

УДК 621.762

DOI dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2015-3-25-35

Закономерности контактного взаимодействия двойных карбидов $(\text{Ti}_{1-n}\text{Me}_n^{\text{IV,V}})\text{C}$ 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 17.07.14 г., подписана в печать 07.10.14 г.

Жильев В.А. — докт. техн. наук, канд. хим. наук, вед. науч. сотрудник 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. сотрудник ИФМ УрО РАН (620990, г. Екатеринбург, ул. С. Ковалевской, 18). E-mail: patrakov@imp.uran.ru.

Методами рентгеноспектрального микроанализа и растровой электронной микроскопии впервые систематически изучены закономерности процессов растворения, фазо- и структурообразования, протекающих при взаимодействии двойных карбидов $(\text{Ti}_{1-n}\text{Me}_n^{\text{IV,V}})\text{C}$ с Ni–25%Mo-расплавом ($t = 1450^\circ\text{C}$, $\tau = 1$ ч, вакуум 10^{-1} Па). Выяснена роль каждого легирующего металла в процессах формирования состава и микроструктуры исследованных композиций. Установлено, что легирующие металлы IV группы (Zr и Hf) практически не входят в состав образующейся К-фазы (карбида $\text{Ti}_{1-n}\text{Mo}_n\text{C}_x$), поэтому отсутствует зависимость ее состава от их концентрации в двойном карбиде. В отличие от циркония и гафния легирующие металлы V группы (V и Nb) активно участвуют в процессе формирования К-фазы, однако зависимости состава К-фазы и металлической матрицы от содержания ванадия и ниобия в исходном карбиде носят в этом случае противоположный характер. Предложено объяснение причин этих отличий.

Ключевые слова: двойные карбиды, никель-молибден, контактное взаимодействие, реакции, микроструктура.

Для цитирования: Жильев В.А., Патраков Е.И. Закономерности контактного взаимодействия двойных карбидов $(\text{Ti}_{1-n}\text{Me}_n^{\text{IV,V}})\text{C}$ с Ni–Mo-расплавом // Изв. вузов. Порошк. металлургия и функц. покрытия. 2015. No. 3. С. 25–35. DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2015-3-25-35.

Zhilyaev V.A., Patrakov E.I.

Regularities of the Contact Interaction of Binary Carbides $(\text{Ti}_{1-n}\text{Me}_n^{\text{IV,V}})\text{C}$ with the Ni–Mo melt

Regularities of dissolution, phase formation, and structure formation in the course of the interaction of double carbides $(\text{Ti}_{1-n}\text{Me}_n^{\text{IV,V}})\text{C}$ with Ni–25%Mo melt ($t = 1450^\circ\text{C}$, $\tau = 1$ h, vacuum 10^{-1} Pa) are for the first time investigated by electron probe microanalysis and scanning electron microscopy. The role of each alloying metal in the formation of the composition and microstructure of studied compositions is revealed. It is established that alloying Group IV metals (Zr and Hf) almost do not enter the composition of the formed K-phase (carbide $\text{Ti}_{1-n}\text{Mo}_n\text{C}_x$); therefore, its composition is independent of their concentration in double carbide. In contrast with zirconium and hafnium, alloying metals of Group V (V and Nb) actively participate in the formation of the K-phase; however, the dependences of the composition of the K-phase and metal matrix on the vanadium and niobium content in initial carbide have the opposite character in this case. The explanation of the causes of these distinctions is proposed.

Keywords: double carbides, nickel–molybdenum, contact interaction, reactions, microstructure.

Citation: Zhilyaev V.A., Patrakov E.I. Zakonomernosti kontaktnogo vzaimodeistviya dvoynykh karbidov $(\text{Ti}_{1-n}\text{Me}_n^{\text{IV,V}})\text{C}$ s Ni–Mo-rasplavom. Izv. Vuzov. Poroshk. Metall. Funkts. Pokryt. 2015. No. 3. P. 25–35. DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2015-3-25-35.

Введение

Многолетней тенденцией в разработке и совершенствовании керметов на основе системы TiC/Ni–Mo является усложнение их исходного состава [1–5]. При этом четко выделяются два основных направления. Первое из них, наиболее популярное, связано с усложнением исходного фазового состава спекаемого композита (введение добавок различных карбидов и нитридов переход-

ных металлов IV–VI групп [6–11]), а второе — с усложнением исходного химического состава тугоплавкой составляющей сплава при сохранении ее однофазного состояния (легирующие карбида титана по подрешеткам металла и/или неметалла [12–16]). Примечательно, что в обоих случаях конечный состав спеченных керметов практически одинаков [17, 18].

Возникает естественный вопрос, какое из развиваемых направлений является более перспективным? С химической точки зрения — второе, поскольку недостатки первого направления очевидны. Перечислим главные из них.

Во-первых, химия спекания многофазной смеси более сложна и менее предсказуема, чем двухфазной. Действительно, процессы взаимодействия на химически различных межфазных границах развиваются в разных температурно-временных интервалах и по разным механизмам [19]. Это является причиной появления механических напряжений и неконтролируемого локального изменения химического и фазового составов композита в ходе его спекания [20—23].

Во-вторых, многофазный состав исходной смеси — потенциальный источник различного рода структурных дефектов и неоднородностей в спеченном композите: скопления связки, крупные зерна, их сrostки и агломераты [1, 6, 24, 25].

В-третьих, с ростом числа карбидных и нитридных фаз в спекаемой прессовке (особенно субмикронного размера) интенсифицируются процессы окисления, газовыделения и порообразования [26—32].

Наконец, чем сложнее фазовый состав исходной смеси, тем выше вероятность невозможности прочностно-пластических и эксплуатационных свойств спеченного кермета.

Совокупность этих недостатков делает весьма проблематичным осуществление эффективно-го контроля и управления физико-химическими процессами, протекающими при спекании многофазных керметов, затрудняет и удорожает разработку оптимальной технологии их производства.

Отмеченных недостатков в значительной мере лишен методологический подход, связанный с усложнением исходного химического состава тугоплавкой составляющей композита. Следствием именно этого обстоятельства является тот факт, что керметы на основе твердого раствора тугоплавких фаз внедрения (ТФВ) по сравнению с их аналогами, спеченными из смеси индивидуальных карбидов и нитридов, характеризуются более высоким уровнем и стабильностью прочностно-пластических и режущих свойств [12, 14—16, 33—36]. Единственным, по сути дела, преимуществом

керметов, спеченных из смеси ТФВ, является их более высокая твердость [5, 11]. Однако это преимущество, обусловленное меньшим (при прочих равных условиях) средним размером зерен, обычно невелико (50—150 HV) и не играет существенной роли. Кроме того, процесс получения твердого раствора типа $(\text{Ti}_{1-n}\text{Me}_n^{\text{IV-VI}})$ (C, N) является более универсальным, технологичным и экономически выгодным по сравнению с получением требуемого набора индивидуальных карбидов и нитридов, он может осуществляться в рамках одной технологической схемы методом карботермического восстановления смеси соответствующих оксидов в токе азота [37, 38].

С учетом вышеизложенного можно ожидать, что в ближайшие годы ведущим направлением развития керметов будет направление, связанное с усложнением их химического состава при минимальном изменении фазового. А это, в свою очередь, требует знания специфических особенностей и закономерностей процессов растворения, фазо- и структурообразования, протекающих при взаимодействии многокомпонентных твердых растворов на основе карбида титана с Ni—Mo-расплавом.

Целью настоящей статьи является изложение и обобщение результатов систематического исследования механизма и закономерностей контактного взаимодействия двойных карбидов $\text{Ti}_{1-n}\text{Me}_n\text{C}_x$ (где Me = Zr, Hf, V, Nb) с расплавом Ni—Mo. Информация по этим вопросам в литературе отсутствует.

Объекты и методы исследования

Исходные препараты $\text{Ti}_{1-n}\text{Me}_n\text{C}_x$ синтезировались методом карботермического восстановления брикетированных смесей оксидов соответствующих металлов в вакууме 10^{-1} Па при температуре $t = 1800$ °C в течение $\tau = 3\text{--}50$ ч. Компактирование порошкообразных образцов осуществлялось методом горячего прессования в вакууме при $t = 2800$ °C и $P = 30$ МПа. Остаточная пористость прессовок не превышала 2 %.

Составы и параметры решетки использованных в работе образцов $\text{Ti}_{1-n}\text{Me}_n\text{C}_x$, включая граничные фазы, приведены в табл. 1.

Методические особенности экспериментов за-

Таблица 1. Химический состав и параметр решетки твердых растворов $Ti_{1-n}Me_nC_x$

Карбид	Химический состав, мас. %						$a, \text{\AA}$ $\Delta a = \pm 0,001 \text{\AA}$
	Ti	Me ^{IV}	Me ^V	C _{общ}	C _{своб}	O	
TiC _{0,96}	79,9	—	—	19,7	0,1	0,1	4,326
Ti _{0,75} Zr _{0,25} C _{0,96}	51,0	32,3	—	16,2	Нет	0,2	4,432
Ti _{0,50} Zr _{0,50} C _{0,96}	29,4	56,1	—	14,1	«	0,2	4,539
Ti _{0,24} Zr _{0,76} C _{0,95}	12,3	75,1	—	12,2	«	0,3	4,602
ZrC _{0,96}	—	88,1	—	11,4	0,1	0,2	4,695
Ti _{0,79} Hf _{0,21} C _{0,95}	43,5	43,1	—	13,0	Нет	0,2	4,410
HfC _{0,95}	—	93,5	—	6,1	0,2	0,3	4,642
Ti _{0,75} V _{0,25} C _{0,94}	60,0	—	21,1	18,7	Нет	0,1	4,303
Ti _{0,52} V _{0,48} C _{0,92}	39,4	—	42,1	18,1	«	0,1	4,245
Ti _{0,26} V _{0,74} C _{0,90}	19,6	—	62,6	17,4	«	0,1	4,203
VC _{0,87}	—	—	82,8	17,1	0,2	0,1	4,165
Ti _{0,76} Nb _{0,24} C _{0,96}	51,8	—	31,7	16,3	Нет	0,2	4,365
Ti _{0,51} Nb _{0,49} C _{0,95}	30,0	—	55,9	13,9	«	0,1	4,398
Ti _{0,26} Nb _{0,74} C _{0,95}	13,3	—	74,2	12,3	«	0,1	4,432
NbC _{0,97}	—	—	88,7	11,1	0,2	0,1	4,469

ключались в следующем. Одинаковые по форме и размерам ($\varnothing 10$ мм, $h = 5$ мм) образцы $Ti_{1-n}Me_nC_x$ и сплава Ni—25%Mo размещали попарно в соответствующих алундовых тиглях. Изотермические отжиги проводили в вакууме 10^{-1} Па при $t = 1450$ °С в течение 1 ч. После окончания эксперимента образцы разрезали перпендикулярно контактной границе, шлифовали и полировали алмазными пастами. Химический состав фаз и структурные особенности зоны контактного взаимодействия изучали методами рентгеноспектрального микроанализа (РСМА) и растровой электронной микроскопии (РЭМ) на установке JCXA-733.

Основные результаты исследования представлены ниже в виде схем протекания соответствующих химических процессов и концентрационных зависимостей. Там же для сравнения кратко изложены аналогичные результаты по системам $Ti_{1-n}Me_n^{IV,V}C_x/Ni$ [39]. Для наглядности и полноты описания изучаемых процессов использованы следующие условные обозначения:

- — растворение твердой фазы в жидкой;
 <→ — взаимное растворение твердой и жидкой фаз;

→ — кристаллизация расплава на основе никеля;

↔ — фазовое расслоение карбидной фазы;

// — фаза, формирующаяся по механизму растворения-осаждения;

|| — совместная кристаллизация карбидных фаз из расплава;

Ni (ℓ) — расплав на основе никеля;

Ni (ss) — твердый раствор на основе никеля;

▢ — карбидная эвтектика.

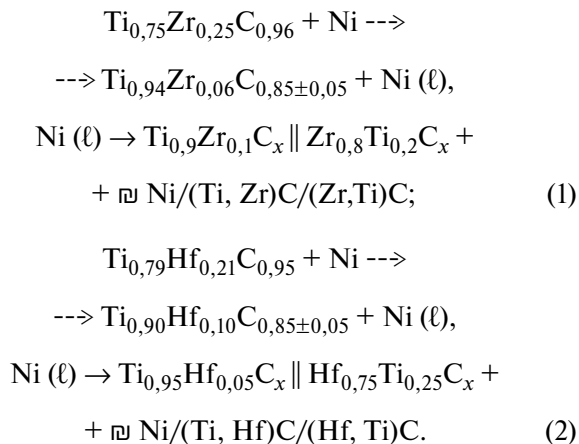
Результаты исследования и их обсуждение

Системы $Ti_{1-n}Me_n^{IV}C/Ni$

Согласно [39] легирование карбида титана цирконием или гафнием снижает его фазовую стабильность в контакте с никелем. Установлено, что основной вклад в дестабилизацию карбидной фазы вносит увеличение энергии упругой деформации решетки.

Процесс растворения двойного карбида протекает инконгруэнтно — в расплав преимущественно переходят углерод и легирующий металл. При охлаждении композиций из расплава сначала

кристаллизуются первичные выделения фазы на основе TiC, а затем на ней, как на подложке, осаждаются фазы на основе ZrC или HfC. Последней затвердевает тройная карбидная эвтектика:



Системы $\text{Ti}_{1-n}\text{Me}_n^{\text{IV}}\text{C}/\text{Ni}-\text{Mo}$

В аналогичных системах с Ni—Mo-расплавом механизм процессов растворения, фазо- и структурообразования претерпевает качественные изменения. Рассмотрим наиболее существенные из них на примере системы $\text{Ti}_{1-n}\text{Zr}_n\text{C}/\text{Ni}-25\%\text{Mo}$ ($t = 1450^\circ\text{C}$, $\tau = 1$ ч).

Во-первых, двойные карбиды $\text{Ti}_{1-n}\text{Zr}_n\text{C}$ растворяются в Ni—Mo-расплаве конгруэнтно, так как из-за резкого увеличения скорости этого процесса состав карбидной фазы (соотношение Ti/Zr) не успевает изменяться.

Во-вторых, при достижении в расплаве предельного произведения активностей компонентов [40] на зернах растворяющейся карбидной фазы начинает осаждаться К-фаза (кубический карбид $\text{Ti}_{1-n-m}\text{Mo}_m\text{Zr}_m\text{C}_x$), выделения которой имеют ограниченную форму (серая фаза в верхней части рис. 1).

Вдали от контактной границы К-фаза выделяется из расплава автономно при охлаждении системы. Ее первичные кристаллы формируются в этом случае в виде крестообразных сростков неправильной формы (скорее всего, они являются переходной формой между кубической К-фазой и гексагональным карбидом Mo_2C) в окружении своих эвтектических выделений.

Важно отметить, что образующаяся К-фаза содержит в своем составе очень мало (0,01—0,03 ат.%) циркония. Последний в основном концен-

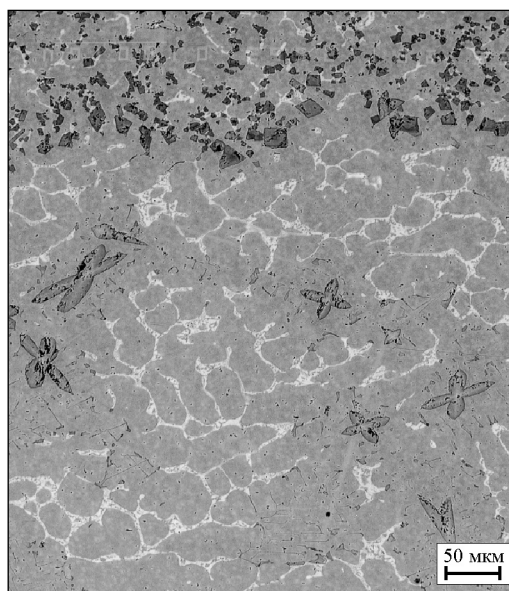
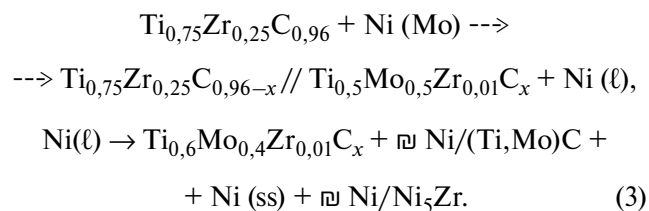


Рис. 1. Микроструктура области контактного взаимодействия в образце $\text{Ti}_{0,75}\text{Zr}_{0,25}\text{C}_{0,96}/\text{Ni}-25\%\text{Mo}$

трируется в эвтектических выделениях Ni/Ni₅Zr (светлая фаза на рис. 1). Отсутствие при этом каких-либо карбидных фаз циркония (как в аналогичной системе с никелем) свидетельствует, очевидно, о недостатке углерода в расплаве из-за связывания его в К-фазу.

Согласно результатам РСМА химизм взаимодействия двойного карбида $\text{Ti}_{0,75}\text{Zr}_{0,25}\text{C}_{0,96}$ с Ni—25%Mo-расплавом может быть описан следующей реакционной схемой:



С увеличением содержания циркония в двойном карбиде ($\text{Ti}_{0,50}\text{Zr}_{0,50}\text{C}_{0,96}$ и $\text{Ti}_{0,24}\text{Zr}_{0,76}\text{C}_{0,95}$) фазовый состав продуктов его взаимодействия с Ni—Mo-расплавом не изменяется, наблюдается только увеличение объемного содержания интерметаллида Ni₅Zr в составе эвтектики (рис. 2).

Практически не изменяется при этом и химический состав образующейся К-фазы, лишь концентрация титана в твердом растворе на основе никеля закономерно снижается с уменьшением его содержания в исходном двойном карбиде (табл. 2).

Таблица 2. Состав продуктов взаимодействия в системе $Ti_{1-x}Zr_xC_x/Ni-25\%Mo$ по данным РСМА ($t = 1450\text{ }^{\circ}C$, $\tau = 1\text{ ч}$)

Состав исх. карбида	Состав продуктов взаимодействия					
	К-фаза	Твердый раствор на основе никеля, мас. %				
		C	Ti	Mo	Zr	Ni
$TiC_{0,96}$	$Ti_{0,5}Mo_{0,5}C_{0,7}$	<0,5	4,8	12	—	Осн.
$Ti_{0,75}Zr_{0,25}C_{0,96}$	$Ti_{0,51}Mo_{0,48}Zr_{0,01}C_x$	<0,4	3,7	8,0	0,3	Осн.
$Ti_{0,50}Zr_{0,50}C_{0,96}$	$Ti_{0,46}Mo_{0,51}Zr_{0,03}C_x$	<0,4	3,0	7,5	0,5	Осн.
$Ti_{0,24}Zr_{0,76}C_{0,95}$	$Ti_{0,49}Mo_{0,49}Zr_{0,02}C_x$	<0,4	0,9	8,5	0,4	Осн.
$ZrC_{0,96}$	Отсутствует	<0,5	—	8,0	0,4	Осн.

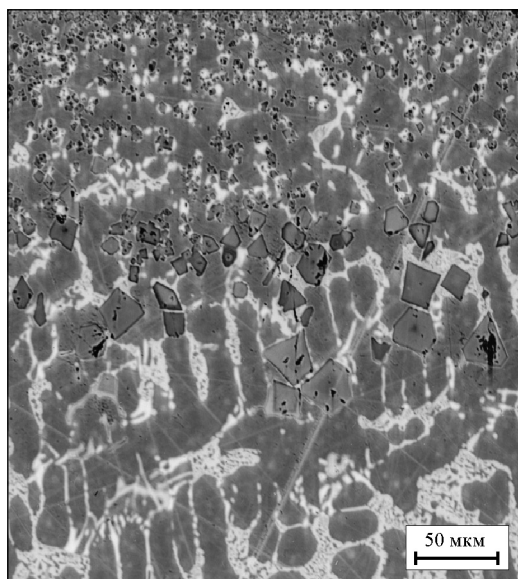
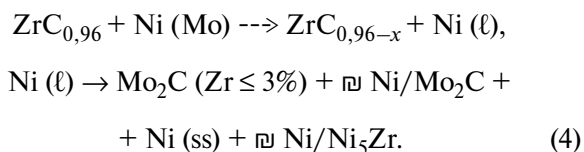
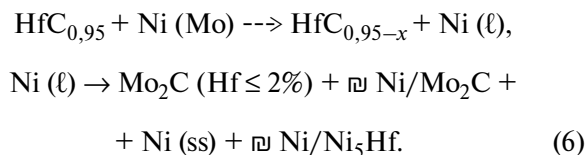
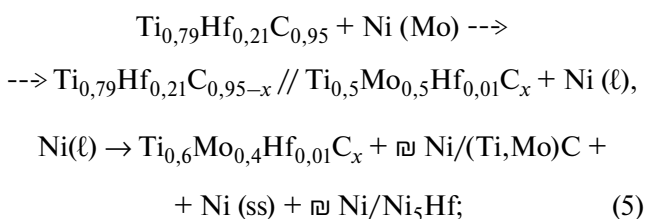


Рис. 2. Микроструктура области контактного взаимодействия в образце $Ti_{0,50}Zr_{0,50}C_{0,96}/Ni-25\%Mo$

Ситуация изменяется лишь при полном замещении титана на цирконий в двойном карбиде. Действительно, в системе $ZrC_{0,96}/Ni-25\%Mo$ К-фаза уже не образуется. Вместо нее в металлической матрице образца при охлаждении системы формируются обильные иглообразные выделения фазы на основе гексагонального карбида Mo_2C в окружении эвтектики Ni/Mo_2C :



В системах, содержащих гафний, процессы растворения, фазо- и структурообразования протекают аналогично рассмотренным выше:



Таким образом, Zr и Hf практически не участвуют в образовании К-фазы. Можно предположить, что факторами, способствующими проявлению индифферентности циркония и гафния к молибдену, являются большое различие в размерах их атомов ($R_{Zr} = 1,60\text{ \AA}$, $R_{Hf} = 1,59\text{ \AA}$, $R_{Mo} = 1,39\text{ \AA}$ [41]) и низкие, по сравнению с системой $Ni-Mo_2C$ ($1260\text{ }^{\circ}C$), температуры плавления эвтектик $Ni-ZrC$ ($1160\text{ }^{\circ}C$) и $Ni-HfC$ ($1180\text{ }^{\circ}C$) [42]. Последнее обстоятельство является, по-видимому, следствием более высокого сродства циркония и гафния к никелю, чем к углероду, при их совместном присутствии в расплаве. Практическое совпадение температур плавления эвтектик в карбидных системах $Ni-ZrC$ и $Ni-HfC$ с таковыми в металлических системах $Ni-Ni_5Zr$ ($1170\text{ }^{\circ}C$) и $Ni-Ni_5Hf$ ($1190\text{ }^{\circ}C$) [43] согласуется с этим предположением.

Прямым следствием индифферентности циркония и гафния к молибдену является независимость содержания последнего в К-фазе и твердом растворе на основе никеля от концентрации легирующего элемента (рис. 3).

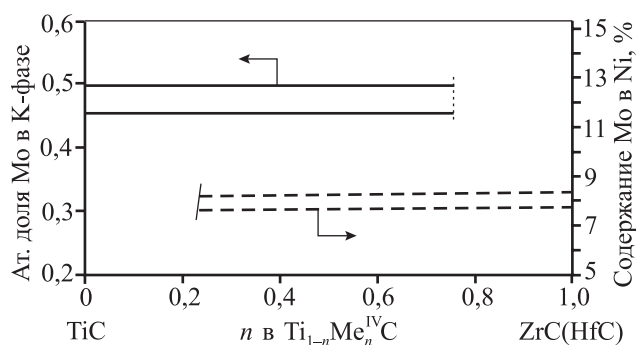
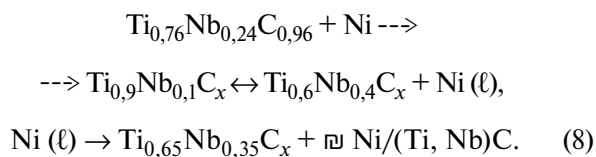
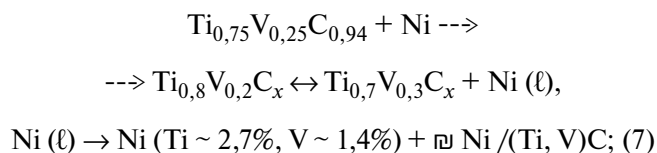


Рис. 3. Распределение молибдена между К-фазой и твердым раствором на основе никеля в системах $Ti_{1-n}Me_n^{IV}C/Ni-Mo$

Системы $Ti_{1-n}Me_n^VC/Ni$

Легирующие металлы V группы также дестабилизируют решетку карбида титана [39]. Однако эффект дестабилизации проявляется в этом случае в виде фазового расслоения двойного карбида — легирующий металл диффундирует из сердцевины карбидных зерен на их периферию, обогащая приграничные области:



Установлено, что фактором, ответственным за эффект фазового расслоения карбидов $Ti_{1-n}Me_n^VC$, является межфазная активность металлов V группы, снижающая поверхностное натяжение на границе с расплавом.

Системы $Ti_{1-n}Me_n^VC/Ni-Mo$

Системы $Ti_{1-n}V_nC/Ni-25\%Mo$. Процесс взаимодействия карбидов $Ti_{1-n}V_nC$ с $Ni-Mo$ -расплавом, в отличие от чистого никеля, характеризуется взаимным растворением твердой и жидкой фаз, что усложняет механизм протекания фазообразующих процессов.

Так, в композите $Ti_{0,75}V_{0,25}C_{0,94}/Ni-25\%Mo$ вследствие диффузии молибдена из расплава в карбидную фазу формируется твердый раствор

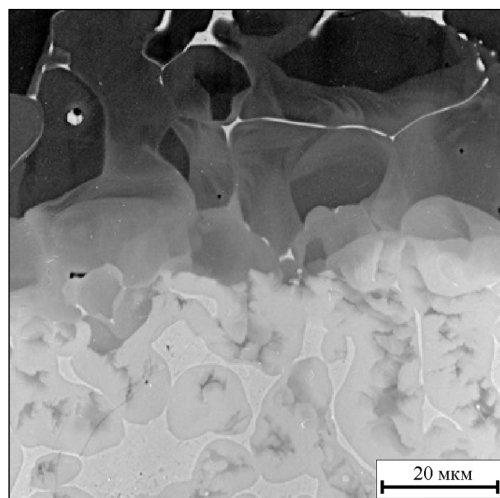


Рис. 4. Микроструктура области контактного взаимодействия в образце $Ti_{0,75}V_{0,25}C_{0,94}/Ni-25\%Mo$

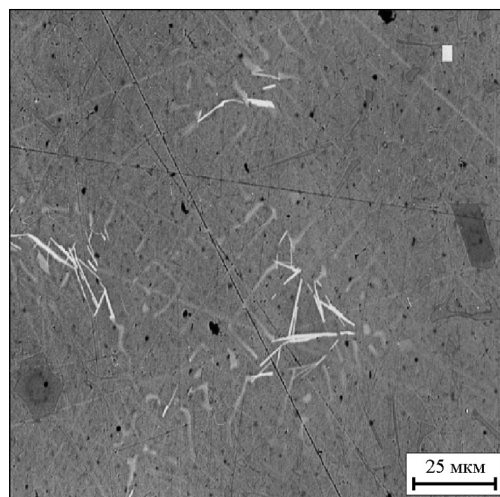
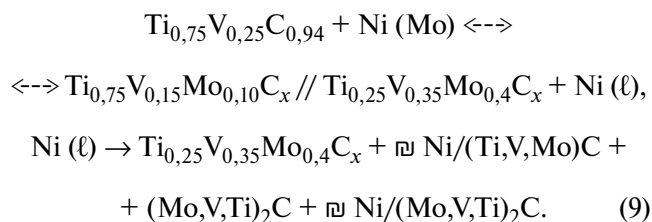


Рис. 5. Микроструктура металлической матрицы в образце $Ti_{0,75}V_{0,25}C_{0,94}/Ni-25\%Mo$

$(Ti,V,Mo)C_x$ (рис. 4). Атомное отношение Ti/V в нем значительно выше, чем в исходном карбиде, что свидетельствует о преимущественном замещении молибденом ванадия. Логично предположить, что причиной этого является более благоприятный по сравнению с титаном размерный фактор ($R_{Mo} = 1,39 \text{ \AA}$, $R_V = 1,34 \text{ \AA}$, $R_{Ti} = 1,46 \text{ \AA}$ [41]).

Замещаемый молибденом ванадий переходит в расплав, следствием чего является его повышенное содержание в К-фазе, образующейся в области контактной границы по механизму растворения—осаждения. При охлаждении системы из расплава последовательно выпадают первичные кристаллы кубических (К-фаза) и гексагональных (фаза на основе Mo_2C) карбидов в ок-

ружении своих эвтектических выделений (рис. 5, реакция (9)):



С увеличением отношения V/Ti в карбиде $\text{Ti}_{1-n}\text{V}_n\text{C}$ механизм взаимодействия и фазовый состав формирующихся продуктов не изменяются. Постепенно усложняется лишь морфология первичных выделений К-фазы (рис. 6) и возрастает содержание в них молибдена параллельно с уменьшением его количества в никелевой матрице (рис. 7).

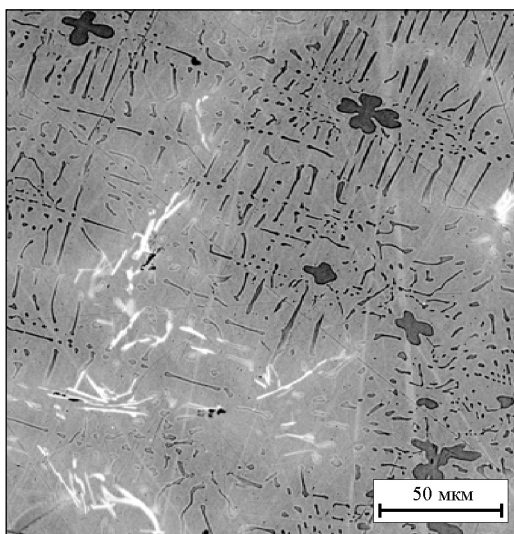


Рис. 6. Микроструктура металлической матрицы в образце $\text{Ti}_{0,26}\text{V}_{0,74}\text{C}_{0,90}/\text{Ni}-25\%\text{Mo}$

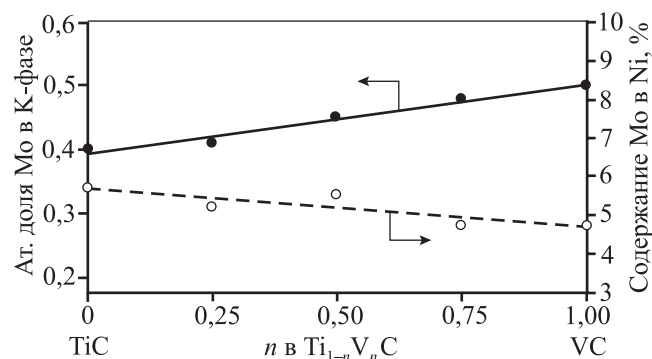


Рис. 7. Распределение молибдена между К-фазой и твердым раствором на основе никеля в системе $\text{Ti}_{1-n}\text{V}_n\text{C}/\text{Ni}-25\%\text{Mo}$

Системы $\text{Ti}_{1-n}\text{Nb}_n\text{C}/\text{Ni}-25\%\text{Mo}$. Механизм взаимодействия карбида $\text{Ti}_{0,76}\text{Nb}_{0,24}\text{C}_{0,96}$ с $\text{Ni}-25\%\text{Mo}$ -расплавом существенно отличается от рассмотренного выше (рис. 8 и 9). Суть этих отличий сводится к следующему.

Во-первых, диффузия молибдена из расплава в карбидную фазу теперь не реализуется — процесс взаимодействия характеризуется преимущественным растворением карбида $\text{Ti}_{0,76}\text{Nb}_{0,24}\text{C}_{0,96}$ в $\text{Ni}-\text{Mo}$ -расплаве.

Во-вторых, если при формировании К-фазы по механизму растворения—осаждения ванадий предпочитает кристаллизоваться совместно с молибденом (вместо Ti), то ниобий, напротив, кристаллизуется в основном совместно с титаном (вместо Mo):

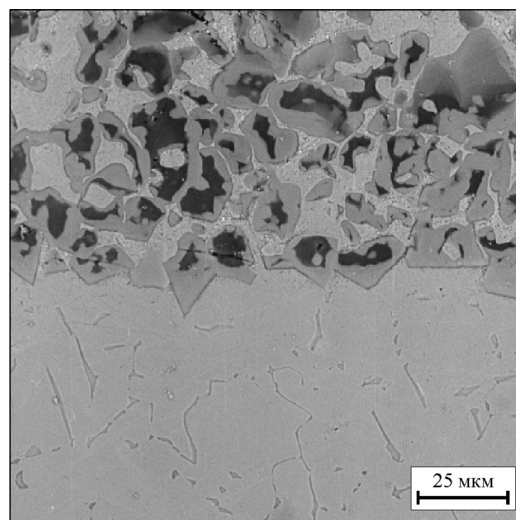


Рис. 8. Микроструктура области контактного взаимодействия в образце $\text{Ti}_{0,76}\text{Nb}_{0,24}\text{C}/\text{Ni}-25\%\text{Mo}$

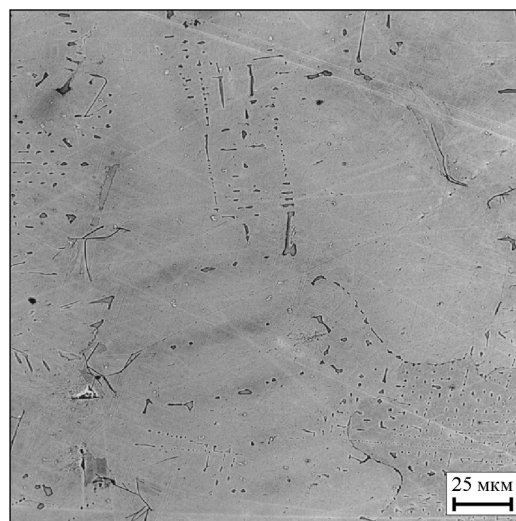
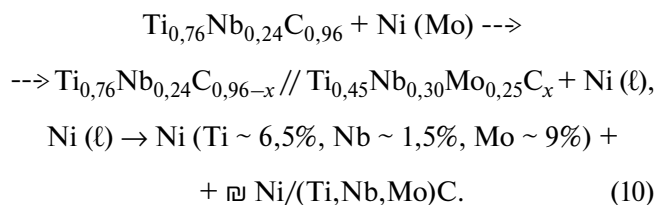


Рис. 9. Микроструктура металлической матрицы в образце $\text{Ti}_{0,76}\text{Nb}_{0,24}\text{C}/\text{Ni}-25\%\text{Mo}$



Очевидно, что причиной предпочтения ниобием титана является близость их атомных размеров ($R_{\text{Ti}} = 1,46 \text{ \AA}$, $R_{\text{Nb}} = 1,45 \text{ \AA}$ [41]).

Прямым следствием отмеченных отличий является противоположный, по сравнению с системой $\text{Ti}_{1-n}\text{V}_n\text{C/Ni-Mo}$ (см. рис. 7), характер зависимостей состава К-фазы и металлической матрицы от концентрации ниобия в исходном твердом растворе $\text{Ti}_{1-n}\text{Nb}_n\text{C}$ (рис. 10).

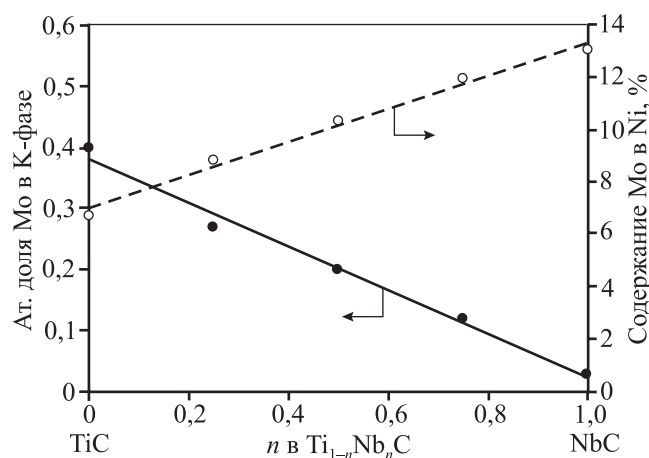


Рис. 10. Распределение молибдена между К-фазой и металлической матрицей в системе $\text{Ti}_{1-n}\text{Nb}_n\text{C/Ni-25\%Mo}$

Обобщая изложенный выше материал, можно констатировать, что механизм и закономерности контактного взаимодействия двойных карбидов $(\text{Ti}_{1-n}\text{Me}_n^{\text{IV,V}})\text{C}$ с Ni—Mo-расплавом определяются следующими факторами:

- соотношением размеров атомов металлов-карбидообразователей в композициях $(\text{Ti}_{1-n}\text{Me}_n^{\text{IV,V}})\text{C/Ni-Mo}$;
- соотношением температур плавления эвтектик в системах Ni— $\text{Me}^{\text{IV,V}}\text{C}$ и Ni— Mo_2C ;
- концентрацией углерода в расплаве на основе никеля.

Выводы

Впервые систематически изучены механизм и закономерности контактного взаимодействия

двойных карбидов $(\text{Ti}_{1-n}\text{Me}_n^{\text{IV,V}})\text{C}$ с Ni—Mo-расплавом. Анализ полученных результатов позволяет сделать следующие основные выводы:

1. Легирующие металлы IV группы дестабилизируют решетку карбида титана и повышают его химическую активность в контакте с Ni—Mo-расплавом. Установлено, что цирконий и гафний практически не входят в состав образующейся К-фазы (карбида $\text{Ti}_{1-n}\text{Mo}_n\text{C}_x$). Их роль как легирующих элементов сводится к модифицированию состава и микроструктуры металлической матрицы.

2. Легирующие металлы V группы (ванадий и ниобий) активно участвуют в процессе формирования К-фазы. Однако если ванадий при образовании К-фазы по механизму растворения—осаждения кристаллизуется в основном совместно с молибденом (вместо титана), то ниобий — совместно с титаном (вместо молибдена). Результатирующий эффект — противоположный характер зависимостей состава К-фазы и металлической матрицы от концентраций ванадия и ниобия в двойном карбиде.

Литература

1. Suzuki H., Hayashi K., Matsubara H. The development and present status of titanium carbide based cermets // Bull. Jap. Inst. Metals. 1983. Vol. 22. No. 4. P. 312—319.
2. Doi H. Advanced TiC and TiC-TiN based cermets // Proc. 2-nd Int. Conf. Science Hard Mater. / Eds. E.A. Almond, C.A. Brookes, R. Warren. Bristol: Adam Hilger, 1986. P. 489—523.
3. Pastor H. TiCN based hard alloys for cutting tools // Mater. Sci. Eng. 1988. Vol. 105-106. P. 401—409.
4. Ettmayer P., Kolaska H., Lengauer W., Dreyer K. Ti(C,N) cermets — metallurgy and properties // Int. J. Refract. Met. Hard Mater. 1995. Vol. 13. P. 343—351.
5. Zhang S. Material development of titanium carbonitride-based cermets for machining application // Key Eng. Mater. 1998. Vol. 138-140. P. 521—543.
6. Suzuki H., Hayashi K., Terada O. Effects of Addition of Carbides on the Strength of TiC— Mo_2C —Ni(Co) Alloys // J. Jap. Soc. Powder and Powder Met. 1978. Vol. 25. P. 132—135.
7. Ueki M., Saito T., Saito T., Kitamura K., Suzuki H. Properties of TiC-TiN- Mo_2C -Ni alloy affected by additional Tantalum, Niobium or Tungsten Carbide // J. Jap. Soc. Powder and Powder Met. 1988. Vol. 35. P. 27—32.

8. Ahn S., Kang S. Effect of various carbides on the dissolution behavior of $Ti(C_{0.7}N_{0.3})$ in a $Ti(C_{0.7}N_{0.3})$ —30Ni system // *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* 2001. Vol. 19. P. 539—545.
9. Kwon W. T., Park J. S., Kim S., Kang S. Effect of WC and group IV carbides on the cutting performance of Ti(C,N) cermet tools // *Int. J. Machine Tools Manufacture.* 2004. Vol. 44. P. 341—346.
10. Zhang X., Liu N., Rong C., Zhou J. Microstructure and mechanical properties of TiC—TiN—Zr—WC—Ni—Co cermets // *Ceram. Intern.* 2009. Vol. 35. P. 1187—1193.
11. 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.
12. Lindahl P., Mainert T., Jonsson H., Andren H.O. Microstructure and mechanical properties of a (Ti,W,Ta,Mo)(C,N)—(Co,Ni)-type cermet // *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* 1993. Vol. 4. P. 187—204.
13. Park D.S., Lee Y.D. Effect of Carbides on the Microstructure and Properties of Ti(C,N)-Based Ceramics // *J. Amer. Ceram. Soc.* 1999. Vol. 82. No. 11. P. 3150—3154.
14. Park S., Kang S. Toughened ultra-fine (Ti,W)(CN)—Ni cermets // *Scripta Mater.* 2005. Vol. 53. P. 129—133.
15. Jung J., Kang S. Sintered (Ti, W)C carbides // *Scripta Mater.* 2007. Vol. 56. P. 561—564.
16. Kang Y., Kang S. WC-reinforced (Ti,W)(CN) // *J. Eur. Ceram. Soc.* 2010. Vol. 30. P. 793—798.
17. Roebuck B., Gee M.G. TiC and Ti(C,N) cermet microstructures // *Proc. 12-th Int. Plansee Seminar / Eds. H. Bildstein, H.M. Ortner. Innsbruck, Tirol, 1989. Vol. 2. P. 1—29.*
18. Ueki M., Kinoshita S., Suzuki H. The Properties of Nitrogen Contained Titanium Carbide Based Cermet Influenced by Nitrogen Adding Methods // *J. Jap. Soc. Powder and Powder Met.* 1991. Vol. 38. P. 729—732.
19. Zhou S., Tan J., Peng W., Wang S., Li P. Sintering technology of Ti(C, N) base cermets // *Trans. Nonferr. Met. Soc. China.* 2009. Vol. 19. P. 696—700.
20. Nishigaki K., Doi H. Effect of Additional Carbon Content on Mechanical and Cutting Properties of $TiC_{0.7}N_{0.3}$ —15%Ni—8%Mo Alloy // *J. Jap. Soc. Powder and Powder Met.* 1980. Vol. 27. P. 130—136.
21. Zhao X.Z., Zheng Y., Liu N., Xiao J.Z., Hu Z., Cui K. Microstructure and Mechanical Properties of Nitrogen Contained Cermets // *Proc. 13-th Int. Plansee Seminar / Eds. H. Bildstein, R. Eck. Innsbruck, Tirol, 1993. Vol. 2. P. 685—691.*
22. Feng P., Xiong W.H., Yu L.X. Metallurgy reaction foundation and microstructural characterization of TiCN-based cermets. Part I: Metallurgy reaction foundation during sintering // *Mater. Rev.* 2004. Vol. 18. P. 6—8.
23. Feng P., Xiong W.H., Yu L.X. Metallurgy reaction foundation and microstructural characterization of TiCN-based cermets. Part II: Mechanism of formation of core-rim structure and gas evolution during sintering // *Mater. Rev.* 2004. Vol. 18. P. 9—11.
24. Ahn S.Y., Kim S.W., Kang S. Microstructure of Ti(CN)—WC—NbC—Ni cermets // *J. Amer. Ceram. Soc.* 2001. Vol. 84. No. 4. P. 843—849.
25. Yu H.J., Liu Y., Jin Y.Z., Ye J.W. Effect of secondary carbides addition on the microstructure and mechanical properties of (Ti, W, Mo, V)(C, N)-based cermets // *Int. J. Refract. Met. and Hard Mater.* 2011. Vol. 29. P. 586—590.
26. Suzuki H., Hayashi K., Yamamoto T., Lee W.J. Effect of additional titanium nitride on the strength of TiC—Mo₂C—Ni alloy // *J. Jap. Soc. Powder and Powder Met.* 1976. Vol. 23. P. 224—229.
27. Suzuki H., Hayashi K., Yamamoto T. The strength of TiC—Mo₂C—TiN—Co alloy // *Trans. Jap. Inst. Metals.* 1977. Vol. 41. P. 432—437.
28. Fukuhara M., Mitani H. On the sintering of TiN—TiC—Ni Ternary Powder Compacts // *J. Jap. Soc. Powder and Powder Met.* 1980. Vol. 27. P. 119—124.
29. Suzuki H., Hayashi K., Matsubara H., Tokumoto K. High Temperature Strength of TiC—Mo₂C—Ni Alloys Containing Nitrogen // *J. Jap. Soc. Powder and Powder Met.* 1983. Vol. 30. P. 106—111.
30. Kang S. Some issues in Ti(C, N)—WC—TaC cermets // *Proc. 5-th Int. Conf. Sci. Hard Materials (Maui, Hawaii, USA, Febr. 20—24, 1995) / Ed. V.K. Sarin. Lausanne: Elsevier Publ. Company, 1996. P. 306—312.*
31. Xiong W.H., Xu Z.H., Cui K. Interface behavior of carbides in Ti(C,N)-based cermets // *Mater. Rev.* 1998. Vol. 4. P. 14—16.
32. Xiong J., Guo Z.X., Shen B.L., Gao D. The effect of WC, Mo₂C, TaC content on the microstructure and properties of ultra-fine $TiC_{0.7}N_{0.3}$ cermets // *Mater. Des.* 2007. Vol. 28. P. 1689—1694.
33. Nishimura T., Murayama K., Kitada T., Takashima Y. Some Properties of Cermet Sintered in Nitrogen Gas // *Nippon Tungsten Rev.* 1984. Vol. 17. P. 11—17.
34. Zhang S., Qin C.D., Lim L.C. Solid solution extent of WC and TaC in Ti(C,N) as revealed by lattice parameter increase // *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* 1993. Vol. 12. P. 329—333.
35. Kim S.W., Ahn S., Kang S. Effect of the complete solid-solution phase on the microstructure of Ti(CN)-based

- cermet // *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* 2009. Vol. 27. P. 224—228.
36. Chicardi E., Cordoba J.M., Sayagues M.J., Cotor F.J. Inverse core — rim microstructure in (Ti,Ta)(C,N)-based cermets developed by a mechanically induced self-sustaining reaction // *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* 2012. Vol. 33. P. 39—46.
 37. Любимов В.Д. Физико-химическое обоснование технологии получения поликомпонентных соединений металлов IVA—VA подгрупп и композиционные материалы на их основе: Дис. ... докт. техн. наук. Свердловск: ИХ УНЦ АН СССР, 1987.
 38. Jin Y., Liu Y., Wang Y., Ye J. Synthesis of ultrafine (Ti, W, Mo, V)(C, N)—Ni composite powders by low-energy milling and subsequent carbothermal reduction—nitridation reaction // *J. Alloys Comp.* 2009. Vol. 486. No. 1-2. P. L34—L36.
 39. Жильев В.А., Патраков Е.И. Закономерности контактного взаимодействия двойных карбидов $(\text{Ti}_{1-n}\text{Me}_n)\text{C}$ с никелем // *Изв. вузов. Порошк. металлургия и функц. покрытия.* 2014. No. 1. С. 39—43.
 40. Филиппов С.И. Теория металлургических процессов. М.: Металлургия, 1967.
 41. Сережкин В.Н., Пушкин Д.В. Кристаллохимические радиусы и координационные числа атомов: Учеб. пос. Самара: Универс-групп, 2005.
 42. Жильев В.А. Закономерности реакций карбидов переходных металлов IV, V групп с никелем // *Изв. вузов. Порошк. металлургия и функц. покрытия.* 2014. No. 2. С. 31—36.
 43. Phase Diagrams of Binary Nickel Alloys / Ed. P. Nash. ASM International, Materials Park, OH. 1991.
 44. Suzuki H., Hayashi K., Terada O. Effects of Addition of Carbides on the Strength of TiC—Mo₂C—Ni(Co) Alloys. *J. Jap. Soc. Powder and Powder Met.* 1978. Vol. 25. P. 132—135.
 45. Ueki M., Saito T., Saito T., Kitamura K., Suzuki H. Properties of TiC—TiN—Mo₂C—Ni alloy affected by additional Tantalum, Niobium or Tungsten Carbide. *J. Jap. Soc. Powder and Powder Met.* 1988. Vol. 35. P. 27—32.
 46. Ahn S., Kang S. Effect of various carbides on the dissolution behavior of $\text{Ti}(\text{C}_{0.7}\text{N}_{0.3})$ in a $\text{Ti}(\text{C}_{0.7}\text{N}_{0.3})$ —30Ni system. *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* 2001. Vol. 19. P. 539—545.
 47. Kwon W. T., Park J. S., Kim S., Kang S. Effect of WC and group IV carbides on the cutting performance of Ti(C,N) cermet tools. *Int. J. Machine Tools Manufacture.* 2004. Vol. 44. P. 341—346.
 48. Zhang X., Liu N., Rong C., Zhou J. Microstructure and mechanical properties of TiC—TiN—Zr—WC—Ni—Co cermets. *Ceram. Intern.* 2009. Vol. 35. P. 1187—1193.
 49. 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.
 50. Lindahl P., Mainert T., Jonsson H., Andren H.O. Microstructure and mechanical properties of a (Ti,W,Ta,Mo)(C,N) — (Co,Ni)-type cermet. *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* 1993. Vol. 4. P. 187—204.
 51. Park D.S., Lee Y.D. Effect of Carbides on the Microstructure and Properties of Ti(C,N)-Based Ceramics. *J. Amer. Ceram. Soc.* 1999. Vol. 82. No. 11. P. 3150—3154.
 52. Park S., Kang S. Toughened ultra-fine (Ti,W)(CN)—Ni cermets. *Scripta Mater.* 2005. Vol. 53. P. 129—133.
 53. Jung J., Kang S. Sintered (Ti, W)C carbides. *Scripta Mater.* 2007. Vol. 56. P. 561—564.
 54. Kang Y., Kang S. WC-reinforced (Ti,W)(CN). *J. Eur. Ceram. Soc.* 2010. Vol. 30. P. 793—798.
 55. Roebuck B., Gee M.G. TiC and Ti(C,N) cermet microstructures. In: *Proc. 12-th Int. Plansee Seminar*. Eds. H. Bildstein, H.M. Ortner. Innsbruck, Tirol. 1989. Vol. 2. P. 1—29.
 56. Ueki M., Kinoshita S., Suzuki H. The Properties of Nitrogen Contained Titanium Carbide Based Cermet Influenced by Nitrogen Adding Methods. *J. Jap. Soc. Powder and Powder Met.* 1991. Vol. 38. P. 729—732.
 57. Zhou S., Tan J., Peng W., Wang S., Li P. Sintering technology of Ti(C, N) base cermets. *Trans. Nonferr. Met. Soc. China.* 2009. Vol. 19. P. 696—700.
 58. Nishigaki K., Doi H. Effect of Additional Carbon Content on Mechanical and Cutting Properties of $\text{TiC}_{0.7}\text{N}_{0.3}$ —15% Ni—8% Mo Alloy. *J. Jap. Soc. Powder and Powder Met.* 1980. Vol. 27. P. 130—136.

References

1. Suzuki H., Hayashi K., Matsubara H. The development and present status of titanium carbides based cermet. *Bull. Jap. Inst. Metals.* 1983. Vol. 22. No. 4. P. 312—319.
2. Doi H. Advanced TiC and TiC—TiN based cermets. *Proc. 2-nd Int. Conf. Science Hard Mater.* Eds. E.A. Almond, C.A. Brookes, R. Warren. Bristol: Adam Hilger, 1986. P. 489—523.
3. Pastor H. TiCN based hard alloys for cutting tools. *Mater. Sci. Eng.* 1988. Vol. 105-106. P. 401—409.
4. Ettmayer P., Kolaska H., Lengauer W., Dreyer K. Ti(C,N) cermets — metallurgy and properties. *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* 1995. Vol. 13. P. 343—351.
5. Zhang S. Material development of titanium carbonitride-based cermets for machining application. *Key Eng. Mater.* 1998. Vol. 138-140. P. 521—543.

21. Zhao X.Z., Zheng Y., Liu N., Xiao J.Z., Hu Z., Cui K. Microstructure and Mechanical Properties of Nitrogen Contained Cermets. In: *Proc. 13-th Int. Plansee Seminar*. Eds. H. Bildstein, R. Eck. Innsbruck, Tirol. 1993. Vol. 2. P. 685—691.
22. Feng P., Xiong W.H., Yu L.X. Metallurgy reaction foundation and microstructural characterization of TiCN-based cermets. Part I: Metallurgy reaction foundation during sintering. *Mater. Rev.* 2004. Vol. 18. P. 6—8.
23. Feng P., Xiong W.H., Yu L.X. Metallurgy reaction foundation and microstructural characterization of TiCN-based cermets. Part II: Mechanism of formation of core-rim structure and gas evolution during sintering. *Mater. Rev.* 2004. Vol. 18. P. 9—11.
24. Ahn S.Y., Kim S.W., Kang S. Microstructure of Ti(CN) — WC—NbC—Ni cermets. *J. Amer. Ceram. Soc.* 2001. Vol. 84. No. 4. P. 843—849.
25. Yu H.J., Liu Y., Jin Y.Z., Ye J.W. Effect of secondary carbides addition on the microstructure and mechanical properties of (Ti, W, Mo, V)(C, N)-based cermets. *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* 2011. Vol. 29. P. 586—590.
26. Suzuki H., Hayashi K., Yamamoto T., Lee W.J. Effect of additional titanium nitride on the strength of TiC—Mo₂C—Ni alloy. *J. Jap. Soc. Powder and Powder Met.* 1976. Vol. 23. P. 224—229.
27. Suzuki H., Hayashi K., Yamamoto T. The strength of TiC—Mo₂C—TiN—Co alloy. *Trans. Jap. Inst. Metals.* 1977. Vol. 41. P. 432—437.
28. Fukuhara M., Mitani H. On the sintering of TiN—TiC—Ni Ternary Powder Compacts. *J. Jap. Soc. Powder and Powder Met.* 1980. Vol. 27. P. 119—124.
29. Suzuki H., Hayashi K., Matsubara H., Tokumoto K. High Temperature Strength of TiC—Mo₂C—Ni Alloys Containing Nitrogen. *J. Jap. Soc. Powder and Powder Met.* 1983. Vol. 30. P. 106—111.
30. Kang S. Some issues in Ti(C, N)—WC—TaC cermets. In: *Proc. 5-th Int. Conf. Sci. Hard Materials* (Maui, Hawaii, USA, Febr. 20—24, 1995). Ed. V. K. Sarin. Lausanne: Elsevier Publ. Company, 1996. P. 306—312.
31. Xiong W.H., Xu Z.H., Cui K. Interface behavior of carbides in Ti(C,N)-based cermets. *Mater. Rev.* 1998. Vol. 4. P. 14—16.
32. Xiong J., Guo Z.X., Shen B.L., Gao D. The effect of WC, Mo₂C, TaC content on the microstructure and properties of ultra-fine TiC_{0.7}N_{0.3} cermets. *Mater. Des.* 2007. Vol. 28. P. 1689—1694.
33. Nishimura T., Murayama K., Kitada T., Takashima Y. Some Properties of Cermet Sintered in Nitrogen Gas. *Nippon Tungsten Rev.* 1984. Vol. 17. P. 11—17.
34. Zhang S., Qin C.D., Lim L.C. Solid solution extent of WC and TaC in Ti(C,N) as revealed by lattice parameter increase. *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* 1993. Vol. 12. P. 329—333.
35. Kim S.W., Ahn S., Kang S. Effect of the complete solid-solution phase on the microstructure of Ti(CN)-based cermet. *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* 2009. Vol. 27. P. 224—228.
36. Chicardi E., Cordoba J.M., Sayagues M.J., Cotor F.J. Inverse core-rim microstructure in (Ti,Ta)(C,N)-based cermets developed by a mechanically induced self-sustaining reaction. *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* 2012. Vol. 33. P. 39—46.
37. Lyubimov V.D. Fiziko-khimicheskoe obosnovanie tekhnologii polucheniya polikomponentnykh soedinenii metallov IVA—VA podgrupp i kompozitsionnye materialy na ikh osnove [Physical and chemical substantiation of technology of multicomponent subgroups IVA—VA metal compounds and composite materials on their basis]: Dissertation of PhD. Sverdlovsk: Inst. Chemistry USC AS USSR, 1987.
38. Jin Y., Liu Y., Wang Y., Ye J. Synthesis of ultrafine (Ti, W, Mo, V)(C, N)—Ni composite powders by low-energy milling and subsequent carbothermal reduction—nitridation reaction. *J. Alloys Comp.* 2009. Vol. 486. No. 1-2. P. L34—L36.
39. Zhilyaev V.A., Patrakov E.I. Zakonomernosti kontaktnogo vzaimodeistviya dvoynykh karbidov (Ti_{1-n}Me_n)C s nikel'm [Regularities of contact interaction of double carbides (Ti_{1-n}Me_n)C with nickel]. *Izv. Vuzov. Poroshk. Metall. Funkts. Pokryt.* 2014. No. 1. P. 39—43.
40. Filippov S.I. Teoriya metallurgicheskikh protsessov [Theory of metallurgical processes]. Moscow: Metallurgiya, 1967.
41. Serezhkin V.N., Pushkin D.V. Kristallokhimicheskie radiusy i koordinatsionnye chisla atomov: Uchebnoe posobie [Crystal-radii and coordination numbers of atoms: Textbook]. Samara: Univers-grupp, 2005.
42. Zhilyaev V.A. Zakonomernosti reaktsii karbidov perekhodnykh metallov IV, V grupp s nikel'm [Regularities of reactions of transition metal carbides IV, V groups with nickel]. *Izv. Vuzov. Poroshk. Metall. Funkts. Pokryt.* 2014. No. 2. P. 31—36.
43. Phase Diagrams of Binary Nickel Alloys. Ed. P. Nash. ASM International, Materials Park, OH. 1991.