

32. Panigrahi B. B., Godkhindi M. M., Das K. et al. // J. Mater. Research. 2005. Vol. 20. P. 827.
33. Panigrahi B. B., Godkhindi M. M., Das K. et al. // Mater. Sci. Eng. A. 2005. Vol. 396. P. 255.
34. Goren-Muginstein G. R., Berger S., Rosen A. // Nanostructur Mater. 1998. Vol. 10. P. 795.
35. Groza J. R. // Intern. J. Powder Metall. 1999. Vol. 35. P. 59.
36. Saitou K. // Scripta Mater. 2006. Vol. 54. P. 875.
37. Paul B., Jain D., Bidaye A. C., Sharma I. G., Pillai C. G. S. // Thermochim. Acta. 2009. Vol. 488. P. 54.
38. Paul B., Jain D., Chakraborty S. P. et al. // Thermochim. Acta. 2011. Vol. 512. P. 134.
39. Zaitsev A. A., Kurbatkina V. V., Levashov E. A. // Rus. J. Non-Ferrous Metals. 2008. Vol. 49, № 2. P. 120.
40. Панов В. С., Чувилин А. М. Технология и свойства спеченных твердых сплавов и изделий из них. М.: Изд-во МИСиС, 2001.

УДК 546.261 : 548.075

ЗАКОНОМЕРНОСТИ РЕАКЦИЙ КАРБИДОВ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ IV, V ГРУПП С НИКЕЛЕМ

© 2014 г. **В. А. Жилиев**

Институт химии твердого тела (ИХТТ) УрО РАН, г. Екатеринбург

Статья поступила в редакцию 04.04.13 г., подписана в печать 18.06.13 г.

В. А. Жилиев – докт. техн. наук, канд. хим. наук, вед. науч. сотр. ИХТТ УрО РАН (620990, г. Екатеринбург, ГСП, ул. Первомайская, 91).
Тел.: (343) 362-35-24. E-mail: zhilyaev@ihim.uran.ru, zhilyaev@outlook.com

Обобщены закономерности протекания реакций карбидов переходных металлов IV, V групп с никелем. Установлено, что взаимодействие близких к стехиометрии карбидов $\text{Me}^{\text{IV/V}}\text{C}$ с Ni характеризуется преимущественным растворением углерода, а сильнодефектных – металла. Соответственно изменяется и состав карбидной фазы. Скорость изменения состава карбида в процессе растворения увеличивается в ряду $\text{Me}^{\text{IV}}\text{C} \rightarrow \text{Me}^{\text{V}}\text{C}$, а также с ростом отношения Me/X в области его гомогенности. Показано, что химическая активность карбидов $\text{Me}^{\text{IV/V}}\text{C}$ в смесях с никелем является функцией термодинамической активности компонентов, входящих в их состав. Экспериментально подтверждено, что системы $\text{Me}^{\text{IV/V}}\text{C}_x$ ($x \rightarrow 1$) – Ni не являются квазибинарными. Установлено, что растворение никеля в решетке карбидов $\text{Me}^{\text{V}}\text{C}$ приводит к подавлению фазового перехода беспорядок – порядок и стабилизации структуры типа NaCl.

Ключевые слова: карбиды, никель, взаимодействие, растворимость, реакции.

There were summarized relationships of reaction execution's carbides of transition metals of IV, V groups with nickel. There was specified that interaction of near to stoichiometry carbides $\text{Me}^{\text{IV/V}}\text{C}$ with Ni characterized by predominant carbon impregnation, and carbides with strong defective properties – metal impregnation. Accordingly, there is changed composition of carbide phase. Velocity of carbide composition's alteration in the process of impregnation increases in the range $\text{Me}^{\text{IV}}\text{C} \rightarrow \text{Me}^{\text{V}}\text{C}$, as well as with the growth of relation Me/X in the field of it homogeneity. There was demonstrated that chemical activity of carbides $\text{Me}^{\text{IV/V}}\text{C}$ in the mixtures with nickel are function of thermochemical activity of components, contained in it composition. There was affirmed experimentally that systems $\text{Me}^{\text{IV/V}}\text{C}_x$ ($x \rightarrow 1$) – Ni are not quasi-binary. There was demonstrated that dissolving of nickel in the lattice of carbides $\text{Me}^{\text{V}}\text{C}$ leads to suppression of phase translation disorder – order and stabilization of structure of type NaCl.

Key words: carbides, nickel, interaction, solvability, reactions.

ВВЕДЕНИЕ

Металлоподобные тугоплавкие фазы внедрения (ТФВ) – кубические (типа NaCl) карбиды, нитриды и монооксиды переходных металлов IV, V групп – характеризуются уникальным сочетанием физико-механических свойств. Однако химическая активность ТФВ [1] существенно ограничивает возможности получения композиционных материалов на их основе методами

порошковой металлургии, затрудняет разработку соответствующих технологических процессов. Лишь знание специфических особенностей и закономерностей проявления межфазной активности ТФВ в контакте с различными реагентами позволяет успешно преодолеть эти трудности.

В настоящей работе обобщаются результаты исследований механизма взаимодействия карбидов переходных металлов IV, V групп с никелем,

как новые, так и частично опубликованные в малодоступных источниках [2–6].

1. ЗАКОНОМЕРНОСТИ ПРОЯВЛЕНИЯ ХИМИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ КАРБИДОВ В ПОРОШКОВЫХ СМЕСЯХ С НИКЕЛЕМ

В данном разделе излагаются результаты исследования механизма взаимодействия порошкообразных (размер зерен $d = 40 \div 45$ мкм) карбидов $\text{Me}^{\text{IV,V}}\text{C}$ с карбонильным никелем ($d = 2 \div 3$ мкм).

Брикетируемые смеси исходных компонентов, содержащие 20, 50 и 80 % Ni, отжигались в атмосфере аргона марки Ч при $t = 1150$ °С в течение $\tau = 5 \div 60$ ч. Полученные образцы изучали следующими методами анализа: химическим, рентгенофазовым (РФА, дифрактометры Дрон-2,0 и Stadi P), рентгеноспектральным (РСМА, микроанализатор JСХА-733), термическим (ДТА-ТГ, анализатор Thermoflex) и денситометрии (путем гидростатического взвешивания в метаксилоле). Для уточнения промежуточных составов карбидной фазы проводилась процедура фазового разделения реагентов (металлическая фаза отделялась от тугоплавкой путем ее растворения в горячей соляной кислоте) с последующим химическим анализом ТФВ и раствора.

Выяснению подлежали следующие вопросы.

1. Являются ли системы карбид–никель квазибинарными? В литературе на этот счет можно встретить самые разнообразные мнения – квазибинарные, частично квазибинарные, неквазибинарные.

2. Каков характер растворения карбидов в никеле – конгруэнтный или инконгруэнтный? Каковы кинетические особенности протекания процесса растворения карбидов в никеле?

3. Какова растворимость никеля в карбидах? Каков тип образующегося при этом твердого раствора? Влияет ли присутствие никеля в решетке карбидов $\text{Me}^{\text{IV,V}}\text{C}$ на их склонность к упорядочению?

Обобщенные результаты проведенных исследований приведены ниже в виде соответствующих кинетических зависимостей (рис. 1–4) и схем протекания химических процессов.

Для наглядности и полноты описания изучаемых процессов нами приняты следующие условные обозначения:

----> – преимущественное растворение карбидной фазы в никеле;

Ni (ss) – твердый раствор на основе никеля;

Ni (ℓ) – расплав на основе никеля;

→ – кристаллизация расплава при охлаждении системы;

▢ – эвтектика.

Система TiC–Ni

Химизм взаимодействия:

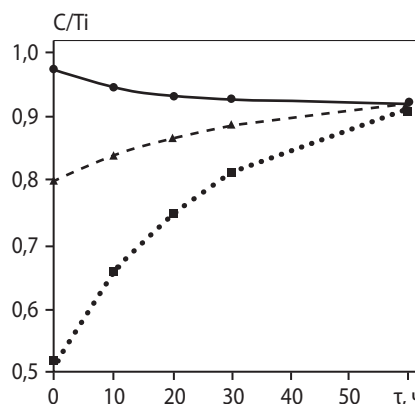
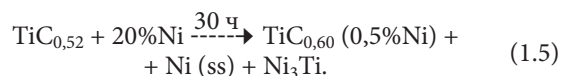
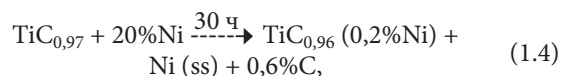
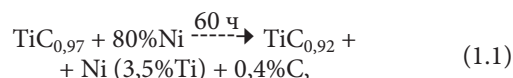
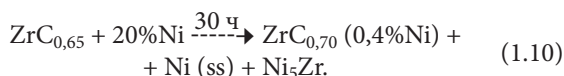
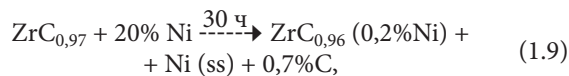
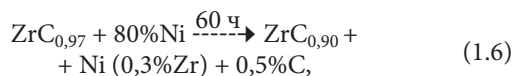
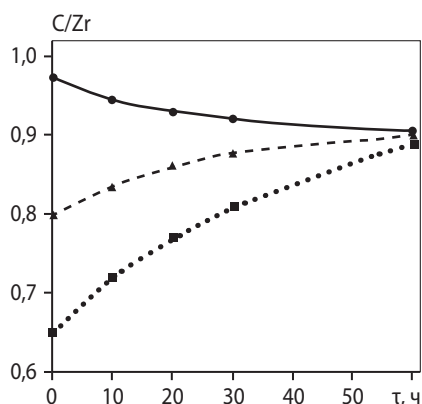
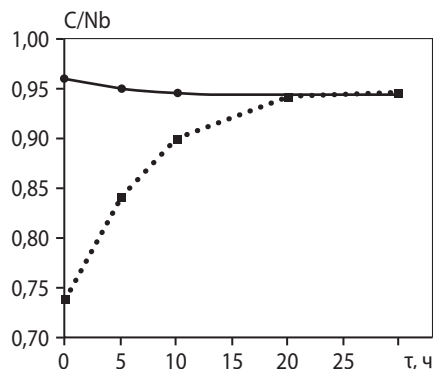
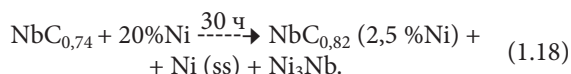


Рис. 1. Кинетика изменения состава ТФВ в смесях $\text{TiC}_x + 80\% \text{Ni}$

Система ZrC–Ni

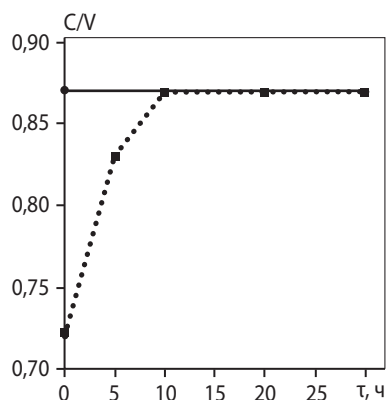
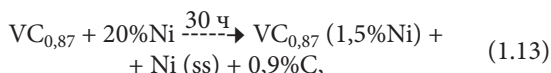
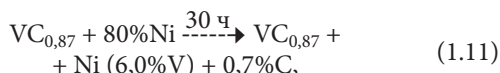
Химизм взаимодействия:



Рис. 2. Кинетика изменения состава ТФВ в смесях $ZrC_x + 80\%Ni$ Рис. 4. Кинетика изменения состава ТФВ в смесях $NbC_x + 80\%Ni$

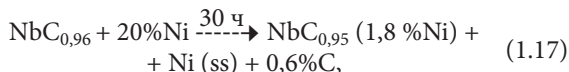
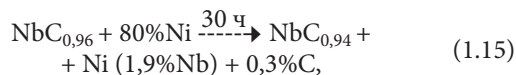
Система VC–Ni

Химизм взаимодействия:

Рис. 3. Кинетика изменения состава ТФВ в смесях $VC_x + 80\%Ni$

Система NbC–Ni

Химизм взаимодействия:



Влияние никеля на структурную стабильность карбидов $Me^V C$

Для оценки такого влияния Ni были проведены следующие эксперименты. Никельсодержащие карбиды $VC_{0,87}$, $VC_{0,81}$ и $NbC_{0,82}$, полученные по реакциям (1.13), (1.14) и (1.18), были отделены от металлических фаз, проанализированы на содержание углерода и исследованы методом ДТА в интервале $t = 25 \div 1300$ °С. Оказалось, что эндотермические эффекты, сопровождающие фазовый переход порядок–беспорядок в аналогичных чистых (без никеля) образцах ($V_8C_7 \rightarrow VC_{0,87}$, $V_6C_5 \rightarrow VC_{0,83}$ и $Nb_6C_5 \rightarrow NbC_{0,83}$) при температурах соответственно 1130, 1260 и 1050 °С, в этом случае не наблюдаются. Можно предположить, что причиной данного обстоятельства является появление вакансий в подрешетке металла карбидной фазы, т. е. формирование твердого раствора замещения–вычитания. Сравнение рентгенографической и пикнометрической плотности никельсодержащих карбидов подтвердило это предположение.

Так, если параметр решетки однофазного карбида $VC_{0,87}$, содержащего 1,5 % Ni, уменьшается относительно слабо (от 0,4165 до 0,4162 нм), то его пикнометрическая плотность – весьма существенно (от $5,62 \pm 0,02$ до $5,52$ г/см³). Ее величина значительно ниже теоретического значения, рассчитанного в предположении образования твердого раствора замещения типа $Me_{1-n}Ni_nC_x$ (последние формируются, как показано нами в [4], при растворении никеля в решетке карбидов $Me^{IV}C_x$).

Анализ приведенных выше результатов позволяет констатировать следующее:

– взаимодействие карбидов $\text{Me}^{\text{IV,V}}\text{C}$ с никелем характеризуется преимущественным растворением тугоплавкой фазы в металлической. Процесс растворения является инконгруэнтным, т. е. сопровождается изменением химического состава карбидной фазы;

– степень растворения карбидов в никеле при прочих равных условиях увеличивается от $\text{Me}^{\text{IV}}\text{C}$ до $\text{Me}^{\text{V}}\text{C}$, а также с уменьшением содержания углерода в растворяющейся фазе;

– системы MeC_x ($x \rightarrow 1$) – Ni не являются квазибинарными;

– растворимость никеля в ТФВ при $t = 1150^\circ\text{C}$ составляет 0,2–0,5 % в $\text{Me}^{\text{IV}}\text{C}$ и 1,5–2,5 % в $\text{Me}^{\text{V}}\text{C}$;

– присутствие никеля в решетке карбидов VC_x и NbC_x стабилизирует структуру типа NaCl и предотвращает протекание фазового перехода беспорядок–порядок.

В заключение этого раздела отметим, что механизм взаимодействия карбидов с никелем тесно связан с термодинамической активностью (химическим потенциалом) составляющих их компонентов. Действительно, если активность углерода в карбиде приближается к единице (MeC_x при $x \rightarrow 1$), его связь с решеткой ТФВ резко ослабляется [7]. В результате в никеле преимущественно растворяется углерод карбидной фазы.

При отклонении состава карбида от стехиометрии термодинамическая активность углерода снижается, а металла растет. В карбидах с минимальным содержанием углерода активность металлического компонента ТФВ уже на несколько порядков (от 3 в VC_x до 9 в ZrC_x [8–10]) превышает соответствующую величину для углерода. Следствием повышенной активности металлического компонента ТФВ является его преимущественное (по сравнению с углеродом) растворение в никеле. Соответственно, изменяется и состав растворяющейся фазы – увеличивается содержание в ней углерода.

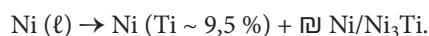
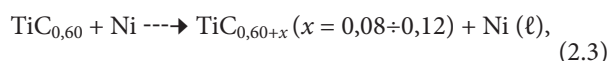
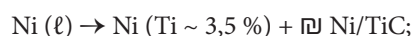
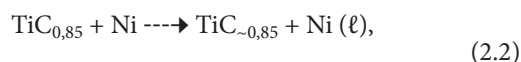
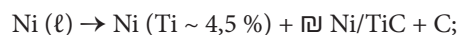
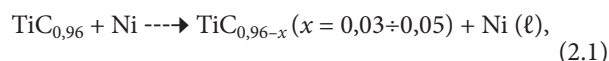
2. ЗАКОНОМЕРНОСТИ КОНТАКТНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ КАРБИДОВ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ IV ГРУППЫ С РАСПЛАВОМ НИКЕЛЯ

В данном разделе излагаются результаты исследования механизма взаимодействия компактных образцов $\text{Me}^{\text{IV}}\text{C}$ с расплавом никеля.

Горячепрессованные образцы карбидов ($\varnothing 10$ мм, $h = 5$ мм, пористость $P = 1 \div 3$ %) размещались на таблетке никеля тех же формы и размеров. Изотермические отжиги проводились в атмосфере аргона при температуре $t = 1450^\circ\text{C}$ в течение 0,5 и 1 ч. После окончания эксперимента образцы разрезались перпендикулярно контактной границе, шлифовались и полировались. Химический состав контактирующих фаз и особенности их микроструктуры изучали методами РСМА и растровой электронной микроскопии.

Система TiC–Ni

Начальные стадии растворения карбида титана в расплаве никеля ($t = 1450^\circ\text{C}$, $\tau = 0,5$ ч) протекают в соответствии со следующими реакционными схемами:



Из представленных данных видно, что если состав TiC близок к стехиометрии, в расплав преимущественно переходит углерод, а если далек – то титан. Карбид $\text{TiC}_{0,85}$ растворяется в никеле конгруэнтно. Относительная скорость его растворения, оцениваемая по количеству титана, перешедшего в расплав, является минимальной (рис 5).

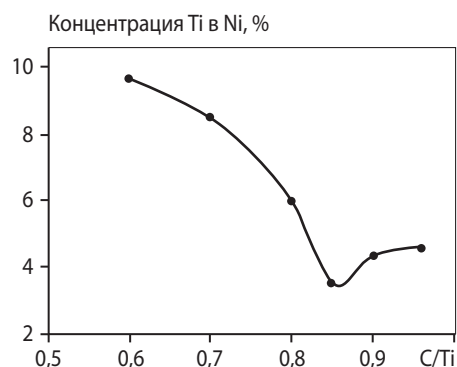
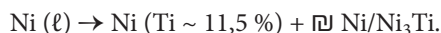
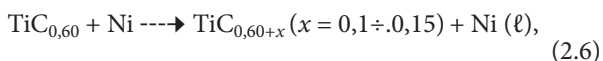
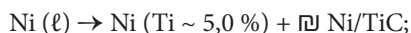
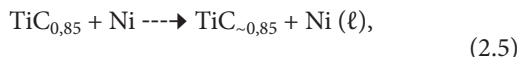
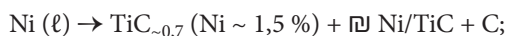
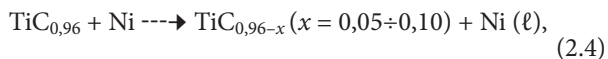


Рис. 5. Влияние состава карбида титана на относительную скорость растворения в никеле ($t = 1450^\circ\text{C}$, $\tau = 0,5$ ч)

Со временем ($t = 1450\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\tau = 1\text{ ч}$) процесс взаимодействия развивается глубже:

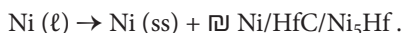
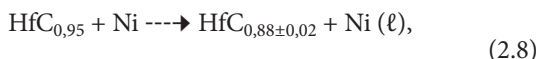
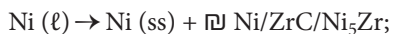
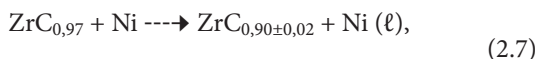


При этом характер металлической зоны образца $\text{TiC}_{0,96}/\text{Ni}$ меняется от доэвтектического к заэвтектическому. Важно отметить, что первично кристаллизующаяся при охлаждении системы карбидная фаза (реакция 2.4) близка по составу к нижней границе области гомогенности ($\text{C} \sim 15\%$, $a = 4,316\text{ \AA}$) и содержит до 1,5% Ni. В металлической фазе как образца, так и соответствующей порошковой смеси присутствуют выделения свободного углерода.

Инконгруэнтный характер растворения карбида титана в никеле является, очевидно, следствием его твердорастворной природы [11, 12].

Системы ZrC–Ni и HfC–Ni

Взаимодействие карбидов $\text{ZrC}_{0,97}$ и $\text{HfC}_{0,95}$ с никелем ($t = 1450\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\tau = 1\text{ ч}$) также характеризуется преимущественным растворением углерода. Однако в отличие от системы $\text{TiC}_{0,96}$ –Ni продукты взаимодействия в этом случае представлены тройными эвтектиками, включающими в свой состав карбид $\text{Me}^{\text{IV}}\text{C}$ и интерметаллид Ni_5Me :



Об образовании интерметаллидов Ni_5Zr и $\epsilon\text{-NiZr}$ при изучении смачиваемости ZrC никелем сообщалось и в работах [13, 14]. Сложным характером взаимодействия в этих системах обусловлен, по-видимому, большой разброс литературных данных по температурам плавления эвтектик Ni/ZrC (1150–1290 $^{\circ}\text{C}$) и Ni/HfC (1230–1330 $^{\circ}\text{C}$) [15, 16]). Согласно результатам нашего ДТА-исследования (аргон, скорость на-

грева 10 град/мин) температуры появления жидкой фазы в порошковых смесях $\text{ZrC}_{0,97}$ –Ni и $\text{HfC}_{0,95}$ –Ni составляют соответственно 1180 и $1190 \pm 10\text{ }^{\circ}\text{C}$.

ВЫВОДЫ

1. Установлено, что взаимодействие близких к стехиометрии карбидов $\text{Me}^{\text{IV/V}}\text{C}$ с никелем характеризуется преимущественным растворением углерода, а сильнодефектных – металла. Соответственно изменяется состав растворяющейся фазы. Скорость изменения состава карбида в процессе растворения увеличивается в ряду $\text{Me}^{\text{IV}}\text{C} \rightarrow \text{Me}^{\text{V}}\text{C}$, а также с ростом отношения Me/X в области его гомогенности.

2. Определена растворимость никеля в карбидах $\text{Me}^{\text{IV}}\text{C}$ и $\text{Me}^{\text{V}}\text{C}$ при температуре 1150 $^{\circ}\text{C}$, составившая соответственно 0,2–0,5 % и 1,5–2,5 %, увеличиваясь с отклонением состава ТФВ от стехиометрии.

3. Впервые установлено, что растворение никеля в решетке карбидов $\text{Me}^{\text{V}}\text{C}$ приводит к подавлению фазового перехода беспорядок–порядок и стабилизации структуры типа NaCl. Предполагается, что причиной проявления этого эффекта является образование вакансий в подрешетке металла карбидной фазы.

4. Показано, что химическая активность компонентов, входящих в состав карбидов переходных металлов IV, V групп, является функцией их термодинамической активности.

5. Экспериментально подтверждено, что системы MeC_x –Ni ($x \rightarrow 1$) не являются квазибинарными. Констатируется, что неквазибинарность систем MeC –Ni, инконгруэнтный характер растворения карбидов в никеле и наличие тесной связи между величинами химической и термодинамической активности компонентов карбидных фаз являются следствием твердорастворной природы этого класса веществ.

ЛИТЕРАТУРА

1. The chemistry of transition metal carbides and nitrides / Ed. S. T. Oyama. Glasgow: Blackie Academic & Professional, 1996.
2. Жилиев В. А., Федоренко В. В., Швейкин Г. П. // Теория и технология процессов порошковой металлургии. Свердловск: УНЦ АН СССР, 1978. С. 60.

3. Жилиев В. А., Федоренко В. В. // Тугоплавкие соединения. Киев: ИПМ АН УССР, 1981. С. 51.
4. Жилиев В. А., Могилевская И. С. // Тез. докл. IX Всесоюз. совещ. по кинетике и механизму реакций в твердом теле. Алма-Ата: ОИФ АН СССР, 1986. Т. 1. С. 20.
5. Жилиев В. А. // Конструкции из композиционных материалов. 2006. Вып. 4. С. 192.
6. Жилиев В. А., Патраков Е. И. // Сб. докл. X Междунар. конф. «Физико-химические процессы в неорганических материалах». Кемерово: КемГУ, 2007. С. 69.
7. Куликов И. С. Термодинамика карбидов и нитридов: Справочник. Челябинск: Металлургия, 1988.
8. Болгар А. С., Турчанин А. Г., Фесенко В. В. Термодинамические свойства карбидов. Киев: Наук. думка, 1973.
9. Тот Л. Карбиды и нитриды переходных металлов. М.: Мир, 1974.
10. Guillermet A. F. // J. Alloys and Compounds. 1995. Vol. 217. P. 69.
11. Жилиев В. А. // Материаловедение. 2012. № 3. С. 3.
12. Жилиев В. А. // Там же. № 4. С. 3.
13. Самсонов Г. В., Панасюк А. Д., Козина Г. К., Дьяконова Л. В. // Карбиды и сплавы на их основе. Киев: Наук. думка, 1976. С. 56.
14. Utebayashi S., Kishi K., Tani E. et al. // J. Ceramic Soc. Jap. 1985. Vol. 93, № 1. P. 51.
15. Шурун А. К., Дмитриева Г. П. // Диаграммы состояния карбид- и нитридсодержащих систем. Киев: ИПМ АН УССР, 1981. С. 28.
16. Холлек Х. Двойные и тройные карбидные и нитридные системы переходных металлов: Справочник. М.: Металлургия, 1988.

УДК 621.785.54

ЛАЗЕРНАЯ ТЕРМИЧЕСКАЯ ОБРАБОТКА КОЛЬЦЕВЫХ ВЫСТУПОВ ИЗ ПОРОШКОВОЙ МЕДИСТОЙ СТАЛИ (ПСЕВДОСПЛАВА СТАЛЬ–МЕДЬ)

© 2014 г. **В. Г. Гилев, Е. А. Морозов, Е. С. Русин, А. М. Ханов**

ЗАО «Новомет-Пермь», г. Пермь

Пермский национальный исследовательский политехнический университет (ПНИПУ)

Статья поступила в редакцию 10.07.13 г., доработана 04.04.14 г., подписана в печать 10.04.14 г.

Гилев В. Г. – канд. техн. наук, инженер-исследователь ЗАО «Новомет-Пермь» (614065, г. Пермь, шоссе Космонавтов, 395). E-mail: gilev@novomet.ru.

Морозов Е. А. – аспирант, руководитель лаборатории лазерной наплавки ПНИПУ (614990 г. Пермь, Комсомольский пр-т, 29). E-mail: morozov.laser@gmail.com.

Русин Е. С. – аспирант ПНИПУ, инженер ЗАО «Новомет-Пермь». E-mail: rusin.es@novomet.ru.

Ханов А. М. – докт. техн. наук, проф., декан механико-технологического факультета ПНИПУ, зав. кафедрой «Конструирование машин и технология обработки материалов» ПНИПУ. E-mail: mtf-dekanat@pstu.ru.

Приведены результаты исследований микроструктуры и микротвердости поверхностного слоя кольцевых выступов на дисках из порошкового псевдосплава сталь–медь после проведения лазерной термической обработки волоконным лазером мощностью 1 кВт. При этом выявлено, что в материале кроме зоны полного плавления образуется область частичного оплавления, в которой оно происходит в объемах низкоплавкой составляющей (меди) в исходной структуре и контактирующих с ними участков стальной матрицы. Затем следует зона закалки из твердого состояния, в которой на лучших образцах достигается максимальная микротвердость до 1000 HV в объеме мартенсита, образующегося в перлитных колониях исходного материала сталь–медь.

Ключевые слова: лазерная термообработка, порошковая металлургия, псевдосплав сталь–медь, микроструктура, микротвердость.

There were described results of investigations of microstructure and micro hardness of surface layer of collar step on disk plate from powder pseudo alloy steel – copper after carrying out of laser thermal treatment by fiber laser with capacity of 1 kW. There was revealed that under laser thermal treatment of pseudo alloy steel – copper except of full melting zone is developed field of partial flashing, that occurred in the volumes of low-melting component (copper) in parent structure and contacting sites of steel matrix. Then followed zone of quenching from solid state, in which for better samples was reached maximum micro hardness up 1000 HV in the volume of martensite, forming in perlite colony of initial material steel – copper.

Key words: laser thermal treatment, powder metallurgy, pseudo alloy steel – copper, microstructure, micro hardness.