

135
Государственный комитет СССР
по народному образованию

Челябинский политехнический институт
имени Ленинского комсомола

На правах рукописи

БЕЛОЗЕРОВ Борис Петрович

УДК 541.1:(18.041 + 182.02)

КИНЕТИКА РОСТА ЧАСТИЦ ДИСПЕРСНОЙ
ФАЗЫ В МЕТАЛЛИЧЕСКОЙ МАТРИЦЕ

02.00.04 - "Физическая химия"

АВТОРЕДАКТАР

диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Челябинск
1989

Работа выполнена в Челябинском политехническом институте имени Ленинского комсомола.

Научный руководитель - доктор технических наук, профессор
Ю.Г.Гуревич.

Официальные оппоненты:

доктор технических наук, старший научный сотрудник

А.А.Дерябин,

кандидат физико-математических наук, доцент

В.П.Бескачко.

Ведущее предприятие - Челябинский государственный университет.

Задача диссертации состоится "1" ноября 1989г.,

в 15 часов, на заседании специализированного совета

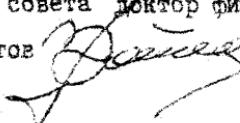
д 053.13.03 Челябинского политехнического института имени
Ленинского комсомола.

Адрес института: 454080, 454080. Челябинск, пр.им. В.И. Ленина, 76.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Челябинского
политехнического института.

Автореферат разослан "29" сентября 1989г.

Ученый секретарь специализированного совета доктор физико-ма-
тематических наук, профессор В.С.Зотов



ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. В решениях XXVII съезда НИСС важное место отводится созданию материалов и изделий из них методом порошковой металлургии. Более роль в решении этой задачи играют результаты физико-химических исследований процессов, протекающих в системах дисперсная фаза - матрица при термообработке порошковых смесей. Эти исследования необходимы, в частности, для совершенствования технологии жидкокристаллического спекания композиционных материалов на основе карбида титана (TiC) в металлической матрице, которые обладают высокой износостойкостью, твердостью, могут успешно работать в агрессивных средах и в условиях сухого трения. Выявление закономерностей процесса роста карбидных частиц в этих сплавах, совершенствование технологических режимов их получения является актуальной задачей современного материаловедения.

Работа выполнена в соответствии с координационным планом НИР АН СССР по направлению 2.26 "Физико-химические основы металлургических процессов" на 1981-1985 г.г., по проблеме 2.26.2 "Разработка новых высокопротективных металлургических процессов" по теме 2.26.213 "Физико-химические основы порошковых и композиционных материалов", Гос.регистр № 8109539 и комплексной научно-технической программой Минвуза РСФСР "Порошковая металлургия", утвержденной приказом Минвуза РСФСР № 2 от 02.01.80г. по научному направлению 2, разделу 2.4 "Создание методов получения исходных композиций и технологий материалов карбид титана - сталь".

Цель работы

1. Определение кинетических характеристик процесса роста дисперсных частиц в металлической матрице.
2. Нахождение на основе теоретических и экспериментальных исследований кинетических уравнений, описывающих зависимости среднего размера частиц от времени при термообработке системы дисперсная фаза - матрица.
3. Получение выражений для функций распределения частиц по размерам, которые совместно с кинетическими соотношениями позволяют описать эволюцию системы.

4. Выработка рекомендаций по технологическим режимам получения сплавов карбид титана-никель жидкокристалльным спеканием.

Для реализации поставленной цели были решены следующие задачи:

- исследовано влияние объемной доли дисперсной фазы C_V , её растворимости C_0 в матрице и среднего размера частиц D_i исходной дисперсной фазы на геометрические характеристики системы дисперсная фаза - матрица и на кинетику протекающих в ней процессов роста частиц;
- получены кинетические соотношения для процесса роста частиц в матрице и выражения для функций распределения их по размерам в готовом сплаве в случае постоянного среднего пересыщения $\Delta C(D_i)$ по объему системы относительно растворенного вещества частиц и в случае пересыщения, уменьшающегося с увеличением их среднего размера D ;
- исследовано влияние нестехиометрии карбида титана (TiC_x) на кинетику изменения размера его частиц в никеле.

Даны рекомендации по выбору химического состава карбида и величины его объемной доли в матрице, при которых скорость роста карбидных частиц будет минимальной. Определено время τ_i изотермической выдержки при получении сплавов карбид титана-никель методом жидкокристалльного спекания, при котором средний размер частиц карбида в готовом сплаве будет не более среднего размера D_i .

Научная новизна работы

1. Аналитически получены кинетические соотношения для роста частиц карбида в металлической матрице и выражения для функций распределения их по размерам с использованием общих положений теории роста кристаллов Косселя-Странского и вероятностных методов. Найденные соотношения позволяют прогнозировать процесс роста частиц и их распределение по размерам, например, при жидкокристалльном спекании сплавов.

2. Показано, что для карбида TiC_x при значении $x \approx 0,74$ скорость роста его частиц при жидкокристалльном спекании композиций TiC_x-Ni должна быть минимальной.

3. Установлено наличие минимума на кривой зависимости среднего

размера частиц карбида от времени τ при малой изотермической выдержке ($\tau < 0,5\text{ч}$), который обусловлен их растворением в начальный период взаимодействия с матрицей.

4. Разработана методика оценки продолжительности изотермической выдержки τ_i , при которой средний размер карбидных частиц в готовом сплаве не превзойдет среднего размера D_i частиц в исходном порошке.

Практическая значимость работы и её реализация

Разработаны рекомендации по выбору химического состава карбида титана и времени изотермической выдержки, позволяющие получать методом жидкокристаллического спекания сплавы карбид титана-никель со средним размером карбидных частиц меньше исходного. По предложенным технологическим режимам из сплава 70 % TiC-Ni жидкокристаллическим спеканием изготовлены фильтры для правки арматурной проволоки. Фильтры используются на Комбинате строительных материалов и изделий треста "Златоустметаллургстрой" г. Златоуста. Стойкость фильтров из сплава TiC-Ni в 10-15 раз больше, чем фильтр из закаленной стали Р6М5. Реальный экономический эффект от внедрения составляет 449,45 рублей в год на один стакан.

Апробация работы. Результаты работы докладывались и обсуждались на 36-42-ой Научно-технических конференциях ЧДИ (Челябинск, 1983-1989г.); на VI Всесоюзной конференции по строению и свойствам металлических и шлаковых расплавов (Свердловск, 1986г.); на региональной научно-технической конференции "Термическая обработка порошковых сталей" (Курган, 1987г.).

Публикации. По теме диссертации опубликовано 7 печатных работ.

Объем работы. Диссертация состоит из введения, четырех глав, выводов и приложения общим объемом 160 страниц, содержит в том числе 34 иллюстрации и 17 таблиц. Список литературы включает в себя 164 наименования.

ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

На основании отечественных и зарубежных источников анализируются исследования процессов роста и растворения твердых частиц в системах дисперсная фаза-матрица, реализующихся при жидкокристаллическом спекании сплавов, распаде пересыщенных твердых растворов, кристаллизации сплавов, раскислении стали. Рассматривается образующаяся в результате этих процессов структура сплавов и её связь со свойствами системы дисперсная фаза-матрица, с условиями протекания процессов роста и растворения дисперсных частиц. Основное внимание уделено работам Слёзова В.В., Лифшица И.М., Псарева В.И., Бонштейна С.З., Лебова Б.Я., Гольдштейна М.И. Процессы, протекающие в системах дисперсная фаза-матрица сопровождаются ростом и растворением частиц.

Для описания кинетики изменения размера частиц дисперсной фазы в матрице вводится понятие пересыщения в системе и, как правило, используются диффузионные уравнения. Однако величина пересыщения в системе относительно растворенного в матрице вещества дисперсной фазы может быть настолько мала, что корректность использования диффузионных уравнений ставится под сомнение. Это заставляет, не отказываясь от диффузионной теории, искать другие способы описания кинетики роста дисперсных частиц в матрице.

ФИЗИКО-МАТЕМАТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ИЗМЕНЕНИЯ РАЗМЕРА ЧАСТИЦ ДИСПЕРСНОЙ ФАЗЫ В МАТРИЦЕ

Выход кинетических соотношений и функций распределения частиц по размерам

Для описания кинетики роста дисперсных частиц в металлической матрице и нахождения их функции распределения по размерам в работе вводится понятие среднего по объему системы пересыщения $\bar{C}(D_i)$ относительно растворенного вещества частиц, которое обусловлено ненулевой кривизной поверхности раздела частица - матрица. Это дает возможность объединить все частицы дисперсной фазы в единый полидисперсный ансамбль взаимодейству-

ющих частиц и в то же время выделить в нем три группы частиц: растущие, растворяющиеся и не меняющие своего среднего размера при данных условиях в системе дисперсная фаза - матрица.

При выводе кинетических соотношений сделаны следующие допущения:

1. Частицы дисперсной фазы равномерно распределены по объему матрицы.
2. В матрице существует пересыщение относительно растворенного вещества частиц вследствие ненулевой кривизны поверхности раздела частица - матрица.
3. Процесс роста частиц не лимитируется скоростью растворения.
4. Вещество частиц имеет ограниченную растворимость в матрице. К моменту времени τ_0 в матрице установилось поле концентраций растворенного вещества.
5. Процесс перекристаллизации через матрицу есть процесс с последовательными стадиями, включающий в себя:
 - a) переход атома из матрицы на поверхность частицы с частотой v_1^0 ;
 - b) встраивание атома в решетку частицы с частотой v_s^0 .

В процессе реализуются обе стадии с результирующей частотой перехода

$$v_n = \frac{v_1^0 v_s^0 \Delta E(D)}{v_1^0 + v_s^0} = v_n^0 \Delta E(D). \quad (I)$$

6. Атомы в матрице совершают перескоки по всем направлениям с одинаковой вероятностью. Вероятности встраивания атомов в решетку частицы и ухода с поверхности частицы - различны.
7. Функция распределения частиц по размерам $\varphi(D, \tau)$ имеет смысл плотности распределения вероятностей и может быть представлена в виде произведения двух функций

$$\varphi(D, \tau) = f(\tau) \psi(D).$$

Для решения задачи описания кинетики роста дисперсных частиц рассматривается зависимость среднего расстояния между поверхностями частиц l_s от величин C_y, D и зависимость среднего размера D_0 частиц после растворения от C_y, C_0 и D_i . Получены соотношения:

$$l_s = \frac{D(1 - C_v)^{1/3}}{C_v^{1/3}}, \quad (2)$$

$$D_0 = \frac{D_i(C_v - C_0)^{1/3}}{C_v^{1/3}(1 - C_0)^{1/3}}; \quad C_v > C_0. \quad (3)$$

Из соотношения (2) видно, что при $C_v = 1$, $l_s = 0$ и $l_s \rightarrow \infty$ при $C_v \rightarrow 0$, что не противоречит физическому смыслу. Если $C_v = 0,125$, то $l_s = D$. При $C_v > 0,125$ $l_s < D$, а при $C_v < 0,125$ $l_s > D$.

Из соотношения для D_0 следует, что $D_0 = 0$, если $C_v = C_0$. Если дисперсная фаза нерастворима в матрице, то есть $C_0 = 0$, то из (2) следует $D_0 = D_i$.

С использованием полученных соотношений для l_s и D_0 и соотношения Томсона оценивается величина среднего по объему матрицы пересыщения $\bar{\Delta}C(D_i)$ относительно растворенного вещества частиц

$$\bar{\Delta}C(D_i) = \frac{8 C_0 \sigma M C_v^{2/3} (1 - C_0)^{1/3} \ln C_v}{3 D_i \rho N_A K_B T (C_v^{1/3} - 1) (C_v - C_0)^{1/3}}; \quad C_0 > C_0, \quad (4)$$

где σ - поверхностная энергия на границе раздела частица - матрица, $\text{Дж} \cdot \text{м}^{-2}$; M - молекулярная масса вещества частиц, $\text{кг} \cdot \text{моль}^{-1}$; ρ - плотность вещества частиц, $\text{кг} \cdot \text{м}^{-3}$; N_A - число Авогадро; K_B - постоянная Больцмана; T - температура, К.

Предполагается, что в течение некоторого времени $\bar{\Delta}C(D_i)$ в системе может оставаться постоянной, если величина C_v близка к единице и в системе есть растущие, растворяющиеся частицы и частицы, средний размер D_* которых не меняется. Полагая, что размер D_* (критический размер) обратно пропорционален величине среднего пересыщения получим

$$D_* = \frac{3 D_i (C_v^{1/3} - 1) (C_v - C_0)^{1/3}}{2 C_v^{2/3} (1 - C_0)^{1/3} \ln C_v}. \quad (5)$$

Оценки D_* по соотношению (5) для сплавов $TiC_{0,93}-Ni$ при $C_0 = 0,2 - 0,3$, $D_i = 3,2 \text{ мкм}$ и $C_v = 0,64 - 0,81$ дают зна-

чения $D_* = (1,59 \pm 1,63)$ мкм. Зависимость D_* от C_V - слабая.

Если атом, имеющий объем ω , переходит из матрицы на растущую частицу и встраивается на её поверхности, то объем частицы увеличивается на dV . Учитывая вероятность таких переходов, можно найти общее количество атомов, встроившихся в решетку частицы за время $d\tau$ и записать соотношение для изменения среднего размера частиц. Еще одно соотношение следует из баланса масс. В результате получим систему дифференциальных уравнений

$$\begin{cases} \omega V_n \Delta C(D) n \varphi(D, \tau) v = \frac{\kappa}{2} [2D \left(\frac{dD}{d\tau} \right)^2 + D^2 \frac{d^2 D}{d\tau^2}] \\ \frac{1}{6} \pi \rho n \varphi(D, \tau) v = - \frac{dm(\tau)}{d\tau} \end{cases} \quad (6)$$

где n - нормировочный множитель для $\varphi(D, \tau)$;

$v = dD/d\tau$ - скорость роста частицы, м/с; ρ - плотность вещества частицы, кг·м⁻³; $m(\tau)$ - масса растворенного вещества частиц в матрице, кг.

Система (6) сводится к дифференциальному уравнению

$$\frac{d^2 D}{d\tau^2} + \frac{2}{D} \left(\frac{dD}{d\tau} \right)^2 - \frac{\kappa}{D^3} \cdot \frac{dD}{d\tau} = 0. \quad (7)$$

Интегрируя уравнение (7) при условии $dD/d\tau = 0$ при $D = D_*$, получим соотношение для скорости роста частицы среднего размера D

$$v = \frac{dD}{d\tau} = \frac{\kappa}{D^2} \ln \frac{D}{D_*}, \quad (8)$$

где $\kappa = \frac{16 \omega V_n C_0 \sigma M \Gamma_{\tau}^{2/3} (1 - C_0)^{1/3} \ln C_V}{\pi D_* \rho N_A K_B T (C_V^{1/3} - 1) (C_V - C_0)^{1/3}}$ - константа скорости процесса. м³·с⁻¹.

Кривая зависимости $dD/d\tau$ от D по соотношению (8) имеет максимум при $D = \sqrt{e} D_*$.

Интегрирование соотношения (8) дает зависимость среднего размера частиц от времени

$$\int_{D_0}^D \frac{D^2 dD}{\ln D/D_*} = \kappa \tau, \quad (9)$$

где по сделанным оценкам $D_R \approx 1,2 D_*$.

Разлагая в ряд до второго члена около точки D_* функцию $\ln D/D_*$ в соотношении (8), получим выражение для скорости роста частицы

$$\frac{dD}{d\tau} \approx \kappa \left(\frac{1}{D_* D} - \frac{1}{D^2} \right), \quad (10)$$

которое с точностью до константы совпадает с соотношением Лифшица - Слезова для скорости роста областей новой фазы при распаде пересыщенных твердых растворов.

С использованием уравнения непрерывности в пространстве размеров $\frac{\partial \psi(D, \tau)}{\partial \tau} + \frac{\partial}{\partial D} [\psi(D, \tau) \cdot \frac{dD}{d\tau}] = 0$, для случая $\Delta C(D_i) = const$ получено аналитическое выражение функции распределения частиц дисперсной фазы по размерам

$$\psi(D, \tau_s) = \frac{D^2 \exp \left(\frac{-1}{\kappa \tau_s} \int_{D_*}^D \frac{D^2 dD}{\ln D/D_*} \right)}{\kappa \tau_s \ln D/D_*}, \quad (II)$$

где τ_s - время изотермической выдержки при жидкофазном спекании силикав.

Полученная функция распределения имеет максимум и асимметрию справа.

В работе считается, что объемная доля дисперсной фазы в системе мала, если среднее расстояние между поверхностями частиц больше среднего размера частиц. Согласно полученному для

в соотношению (2), малыми считаются значения $C_v < 0,125$. В этом случае предполагается, что величина среднего пересыщения в системе обратно пропорциональна среднему размеру частиц, то есть $\Delta C(D) \sim 1/D \neq const$. Используя тот же прием, что и в случае $\Delta C(D_i) = const$, получено соотношение для скорости роста частицы

$$\frac{dD}{d\tau} = \frac{\kappa_2}{D^3}, \quad (12)$$

$$\text{где } \kappa_2 = \frac{16 \omega V_n^6 C_0^6 M C_v^{2/3} (1-C_0)^{1/3} \ln C_v}{3 \pi \rho N_A K_B T (C_v^{1/3} - 1)^2 (C_v - C_0)^{2/3}} \times \\ \times [2 C_v^{2/3} (1-C_0)^{1/3} \ln C_v - 3(C_v^{1/3} - 1)(C_v - C_0)^{1/3}] -$$

- константа скорости процесса, $m^{-4} \cdot s^{-1}$

Интегрирование соотношения (12) при условии $D = D_0$ при $\tau = 0$ дает зависимость среднего размера частиц от времени

$$D' = k_2 \tau + D_0^4 . \quad (13)$$

Получено также выражение для функции распределения частиц дисперсной фазы по размерам при $\Delta C(D) \neq \text{const}$, имеющее вид

$$\psi(D, \tau_s) = \frac{D_3}{k_2 \tau_s} \exp\left(-\frac{D^4}{k_2 \tau_s}\right). \quad (14)$$

Функция распределения, определенная соотношением (14) при $\tau_s < 2$ часов ярко выраженной асимметрии не имеет. При $\tau_s > 2$ часов наблюдается асимметрия слева.

Влияние нестехиометрии карбидной фазы на кинетику роста дисперсных частиц в матрице

В предположении, что степень искаженности решетки карбида TiC_x пропорциональна количеству углеродных вакансий, а вероятность встраивания атома на поверхности частицы карбида пропорциональна величине "искажений" площади на её грани, для карбида титана найдено, что скорость роста его частиц в матрице при изотермической выдержке должна быть минимальной при

$$x = x_0 = \sqrt{2} \frac{r_c}{r_{Ti}} , \quad (15)$$

где r_c - радиус атома углерода; r_{Ti} - радиус атома титана.

Принимая для карбида титана $r_c/r_{Ti} \approx 0,526$, получим $x_0 \approx 0,74$.

Конечно, последняя оценка является приближенной. Но, видимо, можно сделать вывод о том, что должен существовать такой состав карбида, при котором скорость роста его частиц в матрице минимальна или равна нулю.

Полагая, что растворимость карбидных частиц в матрице $C_0 \approx C_{01}/x$, где C_{01} - равновесная концентрация растворенного вещества при $x \approx 1$, и, используя полученные кинетические

соотношения, можно для известного x оценить время τ_i , за которое частицы от размера D_0 вырастут до размера D_i . Последнее означает, что можно указать такое время изотермической выдержки системы дисперсная фаза - матрица, например, при жидкокристаллическом спекании, в течение которого средний размер карбидных частиц в сплаве в процессе роста не превзойдет среднего размера

D_i частиц исходного порошка. Данный результат важен для выбора времени изотермической выдержки в технологии получения композиционных материалов, содержащих дисперсную карбидную фазу типа MeC_x . Значения τ_i при $x = 0,74$ вычисленные по соотношению (9) для сплавов карбид титана - никель, получаемых методом жидкокристаллического спекания приведены в табл. I.

Таблица I

Значения τ_i , с и D_0 для сплавов
 $\text{TiC}_{0,74}-\text{Ni}$: $T = 1673$ К

Сплав	C_{01}	τ_i , с	$K \cdot 10^{21}, \text{м}^2 \cdot \text{с}^{-1}$	$D_0 \cdot 10^6, \text{м}$
50% $\text{TiC}_{0,74}-\text{Ni}$	0,2	1622	8,58	3,15
60% $\text{TiC}_{0,74}-\text{Ni}$	0,2	1324	8,61	3,17
70% $\text{TiC}_{0,74}-\text{Ni}$	0,2	1128	8,63	3,18

Из табл. I видно, что для производства сплавов $\text{TiC}_x - \text{Ni}$ величина времени τ_i технологически приемлема.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА РОСТА ЧАСТИЦ ДИСПЕРСНОЙ ФАЗЫ В МЕТАЛЛИЧЕСКОЙ МАТРИЦЕ

Статистическая обработка и анализ экспериментальных результатов

В работе изучалась кинетика роста частиц карбида титана в никеле при жидкокристаллическом спекании. Были выбраны следующие соотношения компонентов: 50% $\text{TiC}_{0,93}-\text{Ni}$, 60% $\text{TiC}_{0,93}-\text{Ni}$, 70% $\text{TiC}_{0,93}-\text{Ni}$. Образцы для спекания готовились прессованием под давлением 200 МПа смеси порошков карбида титана и никеля с

добавлением глицерина. Перемешивание порошков производилось в специальном смесителе в течение 24 часов. Образцы отжигались в вакуумной печи при температуре (1673 ± 10) К. Время изотермической выдержки составляло 0,5; 2; 4; 8; 16 часов. После спекания на образцах готовились металлографическиешлифы и под микроскопом NEOPHOT - 2 методом хорд определялся размер частиц карбида. Делалось по 500 измерений на каждом образце. Обработка результатов измерений проводилась с помощью методов математической статистики и количественной металлографии.

По экспериментальным данным построены кинетические кривые и гистограммы распределения частиц карбида по размерам. Экспериментальные данные зависимости среднего размера частиц от времени сравнивались с вычисленными по соотношению (9).

На рис. I проведены кинетические кривые для сплавов 50 % $TiC_{0,93}$ -Ni и 70 % $TiC_{0,93}$ -Ni.

Зависимость D от τ

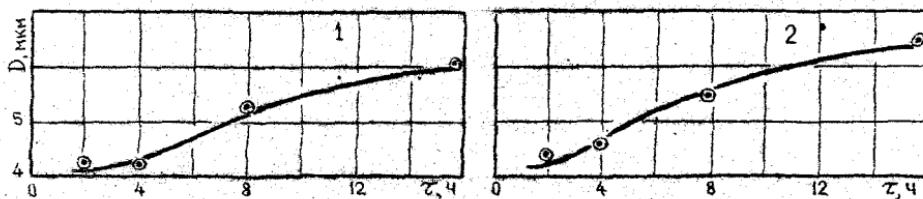


Рис. I. 1 - сплав 50 % $TiC_{0,93}$ -Ni ; 2 - сплав 70 % $TiC_{0,93}$ -Ni
 ◎ - эксперимент; - - расчет по соотношению (9)

Показано удовлетворительное соответствие экспериментальных и расчетных значений зависимости величины среднего размера частиц от времени.

По соотношению (II) найдены функции распределения частиц по размерам для выбранных сплавов. Соответствие экспериментальных значений вычисленным проверялось по критерию χ^2 . Для всех сплавов при уровне зависимости $P = 0,05$ нет оснований отвергнуть гипотезу о соответствии экспериментального распределения теоретическому.

Гистограммы и функции распределения частиц по размерам для сплавов 50 % $TiC_{0,93}$ -Ni и 70 % $TiC_{0,93}$ -Ni при $\tau_5 = 2$ часам и $T = 1673$ К приведены на рис. 2.

Гистограммы и функции распределения частиц карбида титана по размерам

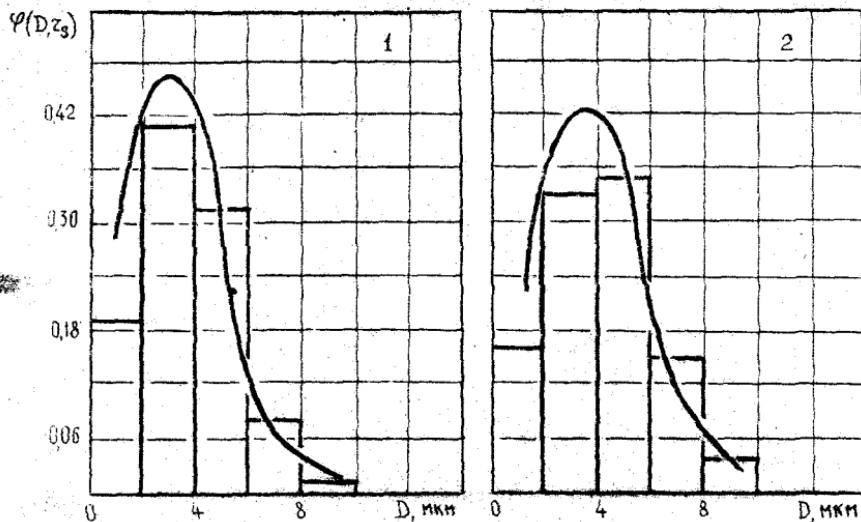


Рис.2. I - сплав 50 % $TiC_{0,93}$ -Ni ; 2 - сплав 70 % $TiC_{0,93}$ -Ni

Определены энергетические характеристики процесса роста частиц. Найденная энергия активации равна 180-240 кДж/моль. Можно сделать вывод, что процесс роста частиц при жидкокристаллическом спекании контролируется либо процессами на поверхности раздела частица-матрица, либо реализуется смешанный режим реагирования.

В работе поставлен специальный эксперимент по изучению кинетики изменения размера карбидных частиц в указанных выше сплавах при времени изотермической выдержки $\tau_g < 2$ часов. Во всех случаях на кинетических кривых отмечается минимум размера частиц в районе времени выдержки $\tau_g \approx 0,5$ часа. Кривые зависимости D от τ для исследованных сплавов в случае карбида $TiC_{0,93}$ и карбида $TiC_{0,75}$ представлены на рис. 3. Глубина минимума на кривых по размеру и его ширина по времени (промежуток времени от момента появления дисперсной фазы в матрице до момента времени τ_i , когда средний размер частиц D станет равен среднему исходному размеру D_i) зависят от величин x , C_0 и

Кинетика изменения размера карбидных частиц в сплавах
 $TiC_x - Ni$

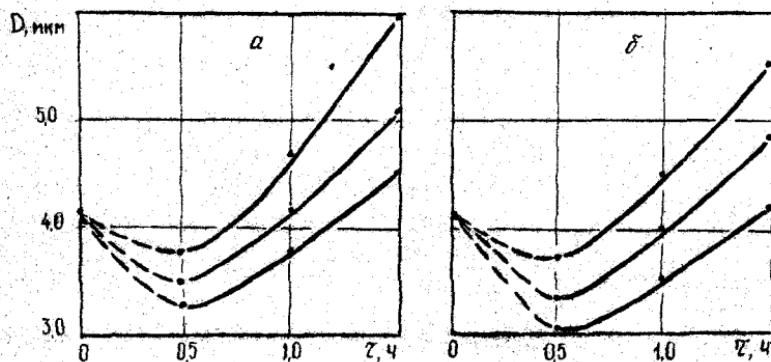


Рис. 3. а) $x = 0,93$, б) $x = 0,75$, 1 - сплав 50 % $TiC_x - Ni$;
2 - сплав 60 % $TiC_x - Ni$; 3 - сплав 70 % $TiC_x - Ni$

С_у. Чем меньше x (больше С₀) и С_у, тем минимум глубже и шире, то есть тем больше величина τ_i . Из экспериментальных данных $\tau_i < 1,2$ часа. Этот факт имеет практическое значение для разработки технологических рекомендаций по выбору времени изотермической выдержки при жидкокристаллическом спекании сплавов. Так для сплавов карбид титана-никель при времени изотермической выдержки 0,5 часа средний размер карбидных частиц в готовом сплаве будет меньше исходного, что согласуется с данными табл. I. В общем случае изотермическая выдержка не должна превышать 1 часа.

Таким образом, экспериментальные данные удовлетворительно согласуются с теоретическими результатами. Подтверждается наличие минимума на кинетической кривой зависимости среднего размера карбидных частиц в никелевой матрице от времени. Данный результат дает возможность в технологии получения конструкционных материалов методом жидкокристаллического спекания использовать сравнительно крупные, следовательно, и более дешевые порошки компонентов, а получать готовый сплав со средним размером карбидных частиц меньше исходного.

Немаловажное значение для технологии получения сплавов с мелкими карбидными частицами имеют величины С_у и С₀. Величина

0.094671

C_T , насколько это возможно, должна быть как можно меньше, а величина C_0 - больше. В первом приближении C_0 обратна величине x . Следовательно, при получении сплавов с мелкой дисперсной фазой (не крупнее исходной) не следует стремиться использовать порошок карбида титана (TiC_x) со значениями x близкими к единице.

Из сплава 70 % $TiC_{0.93}$ - Ni изготовлены фильтры для правки и резки арматурной проволоки периодического профиля на станках СМК-357. Использовался порошок карбида со средним исходным размером частиц 4,5 мкм и 6,3 мкм. Средний размер частиц карбида в готовых фильтрах был равен 3,6 мкм и 5,6 мкм, соответственно. В результате промышленных испытаний установлено, что износостойкость фильтров с более мелкими частицами в 1,5 раза выше, чем с более крупными.

ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ

1. Предложен метод нахождения кинетических соотношений и выражений для функций распределения частиц дисперсной фазы по размерам, позволяющий отказаться от решения диффузионной задачи для описания кинетики изменения размера частиц в системах дисперсная фаза-матрица при их термообработке. Полученные кинетические соотношения и выражения для функции распределения проверены экспериментально. Показано удовлетворительное соответствие экспериментальных и расчетных данных.
2. Получены соотношения для оценки среднего пересыщения в системе относительно растворенного вещества частиц. Регулировать величину пересыщения можно изменением среднего размера частиц исходной дисперсной фазы, её объемной доли и величины растворимости, зависящей от состава матрицы и состава карбида.
3. Получены соотношения для теоретической оценки величины констант скорости процесса роста частиц и величины критического размера частиц: эти величины можно контролировать меняя величину объемной доли дисперсной фазы в матрице и величину равновесной концентрации растворенного вещества частиц.
4. Проведена оценка химического состава дисперсной фазы в системе TiC_x (карбид титана) - никель и показано, что при $x \approx 0,74$

скорость роста частиц карбида будет минимальной или равной нулю.
5. Экспериментально подтверждено теоретическое предположение о наличии минимума на кинетических кривых при малых временах изотермической выдержки ($\tau_3 < 1$ часа) в случае жидкофазного спекания сплавов. Минимум обусловлен растворением экзогенных карбидных частиц в начальный момент времени.

6. Экспериментально определена энергия активации процесса роста частиц карбида титана в жидком никеле. Её величина позволяет заключить, что рост карбидных частиц контролируется либо реакцией на поверхности раздела частица-матрица, либо реализуется смешанный режим реагирования.

7. Предложены технологические режимы спекания сплавов $TiC_x - Ni$, обеспечивающие мелкое карбидное зерно. Фильтры из сплавов 70 % $TiC_{0,93} - Ni$ внедрены для правки арматурной проволоки в станках СМД-357 на Златоустовском комбинате строительных материалов и изделий.

Основное содержание диссертации изложено в следующих работах:

1. Белозеров Б.П., Бугаев М.С., Фраге Н.Р., Гуревич Ю.Г. Расчет величины зерна в поверхностном слое слитка //Известия вузов СССР. Черная металлургия.-1987.-№ 4.-С.77-79.

2. Белозеров Б.П., Фраге Н.Р., Гуревич Ю.Г. Рост карбидных частиц при жидкофазном спекании сплавов TiC - сталь //Известия АН СССР. Металлы.-1987.-№ 3.-С.133-135.

3. Белозеров Б.П., Фраге Н.Р., Гуревич Ю.Г. Фильтра для правки арматурной проволоки из износостойкого сплава карбид титана - никель / Курган. машиностр. ин-т.- Курган, 1988.- 5 с.- Деп. в Черметинформации 28.03.88, № 4597.

4. Белозеров Б.П., Фраге Н.Р., Гуревич Ю.Г. Анализ систем твердая дисперсная фаза - матрица / Курган. машиностр. ин-т.- Курган, 1988.- 13 с.- Деп. в Черметинформации 28.03.88, № 4598.

5. Дудорова Т.А., Белозеров Б.П., Фраге Н.Р., Гуревич Ю.Г., Дудоров В.И. Анализ процессов роста частиц карбидной фазы в жидкой матрице / Курган. машиностр. ин-т.- Курган, 1988.- 7 с.- Деп. в Черметинформации 28.03.88, № 4599.

6. Белозеров Б.П., Фраге Н.Р., Гуревич Ю.Г., Волкова Н.М.,
Полифорова И.А. О распределении частиц дисперсной фазы по разме-
рам при жидкокристаллическом спекании карбида титана //Известия АН СССР.
Металлы.-1988.-№ 6.-С.168-170.

7. Фраге Н.Р., Белозеров Б.П. Особенности взаимодействия
фаз в карбидосталаях. Совершенствование машиностроительных ма-
териалов, конструкций машин и методов обработки деталей: Тема-
тический сборник научных трудов / Под общ. ред. А.Н.Нагуло. -
Челябинск: ЧИИ, 1988.- С. 3-5.



Подписано к печати 19.09.89. ФБО8371. Формат 60Х90 I/16.
Печ. л. 1. Уч.-изд. л. 1. Тираж 100 экз. Заказ 371/884.
УСП ЧИИ. 454080. Челябинск, пр.им. В.И.Ленина, 76.