

УДК 621.762

DOI 10.17073/1997-308X-2015-2-30-37

Кинетика и механизм контактного взаимодействия карбонитрида титана с Ni–Mo-расплавом

© 2015 г. **В.А. Жильев, Е.И. Патраков**

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

Институт физики металлов (ИФМ) УрО РАН, г. Екатеринбург

Статья поступила в редакцию 13.03.14 г., подписана в печать 17.07.14 г.

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

Патраков Е.И. – канд. хим. наук, ст. науч. сотр. ИФМ УрО РАН (620990, г. Екатеринбург, ул. С. Ковалевской, 18). E-mail: eug.patrokov@ya.ru.

Методом рентгеноспектрального микроанализа впервые систематически изучены кинетические особенности и механизм контактного взаимодействия горячепрессованных (остаточная пористость <3 %) образцов карбонитрида титана различного состава с Ni–25%Mo-расплавом ($t = 1400\div 1500$ °C, $\tau = 0,1\div 25$ ч). Установлено, что в ряду $\text{TiC}-\text{TiC}_{0,7}\text{Ni}_{0,3}-\text{TiC}_{0,5}\text{Ni}_{0,5}$ скорость растворения тугоплавкой фазы внедрения (ТФВ) в Ni–Mo-расплаве снижается, а степень инконгруэнтности процесса растет. Соответственно изменяется состав промежуточных продуктов взаимодействия. Выявлены особенности формирования важнейшей фазовой составляющей TiCN-керметов – К-фазы состава $\text{Ti}_{1-n}\text{Mo}_nC_x$. Методом локальной масс-спектрометрии доказано, что К-фаза имеет карбидную природу. Установлено также, что она образуется только в том случае, если исходный карбонитрид титана $\text{TiC}_{1-x}\text{N}_x$ достаточно богат углеродом ($x \leq 0,5$). Констатируется, что К-фаза является фактической основой всех керметов с Ni–Mo-связкой. Ее объемная концентрация в сплавах в несколько раз превышает содержание номинальной основы сплава. Впервые дано химическое обоснование выбора карбонитрида титана состава $\text{TiC}_{0,5}\text{Ni}_{0,5}$ в качестве оптимального «прекурсора» К-фазы, формирующейся в процессе жидкофазного спекания TiCN-керметов.

Ключевые слова: карбонитрид титана, никель-молибден, контактное взаимодействие, металлургические реакции, К-фаза, микроструктура.

Kinetic features and mechanism of contact interaction of hot-pressed (residual porosity <3 %) samples of titanium carbonitride samples of various compositions with the Ni–25%Mo melt ($t = 1400\div 1500$ °C, $\tau = 0,1\div 25$ h) are for the first time systematically investigated by the electron probe microanalysis. It is established that the dissolution rate of the refractory interstitial phase (RIP) in the Ni–Mo melt decreases in a series $\text{TiC}-\text{TiC}_{0,7}\text{Ni}_{0,3}-\text{TiC}_{0,5}\text{Ni}_{0,5}$, while the degree of incongruence of the process rises. The composition of intermediate interaction products varies correspondingly. Formation mechanisms of the most important phase component of TiCN cermets—the K-phase (double carbide of the $\text{Ti}_{1-n}\text{Mo}_nC_x$ composition)—are revealed. It is proven by local mass-spectrometry that the K-phase has a carbide nature. It is also established that it is formed only if titanium carbonitride $\text{TiC}_{1-x}\text{N}_x$ is sufficiently enriched with carbon ($x \leq 0,5$). It is stated that the K-phase is in fact the base of all cermets with the Ni–Mo binder. Its bulk concentration in alloys exceeds the nominal alloy-base content by several times. The chemical substantiation of the selection of titanium carbonitride of the $\text{TiC}_{0,5}\text{Ni}_{0,5}$ composition as the optimal «precursor» of the K-phase, which is formed during the liquid-phase sintering of TiCN cermets, is given for the first time.

Keywords: titanium carbonitride, nickel–molybdenum, contact interaction, reactions, K-phase, microstructure.

Введение

Карбид и карбонитрид титана — кубические (типа NaCl) тугоплавкие фазы внедрения (ТФВ) — широко используются в различных областях промышленности [1]. Они являются, в частности, основой современных керметов с Ni–Mo-связующей фазой [2–6]. Несмотря на это, химические (металлургические) аспекты жидкофазного спекания TiC- и TiCN-керметов, которые во многом

определяют их конечный состав, микроструктуру и служебные свойства [7–10], до сих пор остаются наименее изученными.

Причина в том, что разработчики керметов исходят из традиционного, во многом устаревшего представления о ТФВ как о преимущественно ковалентных, термодинамически устойчивых соединениях, игнорируя при этом их твердорас-

творную природу, метастабильный характер [11, 12], а следовательно, и повышенную химическую активность [13–16]. Поэтому они ограничиваются, как правило, анализом взаимосвязи фазового состава, микроструктуры и свойств уже спеченного композита (см., например, обзоры [6, 17]), в рамках которого практически невозможно получить какую-либо химическую (кинетическую) информацию о механизмах протекания фазо- и структурообразующих процессов.

Целью настоящей статьи являются изложение и обобщение результатов систематического исследования кинетики и механизма процессов растворения, фазо- и структурообразования, протекающих в условиях контактного взаимодействия карбонитрида титана с Ni–25%Mo-расплавом. Такого рода публикации по TiCN-керметам отсутствуют.

Объекты и методы исследования

Исходные препараты $Ti_{1-x}N_x$ синтезировали методом твердофазного спекания брикетированных смесей $TiC_{0,96} + TiN_{0,95}$ в среде аргона при температуре 1700 °С в течение 30–50 ч. Компактирование порошков осуществляли путем горячего прессования в вакууме при температуре 2800 °С и давлении 30 МПа. Остаточная пористость пресовок не превышала 3 %.

Состав и параметр решетки использованных в работе образцов карбонитрида титана, включая граничные фазы, приведены в таблице.

Методика проведения экспериментов сводилась к следующему. Одинаковые по форме и размерам (\varnothing 10 мм, h = 5 мм) образцы $Ti_{1-x}N_x$

Химический состав и параметр решетки C-, N-содержащих фаз титана

Фаза	Химический состав, мас. %					a , Å $\Delta a = \pm 0,001$ Å
	Ti	C _{общ}	C _{своб}	N	O	
$TiC_{0,96}$	80,0	19,6	0,2	–	0,1	4,326
$TiC_{0,67}N_{0,26}$	80,3	13,5	Отс.	5,9	0,1	4,301
$TiC_{0,49}N_{0,48}$	79,1	9,7	–	11,1	0,1	4,282
$TiC_{0,28}N_{0,67}$	78,8	5,5	–	15,4	0,2	4,265
$TiN_{0,95}$	78,1	–	–	21,5	0,3	4,240

и сплава Ni–25%Mo размещали попарно в соответствующих алундовых тиглях. Изотермические отжиги проводили в вакууме 10^{-1} Па в основном при температуре 1450 °С (в отдельных случаях при t = 1400 и 1500 °С) в течение 0,1–25 ч. После окончания эксперимента образцы разрезали перпендикулярно контактной границе, шлифовали и полировали алмазными пастами.

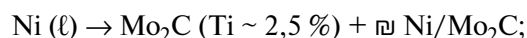
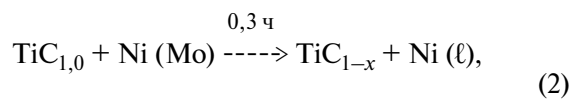
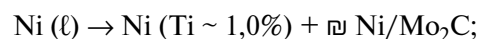
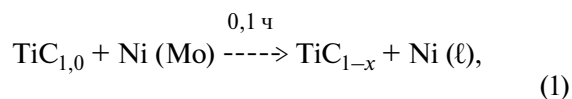
Химический состав контактирующих фаз и особенности микроструктуры композитов изучали с помощью рентгеноспектрального микроанализа (РСМА) и растровой электронной микроскопии на установке JСХА-733. По мере необходимости привлекали также методы химического, рентгенофазового (дифрактометры типа ДРОН) и лазерного микронзондового масс-спектрометрического анализа (установка ЛАММА-1000).

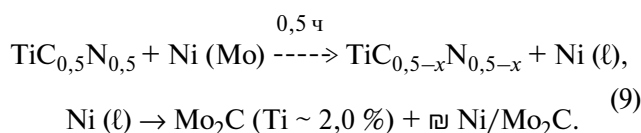
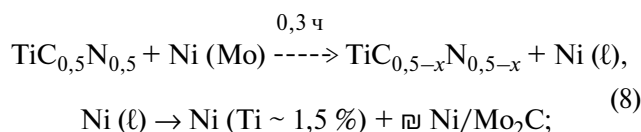
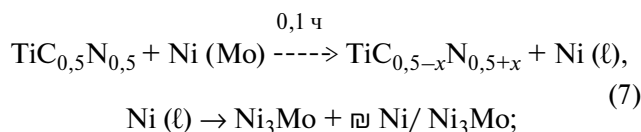
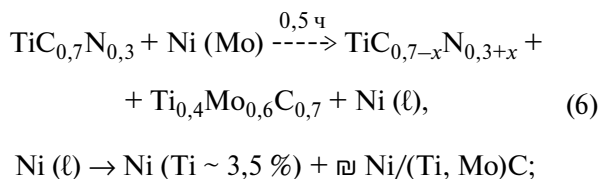
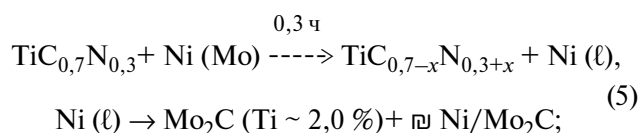
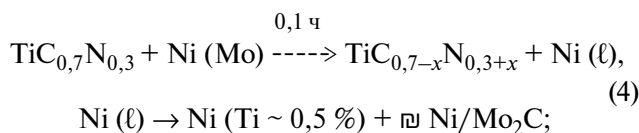
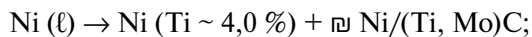
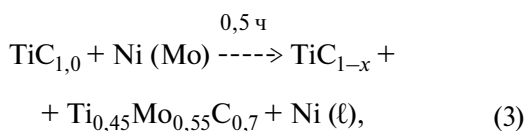
Результаты исследования представлены ниже в виде схем протекания соответствующих физико-химических процессов и концентрационных зависимостей. Для наглядности и полноты описания изучаемых процессов использованы следующие условные обозначения:

- > — растворение тугоплавкой фазы в расплаве;
- — кристаллизация расплава при охлаждении системы;
- Ni (ℓ) — расплав на основе никеля;
- ▢ — эвтектика.

Результаты исследования и их обсуждение

Особенности начальных стадий взаимодействия карбида и карбонитридов титана с Ni–Mo-расплавом изучали при температуре t = 1450 °С и времени отжига τ = 0,1÷0,5 ч. Соответствующие реакционные схемы, построенные по данным РСМА, представлены ниже (индексы при неметаллах округлены до первого знака после запятой):



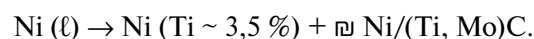
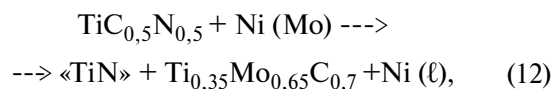
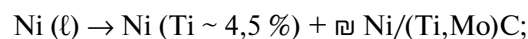
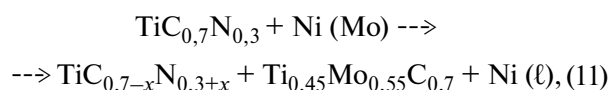
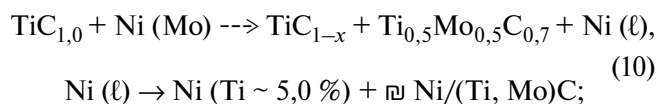


Сравнение реакций (1)–(3), (4)–(6) и (7)–(9) показывает, что в ряду $\text{TiC} \text{—} \text{TiC}_{0,7}\text{N}_{0,3} \text{—} \text{TiC}_{0,5}\text{N}_{0,5}$ относительная скорость растворения ТФВ в $\text{Ni} \text{—} \text{Mo}$ -расплаве снижается, а степень инконгруэнтности процесса (преимущественный, по сравнению с титаном, переход в расплав углерода) растет. Соответственно изменяется состав промежуточных продуктов взаимодействия.

Отмеченная особенность представляется вполне логичной, если учесть очень низкую, по сравнению с углеродом, растворимость азота в расплавах на основе никеля (соответственно $\sim 2,5$ и

0,001 % при 1500 °С [18, 19]) и более высокое сродство к нему титана.

После 1-часовой экспозиции фазовый состав изучаемых систем стабилизируется. Единственным промежуточным продуктом взаимодействия становится К-фаза (двойной карбид состава $\text{Ti}_{1-n}\text{Mo}_nC_x$), формирующаяся вдали от границы раздела по механизму растворения—выделения:



Из сравнения реакций (10)–(12) видно, что с увеличением содержания азота в исходной ТФВ концентрация молибдена в автономных выделениях К-фазы растет, а титана — снижается, что является, очевидно, следствием увеличения степени инконгруэнтности процесса растворения.

Состав автономных выделений К-фазы зависит не только от содержания азота в ТФВ. Он изменяется также и в процессе термообработки

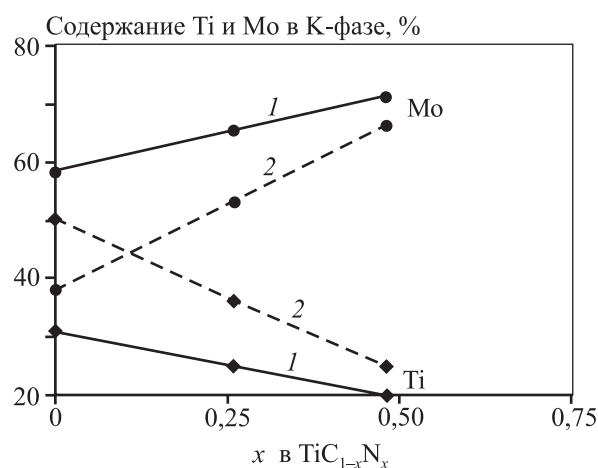


Рис. 1. Влияние исходного состава карбонитрида титана на состав и фазовую стабильность автономных выделений К-фазы Система $\text{TiC}_{1-x}\text{N}_x/\text{Ni} \text{—} 25\% \text{Mo}$, $t = 1450 \text{ }^\circ\text{C}$; $\tau = 1 \text{ ч}$ (1) и 25 ч (2)

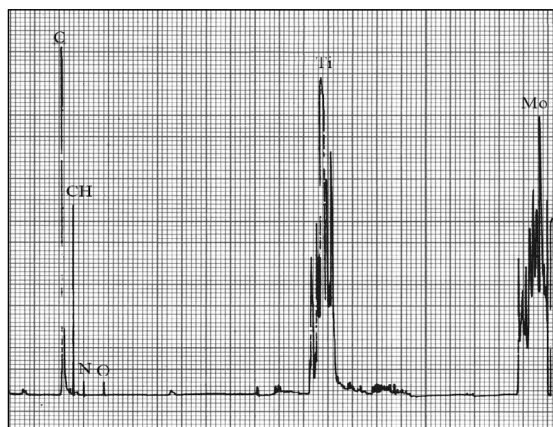


Рис. 2. Фрагмент масс-спектра автономных выделений К-фазы

Система $\text{TiC}_{0,5}\text{N}_{0,5}/\text{Ni}-25\%\text{Mo}$; $t = 1450^\circ\text{C}$; $\tau = 1$ ч

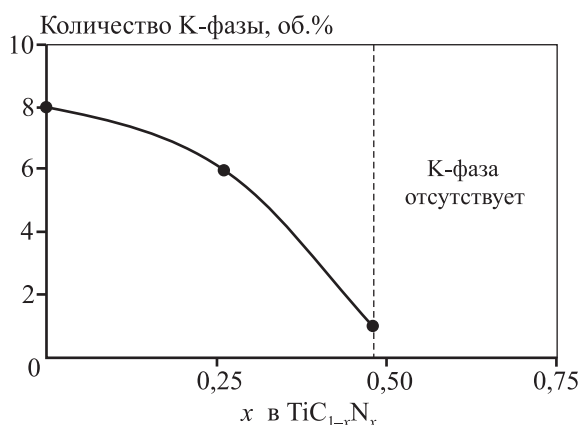


Рис. 3. Влияние исходного состава карбонитрида титана на объемное содержание автономных выделений К-фазы в расплаве

Система $\text{TiC}_{1-x}\text{N}_x/\text{Ni}-25\%\text{Mo}$; $t = 1450^\circ\text{C}$; $\tau = 1$ ч

композиций. Масштаб этих изменений для каждой из исследованных систем можно оценить по данным, приведенным на рис. 1. Видно, что с ростом x в $\text{TiC}_{1-x}\text{N}_x$ устойчивость К-фазы по отношению к изменению своего состава во времени повышается. Своей максимальной стабильности она достигает в системе $\text{TiC}_{0,5}\text{N}_{0,5}/\text{Ni}-25\%\text{Mo}$.

Принципиально важным является то обстоятельство, что автономные выделения К-фазы в $\text{Ni}-\text{Mo}$ -расплаве практически не содержат в своем составе азота: по данным локальной масс-спектрометрии его содержание не превышает 0,1–0,3 % (рис. 2).

Карбидная природа К-фазы объясняет тот факт, что в богатых азотом системах $\text{TiC}_{0,3}\text{N}_{0,7}/\text{Ni}-\text{Mo}$ и $\text{TiN}/\text{Ni}-\text{Mo}$ она не образуется (рис. 3). Ее отдельные включения в металлической матрице (на

фоне обильных соломообразных выделений карбида Mo_2C) появляются в этих системах лишь при добавлении 1 % свободного углерода. Но даже в этом случае требуется длительный отжиг композиций (1500°C , 25 ч).

Наиболее интересна с химической точки зрения ситуация, которая складывается при осаждении К-фазы на зернах карбонитрида титана, расположенных в области контактной границы (т.е. находящихся в условиях относительного недостатка жидкости). В этом случае формируется так называемая К-структура зерен композита (структура типа «сердцевина—оболочка»). Из-за низкого сродства молибдена к азоту процессы диффузионного выравнивания состава сердцевинки зерен и их карбидной оболочки подавляются. Соответственно, снижается скорость поступления титана в расплав. Этот эффект проявляется тем сильнее, чем больше азота содержится в исходном карбонитриде титана и богаче молибденом оболочка К-фазы. Закономерным результатом резкого замедления процессов массопереноса в цепи «сердцевина—оболочка—расплав» являются уменьшение количества образующейся в системе К-фазы с ростом содержания азота в карбонитриде и увеличение концентрации остаточного (не израсходованного на ее образование) молибдена в металлической матрице (рис. 4).

Важнейшим следствием роста степени инконгруэнтности процесса растворения ТФВ в ряду $\text{TiC}-\text{TiC}_{0,7}\text{N}_{0,3}-\text{TiC}_{0,5}\text{N}_{0,5}$ является изменение

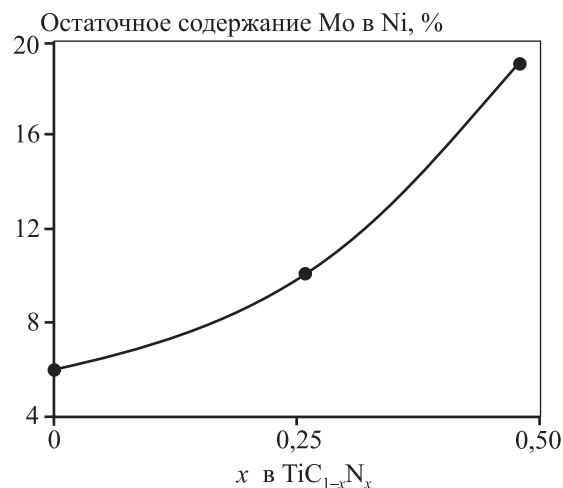


Рис. 4. Влияние состава карбонитрида на остаточное содержание молибдена в металлической матрице

Система $\text{TiC}_{1-x}\text{N}_x/\text{Ni}-25\%\text{Mo}$; $t = 1450^\circ\text{C}$; $\tau = 25$ ч

механизма формирования К-структуры зерен композита при достижении состава $\text{TiC}_{0,5}\text{N}_{0,5}$. Дело в том, что в процессе растворения карбонитрида $\text{TiC}_{0,5}\text{N}_{0,5}$ в Ni—Mo-расплаве периферийные области его зерен в максимальной степени обогащаются азотом (концентрация остаточного углерода, по данным РСМА, не превышает 0,5 % при его исходном содержании около 10 %). Под влиянием растущих напряжений обогащенные азотом участки зерен отслаиваются. Именно по этой причине первичные выделения К-фазы на TiCN-зернах и их «нитридных» отслоениях имеют ярко выраженный островковый характер (рис. 5, а). Этой особенностью они принципиально отличаются от аналогичных композиций TiC/Ni—Mo и $\text{TiC}_{0,7}\text{N}_{0,3}$ /Ni—Mo, в которых выделения К-фазы на зернах ТФВ формируют сплошную оболочку (рис. 5, б).

Изменение механизма формирования К-структуры зерен в композиции $\text{TiC}_{0,5}\text{N}_{0,5}$ /Ni—25%Mo влечет за собой и изменение механизма их роста на последующих стадиях фазо- и структурообразования.

Действительно, если способность частиц TiC и $\text{TiC}_{0,7}\text{N}_{0,3}$ к образованию К-структуры по механизму растворения—осаждения (и следовательно, к увеличению среднего размера зерен ТФВ) сохраняется на протяжении всего процесса взаимодействия с расплавом, то для частиц $\text{TiC}_{0,5}\text{N}_{0,5}$ по мере обогащения их поверхностного слоя азотом она утрачивается. В результате механизм растворения—осаждения перестает функционировать, и К-фаза начинает выпадать в межзеренных прослойках жидкости по механизму растворения—выделения. Хорошим подтверждением сказанного является тот факт, что в условиях сквозной все-сторонней пропитки мелких (0,5—1,0 мм) кусочков карбонитрида $\text{TiC}_{0,5}\text{N}_{0,5}$, когда толщина прослоек жидкости достаточно мала (1—5 мкм) и, казалось бы, созданы все условия для функционирования механизма растворения—осаждения, К-структура TiCN-зерен все-таки не формируется.

Таким образом, только в системе $\text{TiC}_{0,5}\text{N}_{0,5}$ /Ni—Mo возникают условия, при которых средний размер зерен ТФВ в процессе отжига может сохраняться неизменным (или даже уменьшаться за счет увеличения числа более мелких выделений К-фазы в межзеренных прослойках жидкости). С этим выводом хорошо согласуется опыт созда-

ния отечественного кермета марки КНТ16 (система $\text{TiC}_{0,5}\text{N}_{0,5}$ /Ni—25%Mo) [20].

Совокупность полученных в работе результатов позволяет графически представить очередность появления и области существования всех фаз, образующихся в системе $\text{TiC}_{0,5}\text{N}_{0,5}$ /Ni—25%Mo, в координатах «температура — продолжительность термообработки» (рис. 6). Видно, что температурно-временная граница появления К-фазы близка к линейной и может быть аппроксимирована зависимостью $1500^\circ\text{C} - 0,83 \tau$ (где τ — время, мин). Следует отметить, однако, что эта диаграмма не может быть непосредственно использована в технологии TiCN-керметов (при жидкофазном спекании порошковых прессовок все превращения протекают намного быстрее). Вместе с тем она

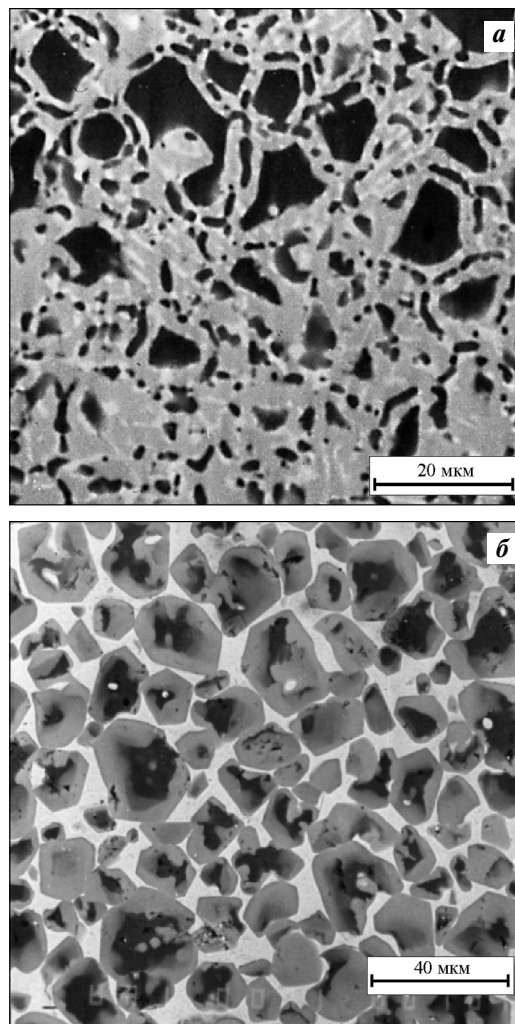


Рис. 5. Микроструктура области контактного взаимодействия в системах $\text{TiC}_{0,5}\text{N}_{0,5}$ /Ni—25%Mo (а) и TiC/Ni—25%Mo (б) $t = 1450^\circ\text{C}$, $\tau = 1 \text{ ч}$

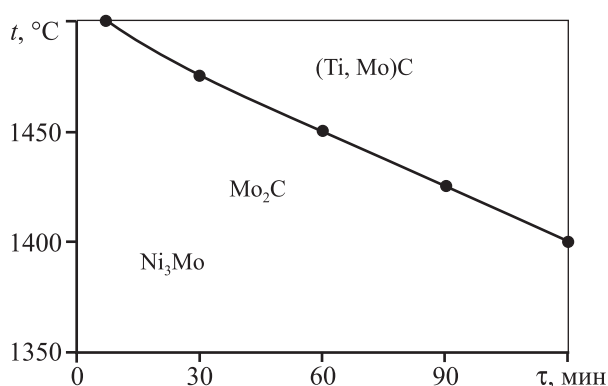


Рис. 6. Температурно-временные границы области существования промежуточных фаз в системе $\text{TiC}_{0,5}\text{N}_{0,5}/\text{Ni}-25\%\text{Mo}$

хорошо иллюстрирует характер взаимосвязи температуры и времени спекания, позволяя осознанно подходить к решению вопросов оптимизации технологии жидкофазного спекания в реальных условиях производства.

В заключение обсудим принципиальный вопрос о роли К-фазы в формировании свойств TiC - и TiCN -керметов. Его важность определяется тем обстоятельством, что именно К-фаза является фактической основой всех керметов с $\text{Ni}-\text{Mo}$ -связующей фазой. По результатам наших измерений [21], подтвержденным позднее авторами [22], объемная концентрация К-фазы в обычных керметах превышает содержание исходной основы сплава в 2–5 раз, и это далеко не предел.

Так, по данным [23], объемная доля К-фазы в кермете TiC ($d \sim 2\div3$ мкм)— $10\text{Ni}-25\text{Mo}_2\text{C}$ в 10 раз больше, чем в исходном карбиде титана. Согласно же результатам [24], при жидкофазном спекании композиции номинального состава $\text{TiC}_{0,7}\text{N}_{0,3}$ ($d \sim 80$ нм)— $10\%\text{WC}$ ($d \sim 200$ нм)— $20\%\text{Ni}$ ($d \sim 80$ нм) обе тугоплавкие фазы полностью перекристаллизуются через расплав с образованием новой основы кермета состава $(\text{Ti}_{1-n}\text{W}_n)\text{C}$.

Между тем в литературе широко распространено мнение (см., например, [25–27]), что физико-механические свойства К-фазы низкие, а ее избыток в сплаве вреден. С этим мнением трудно согласиться.

Давно установлено [28], что избыточный рост К-фазы ухудшает прочностные характеристики сплавов $\text{TiC}/\text{Ni}-\text{Mo}$ лишь в том случае, если общий размер карбидных зерен ($\text{TiC} + \text{К-фаза}$) превышает ~ 3 мкм. В пределах же обычных размеров

зерен в керметах ($0,5-3,0$ мкм) с ростом толщины оболочки прочность сплава, напротив, повышается [28, 29].

Известно также, что твердые растворы $\text{Ti}_{1-n}\text{Mo}_n\text{C}_x$ намного превосходят карбид титана по таким важным характеристикам, как горячая твердость [30], стойкость к высокотемпературной деформации и крепу [31, 32], схватываемость со сталями [33]. По данным исследования [34] твердость и износостойкость кермета $\text{Ti}_{0,80}\text{Mo}_{0,20}\text{C}_x/\text{Ni}$ значительно выше, чем сплава $\text{TiC}/\text{Ni}-\text{Mo}$ того же брутто-состава. По нашим данным [21] микротвердость К-фазы $\text{Ti}_{0,5}\text{Mo}_{0,5}\text{C}_{0,7}$, полученной перекристаллизацией через расплав, значительно выше, чем у карбида титана, полученного аналогичным способом (35 ± 1 и 27 ± 1 ГПа соответственно). Отметим, наконец, что высокая степень дефектности К-фазы по углероду обеспечивает ее полную смачиваемость расплавами на основе никеля.

Таким образом, ведущая роль К-фазы в обеспечении высоких служебных свойств TiC - и TiCN -керметов не вызывает сомнений. С учетом этого обстоятельства дадим химическое обоснование выбора карбонитрида титана $\text{TiC}_{0,5}\text{N}_{0,5}$ в качестве оптимального «прекурсора» К-фазы, формирующейся в процессе жидкофазного спекания TiCN -керметов.

Основными факторами, которые определяют преимущества $\text{TiC}_{0,5}\text{N}_{0,5}$ перед другими составами системы $\text{Ti}-\text{C}-\text{N}$, являются следующие.

1. Минимальная скорость растворения $\text{TiC}_{0,5}\text{N}_{0,5}$ в $\text{Ni}-\text{Mo}$ -расплаве и максимальная степень инконгруэнтности этого процесса, что в свою очередь обеспечивает:

- островковый характер первичных выделений К-фазы на зернах исходного карбонитрида и их «прораствание» в металлическую фазу;
- формирование разветвленной каркасно-матричной структуры кермета (отдельные двухфазные зерна соединены между собой тонкими, порядка десятых долей микрометра, перемычками К-фазы (рис. 7));
- максимальное (до 70 %) содержание молибдена в К-фазе.

2. Высокая стабильность во времени межфазных границ типа «сердцевина—оболочка», обуславливающая:

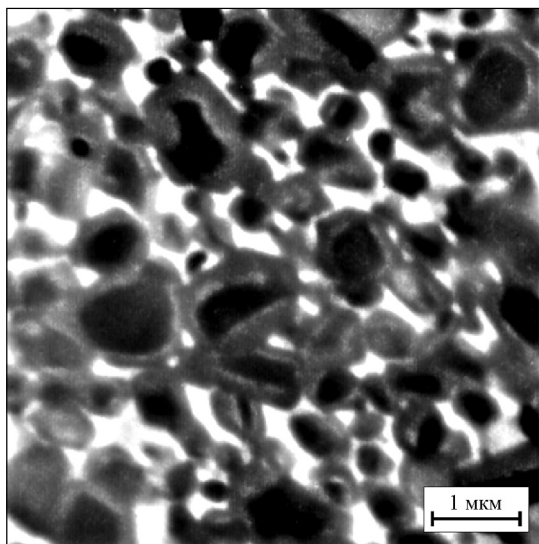


Рис. 7. Микроструктура кермета марки КНТ16 (Кировградский завод твердых сплавов)
Хорошо заметны тонкие перемиčky серой К-фазы между отдельными зёрнами

- минимальное количество структурных дефектов в К-фазе и высокий уровень ее физико-механических свойств;
- минимальный средний размер зёрен в кермете;
- повышенное содержание остаточного молибдена в связующей фазе и, как следствие, ее упрочнение.

Выводы

Впервые систематически изучены кинетические особенности и общие закономерности процессов растворения, фазо- и структурообразования, протекающих при контактном взаимодействии карбонитрида титана различного состава с Ni—25%Mo-расплавом ($t = 1400 \div 1500$ °C, $\tau = 0,1 \div 25$ ч). Анализ полученных результатов позволяет сделать следующие основные выводы.

1. Установлено, что в ряду $\text{TiC} - \text{TiC}_{0,7}\text{N}_{0,3} - \text{TiC}_{0,5}\text{N}_{0,5}$ относительная скорость растворения ТФВ в Ni—Mo-расплаве снижается, а степень incongruentности процесса (преимущественный, по сравнению с титаном, переход в расплав углерода) растёт.

2. Выяснены особенности формирования важнейшей фазовой составляющей TiCN-керметов — двойного карбида $\text{Ti}_{1-n}\text{Mo}_n\text{C}_x$ (К-фазы). По данным локальной масс-спектрометрии содержание азота в автономных выделениях К-фазы не пре-

вышает 0,1—0,3 %. К-фаза образуется лишь в том случае, если карбонитрид $\text{TiC}_{1-x}\text{N}_x$ достаточно богат углеродом ($x \leq 0,5$). В композициях $\text{TiC}_{0,3}\text{N}_{0,7}/\text{Ni}-\text{Mo}$ и $\text{TiN}/\text{Ni}-\text{Mo}$ эта фаза не появляется даже после их длительной термообработки (1500 °C, 25 ч).

3. Впервые продемонстрированы принципиальные отличия механизма формирования К-структуры зёрен композита в системах $\text{TiC}/\text{Ni}-\text{Mo}$ и $\text{TiC}_{0,7}\text{N}_{0,3}/\text{Ni}-\text{Mo}$, с одной стороны, и в системе $\text{TiC}_{0,5}\text{N}_{0,5}/\text{Ni}-\text{Mo}$, с другой.

4. Констатируется, что К-фаза является фактической основой всех керметов с Ni—Mo-связующей фазой. Ее объемная доля в сплавах в несколько раз превышает содержание номинальной основы сплава.

5. Впервые дано химическое обоснование выбора карбонитрида титана $\text{TiC}_{0,5}\text{N}_{0,5}$ в качестве оптимального «прекурсора» К-фазы, формирующейся в процессе спекания TiCN-керметов.

Литература

1. *Lengauer W.* Transition metal carbides, nitrides and carbonitrides // *Handbook of Ceramic Hard Materials* / Ed. R. Riedel. Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH, 2000. P. 203—252.
2. *Zhang S.* Material development of titanium carbonitride-based cermets for machining application // *Key Eng. Mater.* 1998. Vol. 138—140. P. 521—543.
3. *Bellosi A., Calzavarini R., Faga M.G. et al.* Characterization and application of titanium carbonitride-based cutting tools // *J. Mater. Proc. Technology.* 2003. Vol. 143—144. P. 527—532.
4. *Xiong J., Guo Z., Wen B., Li C., Shen B.* Microstructure and properties of ultra-fine $\text{TiC}_{0,7}\text{N}_{0,3}$ cermet // *Mater. Sci. Eng.* 2006. Vol. 416, № 1-2. P. 51—58.
5. *Zhou S., Zhao W., Xiong W.* Microstructure and properties of the cermets based on $\text{Ti}(\text{C}, \text{N})$ // *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* 2009. Vol. 27, № 1. P. 26—32.
6. *Peng Y., Miao H., Peng Z.* Development of TiCN-based cermets: Mechanical properties and wear mechanism // *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* 2013. Vol. 39. P. 78—89.
7. *Moskowitz D., Plummer H.K.* Binder — Carbide Phase Interaction in titanium Carbide base System // *Proc. Int. Conf. Sci. Hard Mater (Jackson, Wyo, 1981).* N.-Y., London, 1983. P. 299—308.
8. *Wally P., Binder S., Ettmayer P., Lengauer W.* Reaction of compact carbonitrides with liquid binder metals // *J. Alloys and Compd.* 1995. Vol. 230, № 1. P. 53—57.

9. Zackrisson J., Rolander U., Andren H.-O. Development of Cermet Microstructures during Sintering // *Metal. Mater. Trans.* 2001. Vol. 32, № 1. P. 85–94.
10. Li P., Ye J., Liu Y., Yang D., Yu H. Study on the formation of core-rim structure in Ti(CN)-based cermets // *Int. J. Refract. Metal. Hard Mater.* 2012. Vol. 35. P. 27–31.
11. Жияев В.А. Взаимосвязь состава, структуры и физических свойств тугоплавких фаз внедрения // *Вестник ПГТУ. Машиностроение, материаловедение.* 2011. Т. 13, № 3. С. 106–116.
12. Жияев В.А. Твердорастворная природа тугоплавких фаз внедрения. Ч. I. Физическое обоснование // *Материаловедение.* 2012. № 3. С. 3–9.
13. Жияев В.А. Твердорастворная природа тугоплавких фаз внедрения. Ч. II. Химическое обоснование // *Материаловедение.* 2012. № 4. С. 3–12.
14. Жияев В.А. Взаимосвязь состава, структуры и химических свойств тугоплавких фаз внедрения. Ч. I. Закономерности реакций тугоплавких фаз внедрения с твердыми реагентами // *Вестник ПНИПУ. Машиностроение, материаловедение.* 2012. Т. 14, № 3. С. 7–21.
15. Жияев В.А. Взаимосвязь состава, структуры и химических свойств тугоплавких фаз внедрения. Часть II. Природа химической и электрохимической активности тугоплавких фаз внедрения в минеральных кислотах // *Вестник ПНИПУ. Машиностроение, материаловедение.* 2012. Т. 14, № 4. С. 61–72.
16. Жияев В.А. Взаимосвязь состава, структуры и химических свойств тугоплавких фаз внедрения. Ч. III. Закономерности проявления химической активности тугоплавких фаз внедрения в воздушно-вакуумных и газовых средах // *Вестник ПНИПУ. Машиностроение, материаловедение.* 2013. Т. 15, № 1. С. 7–19.
17. Cardinal S., Malchere A., Garnier V., Fantozzi G. Microstructure and mechanical properties of TiC–TiN based cermets // *Int. J. Refract. Metal. Hard Mater.* 2009. Vol. 27. P. 521–527.
18. Металлохимические свойства элементов Периодической системы: Справочник / Под ред. И.И. Корнилова. М.: Наука, 1966.
19. Kowanda C., Speidel M.O. Solubility of nitrogen in liquid nickel and Ni–X_i alloys (X_i = Cr, Mo, W, Mn, Fe, Co) under elevated pressure // *Scripta Mater.* 2003. Vol. 48. P. 1073–1078.
20. Плаксин Е.К. Исследование и разработка промышленной технологии производства твердых сплавов на основе карбонитрида титана: Дис. ... канд. техн. наук. М.: МИТХТ им. М.В. Ломоносова, 1977.
21. Жияев В.А., Патраков Е.И. Влияние способа получения сплава TiC–Ni–Mo на особенности формирования его состава и микроструктуры // *Порошковая металлургия.* 1989. № 8. С. 47–53.
22. Mari D., Bolognini S., Feusier G. et al. TiMoCN based cermets. Pt. I. Morphology and phase composition // *Int. J. Refract. Metal. Hard Mater.* 2003. Vol. 21, № 1–2. P. 37–46.
23. Russias J., Cardinal S., Aguni Y. et al. Influence of titanium nitride addition on the microstructure and mechanical properties of TiC-based cermets // *Int. J. Refract. Metal. Hard Mater.* 2005. Vol. 23, № 4–6. P. 358–362.
24. Jung J., Kang S. Effect of nano-size powders on the microstructure of Ti(C, N)–xWC–Ni-cermets // *J. Amer. Ceram. Soc.* 2007. Vol. 90, № 7. P. 2178–2183.
25. Nishigaki K., Ohnishi T., Shiokawa T. et al. Effect of carbon content on mechanical properties of TiC–8Mo₂C–15Ni cermet // *Modern. Dev. Powder Metal.* 1974. Vol. 8, № 11. P. 627–643.
26. Doi H. Advanced TiC and TiC–TiN based cermets // *Proc. 2-nd Inter. Conf. Sci. Hard Mater (Rhodes, Greece, 1984). Bristol-Boston,* 1986. P. 489–523.
27. Любимов В.Д., Элинсон Д.С., Швейкин Г.П. Оптимизация эксплуатационных свойств безвольфрамовых твердых сплавов // *Порошковая металлургия.* 1991. № 11. С. 65–71.
28. Suzuki H., Hayashi K., Terada O. Relation between mechanical properties and microstructures in TiC–Mo₂C–Ni alloys // *J. Jap. Inst. Met.* 1972. Vol. 36, № 5. P. 514–518.
29. Komac M., Novak S. Mechanical and wear behavior of TiC cemented carbides // *Int. J. Refract. Hard Metal.* 1985. Vol. 4, № 1. P. 21–25.
30. Thümmel F., Holleck H., Prakash L. New results in field of cemented carbides // *High Temp.—High Pressures.* 1982. Vol. 14, № 2. P. 129–141.
31. Kurishita K., Matsubara R., Shiraishi J. et al. Solution hardening of titanium carbide by molybdenum // *Trans. Jap. Inst. Met.* 1986. Vol. 27, № 11. P. 858–869.
32. Kurishita K., Shiraishi J., Matsubara R. et al. Measurement and analysis of the strength of Mo–TiC composites in temperature range 285–2270 K // *Trans. Jap. Inst. Met.* 1987. Vol. 28, № 1. P. 20–31.
33. Третьяков В.И., Емельянова Т.А., Машевская В.И. и др. Исследование схватываемости карбидной основы твердых сплавов с жаропрочным сплавом на основе никеля // *Сб. тр. ВНИИТС.* 1978. № 18. С. 63–65.
34. Kudaka K. New type of microstructure for TiC–Mo–Ni cermet // *J. Amer. Ceram. Soc.* 1973. Vol. 56, № 5. P. 484–489.