слойна. Металлографическим анализом окалины не обнаружен слой FeO, образованию которого могло препятствовать наличие сложных оксидов. Присутствие небольшого количества вюститита в оксидной пленке было обнаружено только рентгеноструктурным анализом. Исследование распределения легирующих элементов по толщине оксидной пленки карбидостали содержащей 70 % X4H2M8, показало, что содержание легирующих элементов уменьшается от внутреннего слоя к наружному (Ni — от 1,0 до 0,2 %; Mo — от 2,5 до 2,0 %; Cr — от 2,0 до 1,8 %). Во внешних слоях пленки обнаружено наибольшее содержание оксидов железа.

Таким образом, окисление легирующих элементов и железа регулируется скоростью их диффузии через слой окалины. В то же время повышение жаростойкости карбидосталей с легированной стальной связкой объясняется тем, что внутри слоя окалины образуются достаточные количества оксидов легирующих элементов либо сложных оксидов, обеспечивающих формирование достаточно плотной пленки, хорошо сцепленной с поверхностью карбидостали.

Карбидосталь TiC — 12X18H10 с содержанием стальной связки 35, 45 и 55 % (объемн.), полученной методом пропитки неспеченного карбидного каркаса, исследовали на окалиностойкость в изотермических условиях при 1073 и 1373 К и давлении 10^5 Па при окислении в течение 8 ч. Как следует из экспериментальных данных, вплоть до 1173 К карбидосталь обладает исключительно большой стойкостью к высокотемпературному окислению ($\Delta m / S \approx 100$ кг/м²). При 1273 К коррозионная стойкость карбидостали, содержащей 45–55 % (объемн.) стальной связки, также достаточно большая и только при температуре выше 1273 К она снижается. При значительных выдержках в условиях этих температур коррозионная стойкость снижается в два раза. Окалина, образующаяся на испытуемых образцах, окисленных при 1273 К, прочно сцеплена с поверхностью карбидостали, имеет темно-серый цвет, непрозрачна. Рентгеноструктурный анализ механически отделенной окалины показал, что она состоит в основном из FeO, а также небольших количеств оксида хрома Cr₂O₃ и монооксида титана TiO. Окалина немагнитна, что свидетельствует о небольшом содержании в ней Fe₃O₄.

Независимо от состава при всех исследуемых температурах окисление карбидосталей TiC — 12X18H10 протекало по логарифмическому закону (рис. 50). Константы скорости окисления отражают количественную зависимость увеличения скорости коррозии с ростом температуры и содержания тугоплавкой фазы в карбидостали (табл. 43).

Энергии активации окисления для этих карбидосталей оказались следующими, Дж/моль:

TiC – 35 % 12X18H10.	79280
TiC – 45 % 12X18H10.	84830
TiC – 55 % 12X18H10.	109150

Значения энергии активации свидетельствуют о том, что процесс окисления контролируется диффузией.

Весьма медленные скорости окисления (логарифмическая зависимость) и химический состав окарины подтверждают выводы работы [116] о том, что после образования оксидной пленки процесс окисления карбидостали лимитируется, по-видимому, диффузией ионов железа навстречу кислороду, поступающему из воздушной среды.

Изучена коррозионная стойкость карбидосталей TiC – 30X13 в растворах кислот и щелочей [118]. В растворах азотной кислоты сталь 30X13 оказалась более стойкой, чем карбидостали (табл. 44). Скорость коррозии карбидосталей мало зависела от концентрации HNO_3 (в пределах от 10 до 60 %). С увеличением содержания тугоплавкой составляющей в карбидосталих их коррозионная стойкость несколько снижалась. Это можно объяснить неудовлетворительной стойкостью TiC в окислительных коррозионных средах, в частности в растворах азотной кислоты.

Характер коррозии сплавов в растворах азотной и серной кислот существенно различался. В 3 %-ном растворе H_2SO_4 происходило избирательное растворение металлической составляющей. Это подтверждается рентгеноструктурными исследованиями продуктов корро-

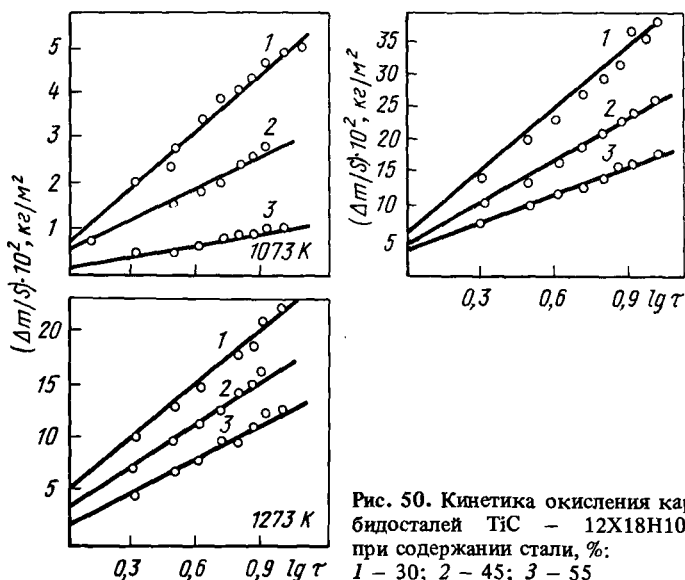


Рис. 50. Кинетика окисления карбидосталей TiC – 12X18H10T при содержании стали, %: 1 – 30; 2 – 45; 3 – 55

**Т а б л и ц а 43. Константы K скорости окисления карбидосталей
в атмосфере воздуха**

Температура, К	Значения K для карбидосталей		
	TiC – 35 % 12X18N10T	TiC – 45 % 12X18N10T	TiC – 55 % 12X18N10T
1073	4,40±0,15	2,28±0,15	0,84±0,11
1273	19,99±0,44	12,79±0,49	10,47±0,23
1373	31,67±0,2	20,05±0,25	12,71±0,11

**Т а б л и ц а 44. Скорость коррозии в различных средах карбидосталей
TiC – сталь и стали 30X13 [118] (продолжительность опыта – 20 дней)**

Материал	Скорость коррозии, 10 ³ м/год, при концентрациях HNO ₃ , %					
	10 (293 К)	10 (353 К)	20 (293 К)	60 (293 К)	20 (353 К)	3 (293 К)
35 % TiC – X19	0,26	1,41	0,303	0,25	0,117	42,5
40 % TiC – X21	0,30	1,82	0,274	0,42	0,126	41,3
50 % TiC – X25	0,45	1,91	0,500	0,66	0,100	39,3
Сталь 30X13	0,003	0,26	0,003	0	0,051	12,9

зии, снятых с поверхности образцов, которые представляли собой карбид титана. В 20 %-ном растворе едкого натра при комнатной температуре карбидосталь и сталь 30X13 не корродировали совсем. При нагреве среды до 353 К скорость коррозии обоих сплавов повышалась. Поскольку в растворах NaOH карбид имел высокую стойкость, наблюдалось избирательное растворение металлической составляющей, причем содержание TiC в поверхностных слоях образцов после коррозии увеличивалось.

Изучали кинетику коррозии карбидостали TiC – 40 % X21 в щелочи (NaOH). Для коррозии в 20 %-ном растворе NaOH характерен продолжительный (до 10–11 дней) инкубационный период, после чего скорость коррозии повышается и протекает равномерно. Благодаря этому прочность образцов практически не изменяется, несмотря на увеличение поврежденной коррозией поверхности сплава. Равномерная коррозия обеспечивает продолжительную эксплуатацию деталей в коррозионной среде без потери ими работоспособности.

3. ПРИМЕНЕНИЕ В ПРОМЫШЛЕННОСТИ

Высокая твердость, износостойкость и способность сохранять эти свойства при высоких температурах определяют возможность широкого использования карбидосталей для изготовления режущего инст-

румента, инструментов для бесстружковой обработки различных материалов и сплавов (штампов, пуансонов, волоков), для калибровки, глубокой вытяжки и чеканки, для деталей измерительных инструментов, а также для валков, роликов и втулок, подвергающихся большому износу. Карбидостали являются также перспективным материалом для кулачков, зубчатых колес, седел клапанов, деталей подшипников, механических уплотнений и других деталей, работающих в условиях сухого трения, агрессивных сред и гидроабразивного износа.

Изделия из карбидостали в отожженном и закаленном состояниях можно подвергать шлифовке с охлаждением или без него, но для этого требуются алмазные круги с открытыми и острыми зернами. Шлифованием алмазными кругами можно обеспечить чистоту поверхности, соответствующую 16-му качеству точности. Это дает возможность соединять карбидостали со сталями методами диффузионной сварки.

Перед диффузионной сваркой соединяемые материалы предварительно шлифуют; после наложения друг на друга их помещают в вакуумную печь (степень разрежения 10^3 Па). Температура диффузионной сварки должна быть на 50 К ниже температуры жидкофазного спекания карбидостали. Выдержка, обеспечивающая хорошее соединение материалов, составляет обычно 1200–1800 с. Эти условия приводят к образованию жидкой эвтектики карбид — сталь, которая обеспечивает прочное сцепление свариваемых материалов. Прочность сварного соединения зависит от содержания тугоплавкой фазы в карбидостали. Увеличение ее с 30 до 70 % (объемн.) может привести к снижению прочности сварного шва. Использование промежуточных слоев увеличивает прочность соединения.

В работе [84] приведены данные об использовании карбидосталей за рубежом. Десятикратное превышение стойкости было зафиксировано при использовании карбидостали для изготовления вкладышей для штамповки пружинной полосовой стали методом вырубки, чеканочного инструмента, штепсельных гнезд и штампов для пробивания отверстий в электроцитах. При штамповке бронзовых заклепок инструмент из карбидостали по стойкости не уступал инструменту из твердых сплавов. Обычный срок службы прессформ для прессования высокоабразивных порошков из карбидостали со связкой из хромистой высокоуглеродистой стали составлял сто тысяч циклов. Отмечается, что применение карбидосталей особенно выгодно, когда количество серийно изготавливаемых изделий слишком мало для применения обычных твердых сплавов.

Карбидостали различных составов находят все более и более широкое применение на машиностроительных предприятиях страны. На одном из заводов строительной керамики много лет применяют кер-

ны из карбидостали TiC — X6B3M. Керны обеспечивают более высокое качество изделий, обладают более высокой стойкостью, не нуждаются в приработке. В качестве радиальных уплотнений в двигателе автомобилей "Жигули" была испытана карбидосталь TiC — 70 % X6B3M. После 110 ч обкатки двигателя состояние рабочей поверхности статора было удовлетворительным. В литературе приводятся данные об испытании карбидосталей TiC — P18 и TiC — P9K5 для изготовления холодновысадочных штампов. Штампы из карбидостали показали износостойкость, в 60–90 раз превышающую стойкость этого же инструмента, сделанного из сталей У8А, У10А, ХВГ, Х12Ф.

Карбидосталь TiC — 50 % X4H2M применена в качестве пластины для футеровки ускорительных каналов центробежной мельницы, предназначенной для размолва известкового накопителя. Ресурс службы мельницы с каналами, футерованными карбидосталью, в 80 раз превышал срок службы такой же мельницы с каналами, футерованными сталью Ст3. Карбидосталь со стальной высокохромистой связкой рекомендовано использовать в условиях гидроабразивного износа для форсунок жидкого топлива [62].

В Запорожском производственном объединении "Моторостроитель" организовано производство инструмента из карбидостали TiC — P6M5K5 [119]. Исходными материалами для получения карбидостали служат распыленный порошок стали P6M5K5 производства металлургического завода "Днепроспецсталь" и карбид титана производства Института проблем материаловедения АН УССР. Технология включает следующие операции: измельчение исходных порошков; сушка смеси; прессование; предварительное спекание; окончательное спекание; термообработка.

Условия измельчения исходных порошков обеспечивают получение прессовок с однородной микроструктурой, средним размером зерен $1,45 \pm 0,048$ мкм и средним расстоянием между ними — $2,32 \pm 0,065$ мкм. Прессование проводят при давлениях 50–100 МПа до относительной плотности 45–50 %. Предварительное спекание осуществляют в среде аргона при 873–973 К, а окончательное — в вакуумной печи при 1593–1653 К в течение 0,5–1,0 ч. Спеченные заготовки охлаждают с печью до 473 К. Практика производства карбидостали показала, что для получения изделий с относительной плотностью 98–99 % необходимо тщательно соблюдать технологию на всех перечисленных операциях.

Для улучшения обрабатываемости при точении, фрезеровании и нарезании резьб заготовки отжигают по режиму: нагрев до 1113 ± 10 К, выдержка 2 ч, охлаждение до 1033 К, выдержка 8 ч, охлаждение с печью до 873 К и далее на воздухе. На период отжига заготовки упаковывают в чугунной стружке.

Нагрев под закалку осуществляют в хорошо раскисленной соляной

Т а б л и ц а 45. Физико-механические свойства сплава TiC – P6M5K5

TiC, %	Относи- тельная плотность, кг/м ³	Твердость HRC		$\sigma_{изг}$, МПа	Красностой- кость K
		после отжига	после закалки и отпуска		
25	99,8	40–45	68–70	1400–1700	923
33	99,7	48–50	69–71	800–100	953

ванне. После предварительного нагрева до 1123 К образцы закалывают с 1483–1503 К. После закалки делают трехкратный отпуск при 793–833 К. Показано, что с повышением температуры закалки твердость карбидостали непосредственно после закалки уменьшается, а после трехкратного отпуска по 1 ч увеличивается. Максимальной твердостью обладают образцы, отпущенные при более низких температурах. Указанные интервалы температур закалки и отпуска не оказывают влияния на красностойкость карбидостали (табл. 45).

В настоящее время в ПО "Моторостроитель" производят заготовки из карбидостали для материального инструмента (калибры, скобы), кондукторных втулок для сверления деталей, 35 наименований, элементов штампов. Износостойкость изделий из карбидостали в 5–20 раз выше, чем износостойкость аналогичных изделий из легированных сталей. На Московском автомобильном заводе им. Лихачева применяется разработанная С.С. Кипарисовым с сотрудниками технология изготовления инструмента из смеси на основе очищенной и раздробленной в порошок стружки стали P5M5 с добавлением 10–15 % порошка карбида титана.

В последнее время нашла применение карбидосталь TiC – 45 % 12X18H10T, получаемая методом пропитки неспеченного карбидного каркаса стружковыми отходами [100, 101]. Эксплуатационные свойства этой карбидостали проверены на роликах, подающих и поддерживающих прутки, на бесцентровых токарных станках для обработки высокоуглеродистой стали. Попытки изготовить ролики из разных легированных сталей, изготовленных с разными режимами закалки и отпуска, не привели к желаемым результатам: ролики очень быстро изнашивались. Анализ причин разрушения роликов из стали P6M5 в зависимости от условий их работы показал, что при подаче прутков в зоне контакта в результате сухого трения создаются высокие температуры, приводящие к отпуску стали и резкому снижению ее твердости и износостойкости. Стойкость роликов из карбидостали TiC – 45 % 12X18H10 оказалась в 10–20 раз больше стойкости роликов из стали P6M5.

На предприятиях железобетонных конструкций очень низкую

стойкость имеют втулки, входящие в конструкцию правильно-отрезных станков И-6022А. Станки предназначены для правки и резки на мерные длины арматурной проволоки периодического профиля. Каждый станок снабжен тремя втулками, через которые протягивают арматурную проволоку. Втулки, сделанные из легированных и инструментальных марок стали, в результате сухого трения и отпуска внутренней поверхности быстро теряли износостойкость и могли обеспечить лишь 8–30 ч непрерывной работы станка. Аналогичные втулки из карбидостали TiC — 45 % 12X18H10T позволили довести их стойкость в аналогичных условиях работы до 20–30 суток.

Весьма перспективно использование карбидосталей в качестве поверхностных слоев при упрочнении инструментальных материалов. Благодаря наличию стали в составе карбидосталей и близости температурных коэффициентов линейного расширения основы и покрытия обеспечивается их прочная связь.

В настоящее время работ по нанесению покрытий из карбидосталей мало. Н.Т. Салибаевым изучены некоторые из возможных вариантов поверхностного упрочнения стальной основы карбидосталью: напрессовка порошкового слоя с последующим спеканием, плазменное напыление, диффузионная сварка. Для упрочнения стальных изделий простой формы возможно совместное прессование порошкового изделия и износостойкого слоя и последующее спекание, а также нанесение прессованного слоя на готовое изделие с последующей совместной термообработкой, что особенно актуально для обновления изношенных поверхностей.

В качестве поверхностного износостойкого слоя использовали карбидосталь TiC — 60 % X12M. Для улучшения прочности соединения с основой в порошковую сталь 45 добавляли 1–3 % Си. При получении двухслойных материалов совместным прессованием основы и слоя порошковых смесей соответствующих составов формование осуществляли при давлениях 300–500 МПа. Напрессовку карбидостали осуществляли как без промежуточного слоя, так и с промежуточным слоем из порошков меди, никеля или кобальта. Монолитную основу перед напрессовкой на нее слоя подвергали пескоструйной обработке для улучшения сцепления слоя с основой. После спекания в вакууме при 1650–1670 К в течение 1 ч получали двухслойные материалы с плотностью основы 98–99,6 % (из смеси порошков) и слоя карбидостали 99,2–99,6 %. Металлографическое исследование подтвердило, что поверхностный слой имеет характерное для карбидостали сечение округлых зерен карбида титана, равномерно распределенных в стальной основе. На границе основа — слой образуется переходная зона со средней твердостью (H_{μ} 300–600) между твердостью основы (H_{μ} 200–250) и слоя карбидостали (H_{μ} 600–800). После закалки твердость слоя составила 72 HRC, основы — 50 HRC; изменения прочности соединения слоев после закалки не произошло.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Дергунова В.С., Левинский Ю.В., Шурищанов А.Н., Кравецкий Г.А. Взаимодействие углерода с тугоплавкими металлами. М.: Металлургия, 1974. 288 с.
2. Борисова А.Д., Борисов Ю.С. — Порошковая металлургия, 1973, № 6, с. 42–50.
3. Стормс Э. Тугоплавкие карбиды. М.: Атомиздат, 1970. 304 с.
4. Куликов И.С. Термическая диссоциация соединений. М.: Металлургия, 1969. 576 с.
5. Balluffi W.C. and Huckle E.E. — Journal of metals, 1970, v. 22, N 8, p. 43–50.
6. Болгар А.С., Кулик С.П., Фесенко В.Н. — В кн.: Методы получения, свойства и применение нитридов. Киев: АН УССР, 1972, с. 339–344.
7. Швейкин Г.В. — В кн.: Технология изготовления и применения безвольфрамовых твердых сплавов. М.: Металлургия, 1974, с. 9–20.
8. Гуревич Ю.Г., Фраге Н.Р. — Изв. вузов. Черная металлургия, 1975, № 2, с. 12–18.
9. Репина Э.И., Чапорова И.Н. — В кн.: Диаграммы состояния карбид- и нитридсодержащих систем. Киев: АН УССР, 1980, с. 146–154.
10. Фраге Н.Р., Гуревич Ю.Г., Дудорова Т.А. — В кн.: Диаграммы состояния тугоплавких систем. Киев: АН УССР, 1980, с. 40.
11. Гуревич Ю.Г., Фраге Н.Р., Дудорова Т.А. — Изв. вузов. Черная металлургия, 1982, № 9, с. 51–54.
12. Гуревич Ю.Г., Фраге Н.Р., Дудорова Т.А., Савиных Л.М. — Изв. вузов. Черная металлургия, 1984, № 3, с. 4–8.
13. Могутинов Б.М., Томилин И.А., Шварцман Л.А. Термодинамика сплавов железа. М.: Металлургия, 1984. 381 с.
14. Suruki H., Hayashi K., Ierrado O. — I. Japan Soc. Powder and Powder Let., 1971, v. 17, N 8, p. 342–346.
15. Jakahashi S., Ykeno S. — Journal of materials Science, 1981, N 16, p. 3418–3426.
16. Третьяков В.И. Основы металловедения и технологии производства спеченных твердых сплавов. М.: Металлургия, 1976. 527 с.
17. Алексеев В.И., Дегтярева И.В., Левшин Г.А. — В кн.: Диаграммы состояния металлических систем. М.: Наука, 1981, с. 91–98.
18. Ники Э., Масато К. — Нихон киндзоку гаккайси, 1970, т. 34, № 9, с. 879–885.
19. Гуревич Ю.Г., Фраге Н.Р., Дудорова Т.А. — Порошковая металлургия, 1986, № 2, с. 50–54.
20. Морита Д., Кунисада К. — Тецу То Хагане, 1977, т. 63, № 10, с. 1663–1671.
21. Фраге Н.Р., Гуревич Ю.Г., Томилов В.И. — Изв. вузов. Черная металлургия, 1974, № 6, с. 13–15.
22. Гуревич Ю.Г., Фраге Н.Р. — Изв. АН СССР. Металлы, 1974, № 1, с. 169–173.
23. Аверин В.В., Ревякин А.В., Федоренко В.И., Козина Л.Н. — Азот в металлах. М.: Металлургия, 1976. 224 с.
24. Гуревич Ю.Г. — Сталь, 1954, № 11, с. 1004–1008.
25. Томилин И.А., Шор Ф.И. — В кн.: Проблемы металловедения и физики металлов. М.: Металлургия, 1972, с. 94–106.
26. Фраге Н.Р., Гуревич Ю.Г. — Изв. вузов. Черная металлургия, 1977, № 6, с. 5–6.
27. Иванов Е.Г., Стомахин А.Я., Филиппов А.Ф. — Изв. вузов. Черная металлургия, 1967, № 10, с. 92–95.
28. Суровой Ю.Н., Соколова С.А., Окороков Г.Н. — В кн.: Теория металлургических процессов. М.: Металлургия, 1978, № 6, с. 4–9.
29. Фраге Н.Р., Гуревич Ю.Г. — Изв. вузов. Черная металлургия, 1974, № 6, с. 13–15.

30. Менделеев В.А., Уточкин Ю.И., Григорян В.А. — Изв. вузов. Черная металлургия, 1980, № 7, с. 40—44.
31. Германюк Н.В., Гуревич Ю.Г., Фраге Н.Р. — Порошковая металлургия, 1980, № 11, с. 48—52.
32. Wadsworth J., Woodhead S.H., Kcown S.R. — Metal Science, 1976, v. 10, N 10, p. 342—348.
33. Куликов И.С. Раскисление металлов. М.: Металлургия, 1975, 503 с.
34. Iakahashi Iatsuhito. — J. Iron and Steel Inst Jap., 1985, v. 71, N 12, p. 824—829.
35. Самсонов Г.В., Панасюк Л.Д., Козина Г.К., Дьяконова А.В. — Порошковая металлургия, 1973, № 9, с. 83—86.
36. Ясинская Г.А. — Порошковая металлургия, 1966, № 7, с. 23—27.
37. Панасюк А.Д., Кюбарселл Я.П., Дзыкович И.Я., Вальдма Л.Э. — Порошковая металлургия, 1981, № 4, с. 66—72.
38. Варенков А.Н., Костиков В.И., Полькин И.С., Ягубчиков А.Н. — Изв. вузов. Черная металлургия, 1983, № 5, с. 1—3.
39. Кипарисов С.С., Нарва В.К., Васильева О.Д. — Порошковая металлургия, 1981, № 1, с. 24—26.
40. Еременко В.И., Натанзон Д.В. — Порошковая металлургия, 1970, № 8, с. 39—44.
41. Каршин В.П., Григорян В.А. — Изв. вузов. Черная металлургия, 1970, № 11, с. 16—20.
42. Еременко В.Н., Чураков М.М. — Физико-химическая механика материалов, 1970, № 3, с. 81—84.
43. Гуревич Ю.Г., Фраге Н.Р., Томилов В.И., Булгакова Е.П. — Изв. вузов. Черная металлургия, 1971, № 8, с. 5—7.
44. Гуревич Ю.Г., Томилов В.И., Фраге Н.Р. — Изв. вузов. Черная металлургия, 1973, № 3, с. 47—49.
45. Лепинских Б.М., Кайбичев А.В., Савельев Ю.А. Диффузия элементов в жидких металлах группы железа. М.: Наука, 1974. 192 с.
46. Кайбичев А.В., Лепинских Б.М., Савельев Ю.А. — В кн.: Физическая химия металлургических расплавов. Свердловск: Институт металлургии УНЦ АН СССР, 1972, вып. 27, с. 42.
47. Ершов Г.Е., Бычев В.М. — Изв. АН СССР. Металлы, 1975, №1, с. 62—63.
48. Кайбичев А.В., Кадоцын Ю.Г. — В кн.: Физическая химия металлургических расплавов. Свердловск: Институт металлургии УНЦ АН СССР, 1974, вып. 28, с. 61.
49. Pehlke R.D. — Metallurgical Transactions, 1970, v. 1, N 8, pp. 2235—2242.
50. Плесков Ю.В., Филиповский В.Ю. Вращающийся дисковый электрод. М.: Наука, 1972. 344 с.
51. Гуревич Ю.Г., Фраге Н.Р., Томилов В.И. — Изв. вузов. Черная металлургия, 1983, № 1, с. 51—55.
52. Жилев В.А., Федоренко В.В., Швейкин Г.П. — В кн.: Теория и технология процессов порошковой металлургии. Свердловск: УНЦ АН СССР, 1978, с. 60—71.
53. Самсонов Г.В., Панасюк А.Д., Козина Г.К., Дьяконова Л.В. — Порошковая металлургия, 1972, № 7, с. 66—70.
54. Самсонов Г.В., Бойко П.А., Мотенев В.И. и др. — Физика и химия обработки материалов, 1971, № 1, с. 112—119.
55. Ершов Г.С., Коваленко А.М. — Изв. АН СССР. Металлы, 1972, № 2, с. 79.
56. Фунухара М. — Фунтай оё би фуммацу якин, 1978, т. 26, № 4, с. 243—248.
57. Митани Х. — Нихон Киндзоку гаккайси, 1978, т. 42, № 6, с. 582—588.
58. Крохина Н.В., Митрофанов Б.В. — В кн.: Легированные железные порошки из сырья Урала. Свердловск: УНЦ АН СССР, 1983, с. 71—80.

59. Кипарисов С.С., Нарва В.К., Колупаева С.Я. — Порошковая металлургия, 1975, № 7, с. 41–44.
60. Борисов С.В., Митрофанов Б.В., Швейкин Г.П. — В кн.: Теория и технология процессов порошковой металлургии. Свердловск: Институт металлургии УНЦ АН СССР, 1978, с. 72–75.
61. Кюбарсенн Я.П., Вальдма Л.Э. — В кн.: Карбиды и материалы на их основе. Киев АН УССР, 1983, с. 61–65.
62. Кюбарсенн Я.П., Вальдма Л.Э. — Труды Таллинского политехнического ин-та. Таллин. Таллинский политехнический ин-т, 1976, № 407, с. 33–44.
63. Кипарисов С.С., Нарва В.К., Шанаева Д.А., Шуменко Д.Н. — Порошковая металлургия, 1979, № 7, с. 52–56.
64. Кипарисов С.С., Нарва В.К., Юрина Н.С. — Порошковая металлургия, 1976, № 5, с. 68–72.
65. Нарва В.К., Кипарисов С.С. — В кн.: Тугоплавкие карбиды. Киев: Наукова думка, 1970, с. 20–25.
66. Кипарисов С.С., Клячко Л.И., Нарва В.К. и др. — В кн.: Технология производства, научная организация труда и управление. М.: Металлургия, 1978, вып. 8, с. 6–8.
67. German R.M., V. Han — Int. J. Powder Met. and Powder Technol., 1976, 12, N 2, p. 115–125.
68. Кипарисов С.С., Нарва В.К., Лошкарева Н.С., Иванов А.Д. — Порошковая металлургия, 1976, № 8, с. 46–50.
69. Ковальченко М.С., Середа Н.Н. — Порошковая металлургия, 1968, № 1, с. 17–22.
70. Чапорова И.Н., Чернявский К.С. Структура спеченных твердых сплавов. М.: Металлургия, 1975. 248 с.
71. Колчин О.П. — Порошковая металлургия, 1982, № 9, с. 14–18.
72. Лисовский А.Ф. Миграция расплавов металлов в спеченных композиционных телах. Киев: Наукова думка, 1984. 256 с.
73. Лисовский А.Ф. — Порошковая металлургия, 1983, № 7, с. 26–30.
74. Лисовский А.Ф. — Порошковая металлургия, 1982, № 5, с. 55–59.
75. Кицый А.А., Цыганова Т.В., Орданьян С.С. — Порошковая металлургия, 1985, № 7, с. 58–62.
76. Exner H.E., Oischmeister H. — J. Metallk, 1970, Bd. 61, Hf. 3, S. 218–224.
77. Чапорова И.Н., Чернявский К.С., Агабабова В.М., Усолова Л.А. — В кн.: Тугоплавкие металлы. М.: ВНИИТС, 1972, № 13, с. 56–66.
78. Кипарисов С.С., Нарва В.К., Далеева Л.И., Филимонов В.Г. — Порошковая металлургия, 1976, № 6, с. 67–73.
79. Филиппов Е.С., Крестовников А.Н. — Изв. вузов. Черная металлургия, 1970, № 5, с. 116–119.
80. Ковальченко М.С., Середа Н.Н., Цыбань В.А. — Порошковая металлургия, 1985, № 4, с. 18–21.
81. Кипарисов С.С., Нарва В.К., Далеева Л.И., Чугунова Р.С. — Порошковая металлургия, 1976, № 10, с. 72–76.
82. Miller D.O., Pack P.A. — J. Amer. Ceram. Soc., 1983, v. 66, N 12, p. 841–846.
83. Кипарисов С.С., Нарва В.К., Лошкарева Н.С. — Порошковая металлургия, 1977, № 8, с. 34–38.
84. Кипарисов С.С., Нарва В.К., Далеева Л.И. Новые износостойкие металлокерамические материалы с использованием карбида титана. М.: Цветметинформация, 1972. 59 с.
85. Ионкина Е.М., Дубровская Г.Н., Дворецкая М.А. и др. — В кн.: Порошковая металлургия, Минск: Высшая школа, 1979, с. 60–70.
86. Власюк Р.Э., Радомысльский И.Д., Смирнов В.П., Сотник А.А. — Порошковая металлургия, 1985, № 4, с. 13–17.

87. Кипарисов С.С., Овчинникова В.И. — Порошковая металлургия, 1985, № 8, с. 44–48.
88. Кипарисов С.С., Нарва В.К., Далеева Л.И., Кузнецова И.Ф. — Изв. вузов. Цветная металлургия, 1976, № 2, с. 136–140.
89. Роговой Ю.И. — Порошковая металлургия, 1968, № 5, с. 23–27.
90. Кудрявцев В.А., Вальда Л.Э. — Научные труды МИСиС. М.: Металлургия, 1977, № 99, с. 8–12.
91. Середа Н.Н., Ковальченко М.С. — Порошковая металлургия, 1968, № 10, с. 28–33.
92. Цукерман С.А. — Порошковая металлургия, 1970, № 6, с. 44–48.
93. Кипарисов С.С., Нарва В.К., Далеева Л.И., Попков Е.Л. — Порошковая металлургия, 1975, № 2, с. 73–78.
94. Кипарисов С.С., Нарва В.К., Родионов В.Л. — Изв. вузов. Цветная металлургия, 1968, № 6, с. 126–130.
95. Кипарисов С.С., Костиков В.И., Нарва В.К., Цейтина Н.Д. — Цветная металлургия, 1976, № 6, с. 101–107.
96. Викторов Э.А. — Порошковая металлургия, 1969, № 11, с. 102–105.
97. Волкова Н.М., Гуревич Ю.Г., Дудорова Т.А. — Бюл. ВИНТИ, 1984, № 7 (153), с. 132.
98. Лесник Н.Д. — Порошковая металлургия, 1965, № 3, с. 20–31.
99. Лисовский А.Ф. — Сверхтвердые материалы, 1981, № 1, с. 17–24.
100. Гуревич Ю.Г., Фраге Н.Р., Ганьшин И.Ф., Савиных Л.М. — Цветная металлургия, 1979, № 17, с. 39–41.
101. Гуревич Ю.Г., Акименко В.Б., Фраге Н.Р., Савиных Л.М. — Сталь, 1981, № 10, с. 77–78.
102. Попель С.И., Шерстобитов М.А., Царевский Б.В. — В кн.: Поверхностные явления в расплавах и возникающих из них твердых фазах. Нальчик: КБГУ, 1965, с. 550–557.
103. Середа Н.Н., Ковальченко М.С., Бондарь В.Т. и др. — Порошковая металлургия, 1981, № 11, с. 98–103.
104. Чернявский К.С. Стереология в металловедении. М.: Металлургия, 1977. 279 с.
105. Warren R. — Journal of the Less — Common Metals, 1969, v. 17, N 1, p. 65–72.
106. Chermont O.O. and Costor M. — Journal of Microscopy, 1977, v. 109, N 3, p. 269–281.
107. Кипарисов С.С., Паисов И.В., Нарва В.К. — Порошковая металлургия, 1969, № 9, с. 10–13.
108. Попов В.В., Емельянов Д.А., Митрофанов Б.В., Борисов С.В. — Изв. АН СССР, Металлы, 1983, № 5, с. 112–117.
109. Нарва В.К., Лошкарева Н.С., Успенский Л.Г. — Порошковая металлургия, 1980, № 3, с. 28–33.
110. Кюбарсеп Я.П. — Порошковая металлургия, 1985, № 3, с. 43–46.
111. Новиков Н.В., Девин Л.Н., Митликин М.Д., Ульяненко А.П. — Порошковая металлургия, 1984, № 12, с. 78–81.
112. Шелехина В.М., Шевко А.Н. — В кн.: Порошковая металлургия, Минск: Высшая школа, 1983, с. 56–58.
113. Кипарисов С.С., Нарва В.К. — Цветная металлургия, 1970, № 4, с. 37–39.
114. Лавренко В.А., Гончарук А.Б., Ткачук В.И. и др. — В кн.: Карбиды и материалы на их основе. Киев: АН УССР, 1983, с. 65–68.
115. Eggenberger M. — Metallkarbide gegen Verschleiss und Korrosion Technica, 1983, N 19, S. 1519–1522.
116. Лавриненко В.А., Проценко Т.Г., Кюбарсеп Я.П., Вальда Л.Э. — В кн.: Сверхтвердые материалы. Киев: АН УССР, 1982, № 2, с. 47–50.

117. *Кипарисов С.С., Нарва В.К.* – Изв. вузов. Цветная металлургия, 1970, № 6, с. 120–123.
118. *Кюбарсепп Я.П., Вальдма Л.Э., Калласт В.А.* – Порошковая металлургия, 1980, № 4, с. 99–101.
119. *Быков И.Д., Дубров Г.П., Бокин Ю.Ф. и др.* – Порошковая металлургия, 1984, № 5, с. 40–44.

Производственное издание

Юрий Григорьевич Гуревич
Валентина Константиновна Нарва
Наум Рубинович Фраге

КАРБИДОСТАЛИ

Редактор издательства И.Д. Низовцева
Художественный редактор А.А. Якубенко
Технический редактор Е.К. Астафьева
Корректор В.С. Колганова
Обложка художника С.А. Салтанова

ИБ № 3324

Подписано в печать 04.05.88

Т-11813

Формат бумаги 60×90 1/16

Бумага офсетная

Печать офсетная

Усл. печ. л. 9,0

Усл. кр.-отг. 9,25

Тираж 1840 экз.

Заказ 1676

Цена 50 к.

Уч.-изд. л. 9,75

Изд. № 1596

Набрано в издательстве "Металлургия"
на НПО оператором Г.В. Красюк

Ордена Трудового Красного Знамени
издательство "Металлургия", 119857, ГСП, Москва, Г-34,
2-й Обыденский пер., д. 14

Московская типография № 9 НПО "Всесоюзная книжная палата"
при Государственном комитете СССР
по делам издательств, полиграфии и книжной торговли
109033, г. Москва, Волочаевская ул., д. 40