

02.00.04

594

Челябинский государственный
технический университет

На правах рукописи

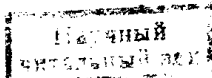
СОКОЛОВА Елена Владимировна

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ
КАРБИДА ТИТАНА С МЕТАЛЛИЧЕСКИМИ И ОКСИДНЫМИ СИСТЕМАМИ
И ИХ ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ДЛЯ РАЗРАБОТКИ ТЕХНОЛОГИИ
ПОЛУЧЕНИЯ КАРБИДОСТАЛЕЙ

02.00.04 - Физическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук



Челябинск - 1991

Работа выполнена в Челябинском государственном техническом университете.

Научный руководитель – доктор технических наук,
профессор Н.Р. Фраге.

Официальные оппоненты :

доктор химических наук, профессор О.И. Бухтояров,
кандидат технических наук, доцент Ю.С. Кузнецов.

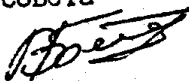
Ведущая организация – Челябинский государственный университет.

Защита диссертации состоится " 8 " мая 1991 г.,
в 10 часов, на заседании специализированного совета Д 053.13.03
Челябинского государственного технического университета
(454080, г. Челябинск, пр. им. В.И. Ленина, 76, ауд. 244).

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Челябинского
государственного технического университета.

Автореферат разослан " 8 " апреля 1991 г.

Ученый секретарь специализированного совета
кандидат физико-математических наук



В.И. Бескачко

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Все большее распространение для получения прогрессивных конструкционных и инструментальных материалов получают порошковые технологии, позволяющие в широких пределах варьировать как состав материалов, так и их структурные характеристики, обеспечивать необходимый уровень эксплуатационных свойств. Совершенствование технологических режимов получения порошковых композиций, в частности, сплавов на основе карбида титана и легированных сталей, является актуальной задачей, решение которой должно базироваться на физико-химических исследованиях взаимодействия фаз.

В связи с отсутствием в необходимых количествах дешевых порошков легированных сталей представляется перспективным использование отходов легированных сталей, в частности, отходов шлифования, содержащих до 90 % металлической составляющей.

Работа выполнена в соответствии с координационным планом АН СССР по направлению 2.26 "Физико-химические основы металлургических процессов" на 1986-1990 гг., шифр 2.26.1.1, госбюджетная тема ГБ-19, госрегистрационный N 01860048263.

Целью работы является изучение термодинамических и кинетических закономерностей взаимодействия карбида титана с металлическими и оксидными системами и их использование для разработки технологических режимов получения карбидосталей методом пропитки пористых карбидных каркасов отходами шлифования. Для реализации поставленной цели были решены следующие задачи:

- сделан термодинамический анализ систем $Me-Ti-C$ (где $Me - Fe, Ni$) с учетом образования карбида титана переменного состава; построены изотермические разрезы фазовых диаграмм; предложена методика расчета равновесных составов фаз в карбидосталях на основе карбида титана с различным содержанием углерода;

- проанализировано взаимодействие карбида титана с легированными расплавами и оценена возможность образования сложных карбидных фаз и кольцевой структуры карбидных зерен в карбидосталях за счет взаимодействия карбида титана с карбидообразующими элементами ;

- теоретически и экспериментально изучена возможность использования оксидных систем в качестве защитной и рафинирующей среды

при получении материалов на основе карбида титана методом пропитки пористого карбидного каркаса отходами шлифования;

- разработана технология получения композиций $TiC-P6M5$ с использованием отходов шлифования.

Научная новизна работы

1. Предложена методика расчета равновесных составов фаз в карбидостаях, содержащих карбид титана переменного состава и связки на основе железа и никеля.
2. Построены изотермические сечения диаграмм состояния систем $Me-Ti-C$ (где $Me - Fe, Ni$) в областях, богатых металлом в широком интервале температур.
3. Определены термодинамические закономерности перехода легирующих элементов (Cr, Mo, W) из связки в карбид титана при температурах жидкофазного спекания или пропитки.
4. Получены кинетические характеристики взаимодействия карбида титана с оксидными системами и определены составы флюсов, не взаимодействующих с TiC .

Практическая значимость работы и ее реализация

Разработана технология пропитки пористого карбидного каркаса отходами шлифования стали $P6M5$. Работоспособность материалов проверялась на фильерах для правильных станков $СММ-357$ на Златоустовском комбинате строительных материалов и изделий. Опытные фильеры показали стойкость в 15-20 раз выше по сравнению с фильерами из закаленной стали $P6M5$.

На защиту выносятся следующие результаты работы:

1. Результаты термодинамического анализа систем, содержащих карбид титана переменного состава и легированные стали; термодинамические характеристики карбида титана в области гомогенности, алгоритм расчета фазовых равновесий с участием нестехиометрического соединения и комплекс фазовых диаграмм состояния сплавов на основе железа и никеля с карбидом титана переменного состава.
2. Термодинамические принципы прогнозирования составов карбидной и металлической фаз в карбидостаях.
3. Результаты исследования термодинамики и кинетики взаимодействия карбида титана с оксидными системами.
4. Технологические режимы получения карбидосталей методом

пропитки пористого карбидного каркаса отходами шлифования стали Р6М5.

Апробация работы. Результаты работы докладывались и обсуждались на : 39-43-ей научно-технических конференциях ЧПИ (Челябинск, 1986-1990 гг.); Научно-технической конференции "Практика разработки и внедрения новых прогрессивных методов порошковой металлургии и нанесения покрытий" (Челябинск, 1986 г.); I Научно-технической конференции "Переработка вторичных металлов методами порошковой металлургии" (Челябинск, 1987 г.); Шестой и седьмой всесоюзных научных конференциях "Современные проблемы электрометаллургии стали" (Челябинск, 1987, 1990 гг.); Региональной научно-технической конференции "Термическая обработка порошковых сталей" (Курган, 1987 г.); Всесоюзной научно-технической конференции "Обобщение опыта молодых ученых, инженеров и рабочих отрасли по экономии материальных и энергетических ресурсов" (Донецк, 1989 г.); V Всесоюзном совещании "Диаграммы состояния металлических систем" (Москва, 1989 г.); VI Всесоюзной школе-семинаре "Диаграммы состояния в материаловедении" (Одесса, 1990 г.); Всесоюзной научно-технической конференции молодых ученых и специалистов "Молодежь и научно-технический прогресс в производстве и использовании металла" (Москва, 1989 г.); II Всесоюзном совещании "Базы физико-химических и технологических данных для оптимизации металлургических технологий" (Курган, 1990 г.); VII Всесоюзной конференции "Строение и свойства металлических и шлаковых расплавов" (Челябинск, 1990 г.).

Публикации. По теме диссертации опубликовано 10 работ.

Объем работы. Диссертация состоит из введения, пяти глав, выводов и приложения общим объемом 135 страниц текста, содержит 52 иллюстрации, 40 таблиц, список литературы из 126 наименований.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

В литературном обзоре рассмотрены физико-химические свойства карбида титана в области гомогенности, вопросы технологии получения сплавов на основе карбида титана с металлическими связками, формирования их структуры и свойств. Особое внимание уделено обсуждению закономерностей взаимодействия карбидной фазы переменного состава с металлической связкой. Отмечается, что в

процессе взаимодействия изменяется состав как карбидной, так и металлической фазы, что при определенных условиях может приводить к существенному изменению содержания углерода и легирующих в них и влиять на эффективность термической обработки сплавов.

Отмечено, что в литературе недостаточно освещается вопрос о влиянии состава карбидной фазы на особенности ее взаимодействия с металлической связкой, а так же не определены термодинамические условия перехода легирующих элементов стали в карбид титана. Диаграммы фазовых равновесий в изучаемых системах построены, как правило, без учета широкой области гомогенности карбидной фазы.

В литературном обзоре обсужден вопрос об использовании металлических отходов для получения карбидосталей. Показано, что целесообразно использовать отходы шлифования для получения карбидосталей методом пропитки. Учитывая значительное содержание абразивных частиц в шлифотходах, проанализированы имеющиеся работы по исследованию высокотемпературного взаимодействия оксидов с карбидом титана.

Термодинамический анализ фазовых равновесий в системе $Me-Ti-C$

Парциальные молярные характеристики титана и углерода в области гомогенности карбида определялись обработкой экспериментальных данных Стормса по давлению паров титана над карбидом переменного состава. Показано, что термодинамические характеристики компонентов карбидной фазы наиболее адекватно описываются соотношениями, предложенными Р.А. Андриевским, которые учитывают изменение энергии образования вакансий в неметаллической подрешетке карбида от его состава. Нами получены следующие аналитические зависимости:

$$\lg a_{Ti} = \lg(1-x) + (2,96 - 13307,7/T) \cdot x^2 + 3063,7/T - 0,40, \quad (1)$$

$$\lg a_C = \lg[x/(1-x)] + (26615,4/T - 5,92) \cdot x - 26083,1/T + 4,11. \quad (2)$$

Для описания активностей титана и углерода в растворах $Me-Ti-C$ на основе анализа экспериментальных данных, диаграмм состояния бинарных и трехкомпонентных систем получены соотношения:
Расплав $Fe - Ti - C$

$$\lg a_{Ti} = \lg x_{Ti} - 2186/T + 1,17 \cdot x_{Ti} - 3,94 \cdot x_C. \quad (3)$$

$$\lg a_C = \lg x_C + \Delta G_{C(P)}^{\circ} / R \cdot T - 4842 \cdot (1-x_C)^2 / T - 3,94 \cdot x_{Ti}.$$

γ -раствор $Fe - Ti - C$

$$\begin{aligned} \lg a_{Ti} &= \lg x_{Ti} + (1-x_{Ti})^2 \cdot [1748 \cdot (2x_{Ti}-1) - 546 \cdot 2x_{Ti}] / T - 23148 \cdot x_C / T, \\ \lg a_C &= 2105/T - 0,6735 + 317 \cdot x_C / T (1-x_C) + \lg x_C / (1-5x_C) - 23148 \cdot x_{Ti} / T. \end{aligned} \quad (4)$$

Расплав Ni - Ti - C

$$\begin{aligned} \lg a_{Ti}^{\circ} &= \lg x_{Ti} - 6843 \cdot (1-x_{Ti})^2 / T - 4315 \cdot x_C / T, \\ \lg a_C &= \lg a_C + \Delta G_{C(p)}^{\circ} / R \cdot T - 3260 \cdot (1-x_C)^2 / T - 4315 \cdot x_C / T, \\ \Delta G_{C(p)}^{\circ} &= 41338 + 264,165 \cdot T + 0,522 \cdot 10^{-3} \cdot T^2 - 175623 \cdot T - 74,3 \cdot T \cdot \lg T. \end{aligned} \quad (5)$$

γ -раствор Ni - Ti - C

$$\begin{aligned} \lg a_{Ti} &= \lg x_{Ti} + (1-x_{Ti})^2 \cdot [(2,89 - 11354/T) \cdot (1-2 \cdot x_{Ti}) - 5,6 \cdot x_{Ti}] - 8,69 \cdot x_C, \\ \lg a_C &= \lg x_C + 2176/T + 0,211 - 8,69 \cdot x_{Ti}. \end{aligned} \quad (6)$$

Параметры двухфазного равновесия металл-карбид различного состава определялись решением системы уравнений:

$$\begin{aligned} \mu_{Ti}^K &= \mu_{Ti}^P, \\ \mu_C^K &= \mu_C^P. \end{aligned} \quad (7)$$

где $\mu_i^{K(p)}$ - химический потенциал компонента i в карбиде (растворе). Учитывая выражение для μ_i , имеем:

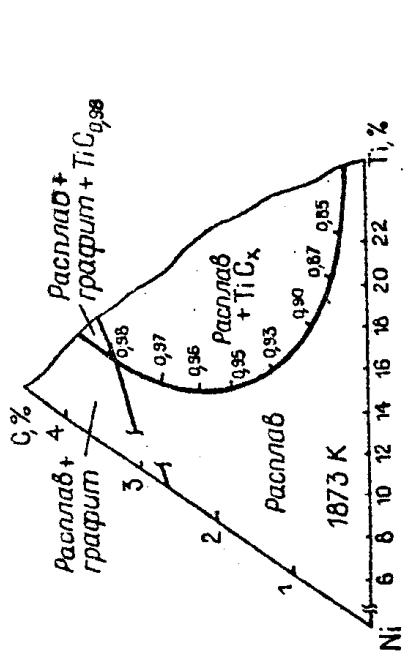
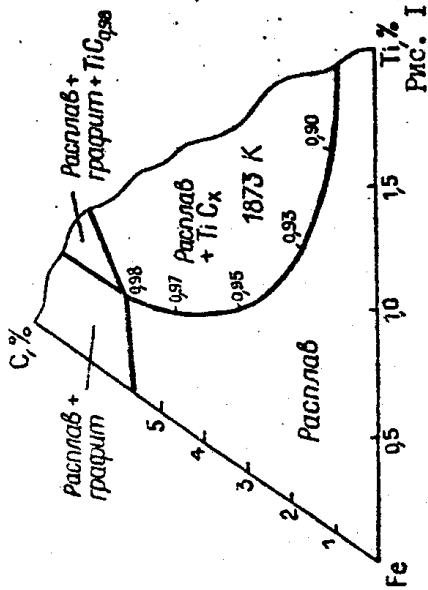
$$\begin{aligned} \mu_{Ti}^{\circ K} - \mu_{Ti}^{\circ P} &= R \cdot T \cdot \lg(a_{Ti}^P / a_{Ti}^K), \\ \mu_C^{\circ K} - \mu_C^{\circ P} &= R \cdot T \cdot \lg(a_C^P / a_C^K). \end{aligned} \quad (8)$$

где μ_i° - химический потенциал в стандартном состоянии. За стандартное состояние для расчета активностей титана и углерода в карбиде и твердых растворах принимали твердый титан и графит, для расплава - жидкий титан и графит.

Для построения изотермических сечений диаграмм $Fe-TiC_x$, рассматривались также условия двухфазного равновесия металл-графит и трехфазного металл - графит - карбид, для которых $a_C = 1$, а значение $x = 0,98$ (верхняя граница области гомогенности).

Изотермические сечения фазовых диаграмм $Fe-Ti-C$ и $Ni-Ti-C$ при температуре 1873 K приведены на рис. 1, из которого видно, что состав карбидной фазы, равновесной с металлом, может изменяться в широких пределах, причем каждому составу металлического раствора соответствует определенный состав карбида. Стабильность карбидной фазы в никеле существенно меньше, чем в железе. Если провести коноды, соединяющие металлический угол диаграммы с точкой на стороне $Ti-C$, соответствующей $TiC_{0,98}$, можно убедиться, что при высокотемпературном взаимодействии железа или

Изотермические сечения диаграмм состояния систем Fe-Ti-C, Ni-Ti-C



Изотермические сечения фазовой диаграммы системы Ni-Ti-C

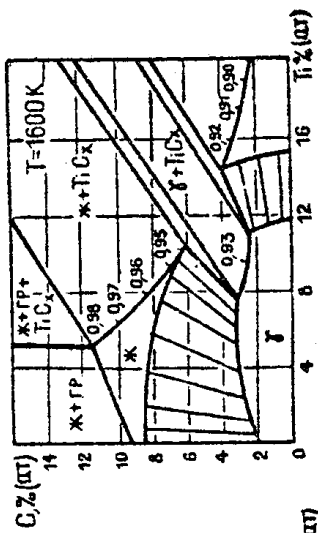
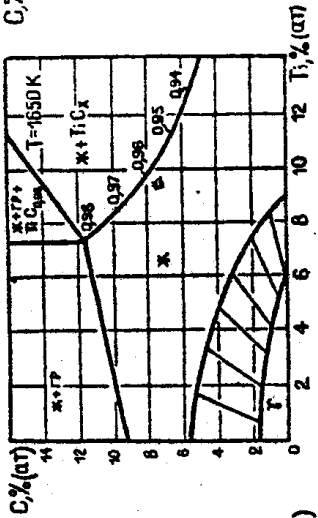
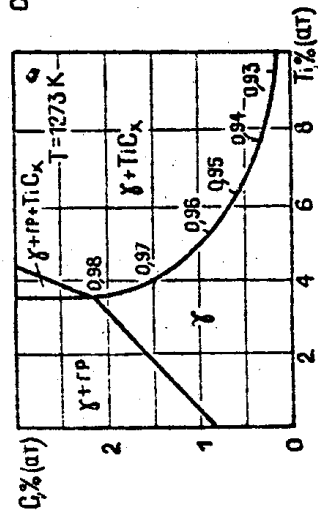


Рис. 2

никеля с карбидом титана любого состава не должно происходить выделение графита. На рис. 2 представлены характерные изотермические сечения диаграммы состояния системы Ni-Ti-C в широком температурном интервале.

Методом растворения карбида титана в расплавах, насыщенных углеродом, изучались параметры трехфазного равновесия металл-графит-карбид $TiC_{0,98}$ в системе Fe-Ti-C при 1673, 1773, 1873 К. Экспериментально определенные содержания титана в точке трехфазного равновесия составляют 0,122 %; 0,277 % и 0,310 % соответственно и хорошо коррелируют с результатами термодинамического анализа (0,088 %; 0,183 %; 0,311 %).

Исследованы так же закономерности изменения состава фаз при взаимодействии карбида титана с расплавами железа и никеля, которые обусловлены непропорциональным переходом титана и углерода в металлическую связку при получении карбидостали. Предложен алгоритм расчета состава фаз после взаимодействия в системах Me-TiC_x при различных количествах исходных компонентов и соотношениях между ними. При этом исходили из следующих соображений. Если в исходной смеси содержится M молей карбида, имеющего состав TiC_x , N молей металла (Fe, Ni), в котором N_C молей углерода, и в процессе взаимодействия в раствор перешло Z₁ молей титана и Z₂ молей углерода, то для состава металлического раствора имеем:

$$x_{Ti} = Z_1 / (N + Z_1 + Z_2), \quad x_C = (N_C + Z_2) / (N + Z_1 + Z_2). \quad (9)$$

При этом состав карбида изменится и будет соответствовать значению $x = x_2$

$$x_2 = (M \cdot x_1 - Z_2) / (M - Z_1). \quad (10)$$

Решением системы (7) с учетом (9) и (10) получили равновесные составы фаз после взаимодействия (табл. 1). Из таблицы следует, что при использовании в качестве шихты карбида титана по составу близкого к стехиометрическому из него будет преимущественно растворяться углерод и уменьшаться значение x в TiC_x . Начиная с $x \approx 0,95$ для системы Ni-Ti-C и $x \approx 0,85$ для системы Fe-Ti-C при 1773 К, из карбидной фазы должен преимущественно растворяться титан. Анализ табл. 1 показывает, что с уменьшением x в TiC_x значительно увеличивается количество растворившегося карбида, которое зависит также от его содержания в исходной смеси.

Изменение состава TiC_x при взаимодействии с расплавом $Me-Ti-C$, $T=1773 K$

Исходная смесь, %		Состав карбида		Состав матрицы, %		Карбида растворилось, % от связки
		исходный	конечный			
TiC_x	Me	x_1 в TiC_x	x_2 в TiC_x	C	Ti	
$Fe-TiC_x$						
30	70	0,98	0,90	0,91	0,94	1,85
		0,95	0,89	0,77	1,11	1,88
		0,90	0,87	0,56	1,51	2,07
		0,85	0,86	0,39	2,12	2,51
50	50	0,98	0,92	1,37	0,63	2,00
		0,95	0,90	1,07	0,80	1,87
		0,90	0,88	0,66	1,29	1,95
		0,85	0,85	0,38	2,21	2,59
70	30	0,98	0,94	2,04	0,43	2,47
		0,95	0,92	1,47	0,59	2,06
		0,90	0,89	0,77	1,11	1,88
		0,85	0,85	0,36	2,29	2,66
$Ni-TiC_x$						
30	70	0,98	0,97	2,17	8,55	10,22
		0,95	0,96	2,01	8,85	10,37
		0,90	0,96	1,76	9,40	10,66
50	50	0,98	0,97	2,25	8,41	10,17
		0,95	0,96	1,92	9,04	10,46
		0,90	0,95	1,45	10,25	11,17
70	30	0,98	0,97	2,39	8,17	10,07
		0,95	0,96	1,29	9,35	10,63
		0,90	0,94	1,05	11,72	12,20

Предложена методика расчета составов карбидной фазы в сплавах $Me-TiC_x$, при которых растворение титана и углерода происходит в таких соотношениях, что состав карбида не изменяется (конгруэнтное растворение). Для определения состава конгруэнтно растворяющегося карбида использовали соотношение материального баланса, которое связывает количества растворившихся титана и углерода $Z_1 = x_1 \cdot Z_2$, а при решении системы (7) считали, что

$x_1 = x_2 = x^K$. В табл. 2 представлены рассчитанные составы конгруэнтно-растворяющегося карбида (x^K) для расплавов на основе Fe и Ni при температурах 1673-1873 К. Отметим, что равновесные содержания углерода и титана в связке, приведенные в последних столбцах, не зависят от исходного соотношения фаз.

Таблица 2

Параметры конгруэнтного растворения

Исходная связка	T, K	x^K	C, %	Ti, %
Fe	1673	0,857	0,294	1,372
	1773	0,860	0,424	1,972
	1873	0,864	0,599	2,744
Ni	1673	0,965	1,695	7,019
	1773	0,966	2,008	8,312
	1873	0,967	2,349	9,722

Результаты анализа фазовых равновесий систем, состоящих из металла и соединения переменного состава, показывают, что в общем случае не могут реализовываться квазибинарные сечения ни по одному из лучей, выходящих из металлического угла диаграммы, так как изменение состава карбида после взаимодействия приводит к тому, что равновесная смесь будет лежать на другой коноде.

Взаимодействие карбида титана с расплавами железа и никеля, легированными молибденом, хромом, вольфрамом

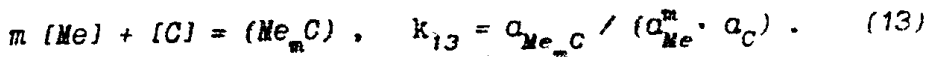
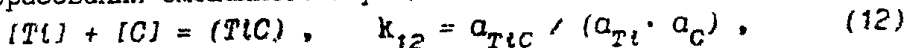
При разработке алгоритма расчета состава сложного карбида, образующегося в результате межфазного взаимодействия, исходили из следующих соображений. Смешанный карбид рассматривался как раствор легирующих элементов в насыщенном по углероду карбиде титана, причем атомы титана замещаются на атомы легирующих в эквивалентных количествах. Допустим, что исходная композиция состоит из N_K молей карбида титана и N_M молей связующего металла, в котором N_{Me} молей карбидобразующего элемента и N_C молей углерода. После высокотемпературного взаимодействия N_{Me}' молей легирующего элемента перейдет в карбид, а углерод (N_P молей) и титан ($N_P + N_{Me}'$ молей) из карбида перейдут в металлический раствор.

Для составов фаз имеем :

$$N_C^{CB} = N_C + N_P ; \quad N_{Me}^{CB} = N_{Me} - N_{Me}' ; \quad N_{Ti}^{CB} = N_P + N_{Me}' ;$$

$N_C^K = N_K - N_P$; $N_{Me}^K = N_{Me}^I$; $N_{Ti}^K = N_K - N_P - N_{Me}^I$, (11)
 где N_i^{CB} и N_i^K - количества молей компонента i в металлической
 связке и сложном карбиде соответственно.

Составы равновесных фаз связаны условиями равновесия реак-
 ций образования смешанного карбида в металлической матрице :



Для определения констант равновесия реакций (12), (13) ис-
 пользовали термодинамические характеристики образования карбидов
 из чистых компонентов в стандартном состоянии. Сложную карбидную
 фазу рассматривали в рамках модели совершенных ионных растворов,
 согласно которой

$$a_{TiC} = y_{Ti}^K; \quad a_{Me_m C} = (y_{Me}^K)^m; \quad y_{Ti}^K + y_{Me}^K = 1, \quad (14)$$

где y_i^K - доля атомов i в металлической подрешетке.

Результаты расчета коэффициентов распределения Mo , Cr , W
 между карбидом и связкой приведены в табл. 3. Как следует из
 таблицы, в процессе высокотемпературного взаимодействия возможно
 образование сложных карбидных фаз. Коэффициенты распределения
 $(I=Me^K/Me^{CB})$ зависят от концентрационных соотношений в исходных
 композициях и в сплавах $TiC-Ni$ значительно больше, чем в сплавах
 $TiC-Fe$.

Теоретически и экспериментально изучалось образование слож-
 ных карбидных фаз в сплавах $TiC-P6M5$. Параметры равновесий, рас-
 считанные по описанной методике представлены в табл. 4, а ре-
 зультаты химического и рентгенографического анализов карбидного
 осадка, полученного электролитическим растворением сплавов
 $TiC - 45\% \text{ об. } P6M5$ - в табл. 5.

Из табл. 4 следует, что в процессе взаимодействия в
 сплавах $TiC - 50\% \text{ } P6M5$ при 1773 К до 50% хрома, молибдена и
 вольфрама могут перейти в карбидную фазу, при этом, чем больше
 содержание карбида титана в композиции, тем в большей степени
 изменяется состав связки. Особо следует отметить возможность ее
 значительного обезуглероживания. С ростом температуры легирующие
 в меньшей степени переходят в карбидную фазу и в меньшей степени
 уменьшается содержание углерода в связке. Результаты эксперимен-
 тального исследования (табл. 5) согласуются с результатами тер-

Распределение *Mo*, *Cr*, *W* (*Me*) между карбидом и связкой, $T=1773$ К

Содержание карбида, %		Состав связки, %			Состав карбида, %		L
исходн.	конечн.	Ti	Cr	Me	Ti	Me	
TiC - (Ni + 10 % Mo)							
50	49,03	9,84	1,31	0,58	71,36	9,59	16,57
90	89,82	10,20	1,33	0,06	79,00	1,11	18,14
TiC - (Ni + 20 % Mo)							
50	53,18	12,75	0,66	1,15	63,99	17,79	15,47
90	90,67	13,46	0,70	0,12	78,03	2,19	18,48
TiC - (Ni + 10 % Cr)							
50	48,16	11,55	1,85	0,80	70,63	9,52	11,38
90	89,62	12,32	0,88	0,08	78,91	1,11	13,27
TiC - (Ni + 20 % Cr)							
50	50,10	7,60	0,24	2,00	62,31	17,97	8,98
90	90,02	9,42	0,27	0,18	77,83	2,20	12,11
TiC - (Fe + 5 % Mo)							
10	8,62	2,29	0,52	4,44	75,28	5,25	1,23
50	49,57	2,97	0,42	2,42	77,67	2,58	1,07
90	90,04	3,71	0,36	0,51	79,55	0,50	0,98
TiC - (Fe + 4 % Cr)							
10	8,13	2,10	0,42	3,44	74,71	5,57	1,56
50	49,27	3,57	0,33	1,49	77,51	2,52	1,69
90	89,88	4,66	0,31	0,22	79,59	0,42	1,87
TiC - (Fe + 6 % W)							
10	7,90	2,13	0,51	5,51	76,49	4,12	0,75
50	49,69	2,47	0,47	3,64	77,99	2,35	0,65
90	90,16	2,99	0,42	1,03	79,53	0,55	0,54

динамического анализа и свидетельствуют о том, что процесс образования "кольцевой структуры" может протекать при высокотемпературном жидкофазном спекании композиций TiC - P6M5. Следовательно, с целью предотвращения процессов образования "кольцевой структуры" целесообразно уменьшать время изотермической выдержки, что можно реализовать при получении композиций методом пропитки пористого карбидного каркаса.

Таблица 4

Распределение элементов в системе TiC - P6M5

Сод-е карбида в композиции, %		Т. К	Состав связки, %					L		
исходн.	конечн.		Состав карбида, %					Cr	W	Mo
		Ti	C	Cr	W	Mo				
10	12,84	1673	0,60 58,16	0,56 17,67	3,31 5,53	4,27 13,06	4,30 5,58	1,67	3,06	1,36
10	11,99	1773	0,98 59,54	0,70 17,58	3,38 5,25	4,46 12,27	4,38 5,36	1,55	2,75	1,22
50	53,48	1673	2,34 72,77	0,23 19,25	1,55 2,39	2,80 3,18	2,60 2,41	1,54	1,14	0,93
50	53,22	1773	2,94 72,58	0,36 19,23	1,50 2,44	2,61 3,34	2,60 2,41	1,63	1,28	0,93
90	90,97	1673	4,90 78,66	0,15 19,85	0,24 0,42	0,84 0,58	0,65 0,49	1,75	0,68	0,74
90	90,92	1773	5,44 78,64	0,28 19,85	0,22 0,42	0,68 0,59	0,61 0,49	1,92	0,87	0,80

Таблица 5

Результаты химического и рентгенографического анализов карбидного осадка образцов TiC - 45 % об P6M5

N образца	Содержание элементов, %			Параметр решетки, нм
	Mo	W	Ti	
1	3,65	5,20	75,00	0,4322
2	2,85	3,50	73,50	0,4326
3	3,25	2,45	72,00	0,4324
4	2,73	3,20	62,10	0,4326

Взаимодействие карбида титана с оксидными системами

С целью выбора составов шлаков, рафинирующих шлифотходы от абразивных частиц и не взаимодействующих с пористой прессовкой из карбида титана в процессе пропитки проведен анализ процессов

взаимодействия карбида титана с оксидными системами. Экспериментальное исследование кинетических закономерностей растворения карбида титана в шлаковых расплавах методом вращающегося диска показало, что при взаимодействии со шлаками, принадлежащими системе $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, содержащими 2-6 % FeO или NiO , происходит интенсивное газовыделение, и скорости взаимодействия не зависят от угловой скорости вращения образца. Энергии активации процесса растворения составляют 216-280 кДж/моль, их четкой зависимости от состава шлака не обнаружено.

Термодинамический и кинетический анализ процессов взаимодействия карбида титана со шлаками на основе $\text{CaO - Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ (до 30 %) - TiO_2 (до 2 %) показал, что в температурном интервале 1623-1823 К они инертны по отношению к карбиду и могут быть использованы как технологическая среда для спекания и термообработки композиций на основе карбида титана, последний, в свою очередь, можно использовать как огнеупорный материал для расплавления и выдержки оксидных расплавов.

Разработка технологии получения сплавов TiC - Pb5 с использованием отходов шлифования

Флюс, ассимилирующий абразивные частицы и очищающий поверхность шлифотходов от оксидной пленки, должен удовлетворять следующим требованиям:

- температура плавления на 100-150 градусов меньше, чем температура пропитки;
- компоненты флюса должны обладать низкой летучестью в вакууме при температуре пропитки;
- высокая ассимилирующая способность по отношению к абразивным частицам и оксидным пленкам;
- флюс не должен взаимодействовать с карбидом титана и проникать в поры прессовки;
- невысокая стоимость и недефицитность компонентов флюса.

Исследования показали, что наиболее приемлемым составом соответствуют пределы концентраций 55-65 % CaO , 15-25 % SiO_2 , 15-25 % Al_2O_3 и 1-2 % TiO_2 .

Шлифотходы и мелкораздробленный флюс (фракция менее 0,5 мм) тщательно перемешивали в соотношении 3:1 и прессовали без пластификатора в брикеты, размеры которых определяются размерами и

пористостью карбидной прессовки. Усилие прессования 50-100 МПа. Пропитку проводили методом наложения при 1750 ± 10 К в вакууме 0,3 Па. Оптимальной скоростью нагрева до 1270 К является 10-15 град/мин, в интервале 1270-1730 К - 25-35 град/мин. Выдержка при температуре пропитки определяется размерами изделия. Охлаждение с печью. После пропитки на поверхности образца остается легко отделяющаяся шлаковая "корона".

Предложенная технология позволяет осуществить пропитку пористых карбидных каркасов шлифотходами без предварительной сепарации абразивных частиц и восстановления оксидных пленок с поверхности металла. Прочностные характеристики полученных по описанной технологии композиций приведены в табл. 6.

Таблица 6

Механические характеристики карбидостали TiC-P6M5

Состав, %об.		пористость, %	$\sigma_{сж}$, МПа		$\sigma_{изг}$, МПа	
TiC	P6M5		1	2	1	2
55	45	1,0-2,0	1300-1400	1400-1450	1000-1100	1000-1100
45	55	2,0-3,0	1000-1100	1100-1200	1100-1200	1100-1200

1 - после изготовления; 2 - после термообработки.

Твердость композиций после отжига составляет 82-86 HRA, после закалки в масле с 1270-1290 К и отпуска (800 К) существенно не изменяется.

Износостойкость сплавов изучали на установке, позволяющей определять удельную работу абразивного износа, которая для закаленной стали P6M5 составляет 14,5-16,6 Дж/мм², а для сплавов TiC-P6M5 (45-55 об % TiC) 19,4-20,6 Дж/мм². Высокая износостойкость и достаточные прочностные характеристики обуславливают возможность использования карбидосталей TiC-P6M5 в качестве износостойких материалов, работающих в условиях сухого трения и интенсивного износа.

Работоспособность сплавов, полученных по предложенной технологии, проверялась на фильерах правильных станков СММ-357 на Златоустовском комбинате строительных материалов и изделий. Стойкость фильер из закаленной стали P6M5 при правке арматурной проволоки диаметром 10 мм составляла не более 8-10 часов. Фильеры из предложенных сплавов показали стойкость в 15-20 раз выше. Экономический эффект составил 467,46 рублей на один станок.

ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ

1. Проведена оценка парциальных молярных характеристик титана и углерода в области гомогенности карбида титана и в сплавах на основе железа и никеля. Рассчитаны и построены изотермические сечения фазовых диаграмм систем $Me-Ti-C$ ($Me - Fe, Ni$) в областях, богатых металлом, с учетом наличия у карбида титана широкой области гомогенности.

2. Предложен алгоритм расчета состава фаз после высокотемпературного взаимодействия карбида и связки при получении сплавов TiC_x-Fe и TiC_x-Ni . Показано, что при взаимодействии нестехиометрического карбида титана с металлической связкой титан и углерод переходят в раствор не в пропорциональных количествах, что обуславливает изменение как состава карбида, так и состава связки. В зависимости от состава композиций возможно как науглероживание, так и практически полное обезуглероживание связывающего металла. Масса растворившегося карбида титана зависит от состава фаз и количественного соотношения между ними.

3. Проанализированы результаты экспериментальных исследований по распределению элементов между карбидной фазой и связкой в карбидостаях. Показано, что при жидкофазном спекании Mo , Cr и W из связки могут переходить в карбидную фазу, что обуславливает образование "кольцевой структуры". Предложена методика расчета равновесных составов сложного карбида и связки в карбидостаях при различных соотношениях между фазами. Проведен анализ перераспределения Mo , Cr , W между металлом и карбидной фазой, а также условий образования сложного карбида в системе $TiC-P6M5$. Показано, что до 50 % от содержания легирующих из связки может переходить в карбидную фазу в процессе жидкофазного спекания композиций. Проведено экспериментальное исследование процессов образования сложных карбидов при жидкофазном спекании композиций $TiC-P6M5$. Полученные экспериментальные данные согласуются с результатами термодинамического расчета.

4. Исследованы термодинамические и кинетические закономерности взаимодействия карбида титана с оксидными расплавами. Показано, что шлаки на базе $CaO-Al_2O_3-SiO_2$ с добавками TiO_2 (1-2 %) инертны по отношению к карбиду титана и могут быть использованы в ка-

ботки композиций на основе карбида титана.

5. Разработана технология получения карбидосталей $TiC-P6M5$ (45-55 об %) методом пропитки пористых карбидных каркасов отходами шлифования стали $P6M5$ с использованием шлаковых смесей, рафинирующих шлифотходы от абразивных частиц и оксидных пленок. Проведены промышленные испытания фильер из сплавов $TiC-P6M5$ на правильных станках $СММ-357$ на Златоустовском комбинате строительных материалов и изделий. Показано, что стойкость опытных фильер в 15-20 раз выше по сравнению с фильерами из закаленной стали $P6M5$. Экономический эффект составил 467,46 рублей на один станок.

Основное содержание диссертации изложено в следующих работах:

1. Фраге Н.Р., Соколова Е.В. Анализ стабильности тугоплавких соединений в жидком металле. - В сб.: Совершенствование машиностроительных материалов, конструкций машин и методов обработки деталей. - Челябинск, 1986. - С. 3-8.

2. Взаимодействие карбида титана с расплавом стали $P6M5$ / Фраге Н.Р., Соколова Е.В., Гуревич Ю.Г., Чуманов В.И. // Шестая всесоюзная научная конференция по современным проблемам электрометаллургии стали. Тезисы докладов. - Челябинск: ЧПИ, 1987. - С. 25-26.

3. Соколова Е.В. Анализ стабильности карбида титана в расплавах железа, насыщенных углеродом. В сб.: Совершенствование машиностроительных материалов, конструкций машин и методов обработки деталей. - Челябинск: ЧПИ, 1988. - С. 36-40.

4. Стабильность карбида титана в расплавах железа и никеля / Фраге Н.Р., Гуревич Ю.Г., Соколова Е.В., Чуманов В.И. // Известия АН СССР. Металлы. - 1989. - № 3. - С. 33-37.

5. О взаимодействии карбонитридов титана с железом и никелем / Фраге Н.Р., Гуревич Ю.Г., Соколова Е.В., Леонovich Б.И. // Известия АН СССР. Металлы. - 1989. - № 4. - С. 176-180.

6. Фраге Н.Р., Соколова Е.В., Чуманов В.И. Анализ диаграммы состояния системы $Me-Ti-C-N$ и прогнозирование процессов газовой-деления при получении композиций $Me-TiC_xN_y$ ($Me - Fe, Ni$). В кн.: Диаграммы состояния металлических систем: Тез. докл. V Всесоюз. совещ. - Москва, 1989, С. 291.

7. Взаимодействие карбида титана со сталью $P6M5$ / Соколова Е.В.,

Фраге Н.Р., Гуревич Ю.Г., Чуманов В.И. // Порошковая металлургия.- 1991.- № 1.- С. 68-72.

8. Фраге Н.Р., Соколова Е.В. Термодинамические условия образования сложных карбидных фаз в карбидостаях на основе карбида титана. В кн.: Молодежь и научно-технический прогресс в производстве и использовании металла: Тез. докл. Всесоюз. науч.-техн. конф.- Москва, 1989, С. 61.

9. Соколова Е.В., Фраге Н.Р. Фазовые равновесия в системе $Me-Ti-C$. В кн.: Строение и свойства металлических и шлаковых расплавов: Тез. докл. VII Всесоюз. конф.- Челябинск, 1990, Т.1.- часть 2.- С. 293-295.

10. Фраге Н.Р., Соколова Е.В., Гуревич Ю.Г. Термодинамические принципы прогнозирования структурных характеристик сплавов на основе карбида титана со связками из легированных сталей. В кн.: Базы физико-химических и технологических данных для оптимизации металлургических технологий: Тез. докл. Второго Всесоюз. совещ.- Курган, 1990, С. 173-174.

Соколова

Подписано к печати 03.04.91. . Формат 60x90 1/16. Печ. л. I
Уч. -изд. л. I. Тираж 100 экз. Заказ 79/206.

УОП ЧГТУ. 454080. Челябинск, пр. им.В.И.Ленина, 76.