

УДК 621.762

DOI dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2016-3-31-42

Влияние легирования карбонитрида $TiC_{0,5}N_{0,5}$ цирконием на механизм взаимодействия с Ni–Mo-расплавом

© 2016 г. В.А. Жиляев, Е.И. Патраков

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

Институт физики металлов (ИФМ) УрО РАН им. М.Н. Михеева, г. Екатеринбург

Статья поступила в редакцию 15.04.16 г., доработана и подписана в печать 27.05.16 г.

Методами рентгеноспектрального микроанализа и растровой электронной микроскопии впервые изучено влияние легирования карбонитрида титана $TiC_{0,5}N_{0,5}$ цирконием на механизм и кинетические особенности контактного взаимодействия с расплавом Ni–25%Mo ($t = 1450$ °C, вакуум $5 \cdot 10^{-2}$ Па). Выявлены основные эффекты модифицирующего влияния циркония на процессы растворения и фазо-, структурообразования, протекающие при взаимодействии карбонитрида $Ti_{1-n}Zr_nC_{0,5}N_{0,5}$ ($n = 0,05$ и $0,20$) с Ni–Mo-расплавом, и проанализированы факторы, способствующие их проявлению. Установлено, что модифицирующая роль малых добавок циркония во многих отношениях подобна роли азота. Экспериментально подтверждено практическое отсутствие циркония и азота в составе K-фазы (метастабильного твердого раствора $Ti_{1-n}Mo_nC_x$, где $n \leq 0,65$, $x = 0,7 \pm 0,1$). Показано, что богатый цирконием карбонитрид $Ti_{0,80}Zr_{0,20}C_{0,5}N_{0,5}$ не может быть рекомендован в качестве тугоплавкой составляющей кермета из-за ограничений химического характера.

Ключевые слова: легированный цирконием карбонитрид титана, никель–молибден, взаимодействие, реакции, микроструктура, свойства.

Жиляев В.А. – докт. техн. наук, канд. хим. наук, вед. науч. сотрудник лаборатории физико-химических методов анализа ИХТТ УрО РАН (620990, г. Екатеринбург, ГСП, ул. Первомайская, 91). E-mail: zhilyaev@ihim.uran.ru.

Патраков Е.И. – канд. хим. наук, ст. науч. сотрудник отдела наноспинтроники ИФМ УрО РАН (620990, г. Екатеринбург, ГСП, ул. С. Ковалевской, 18). E-mail: patrakov@imp.uran.ru.

Для цитирования: Жиляев В.А., Патраков Е.И. Влияние легирования карбонитрида $TiC_{0,5}N_{0,5}$ цирконием на механизм взаимодействия с Ni–Mo-расплавом // Изв. вузов. Порошк. металлургия и функц. покрытия. 2016. No. 3. С. 31–42. DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2016-3-31-42.

Zhilyaev V.A., Patrakov E.I.

Effect of carbonitride $TiC_{0,5}N_{0,5}$ doping with zirconium on the mechanism of interaction with Ni–Mo melt

The paper presents a novel study of the effect of titanium carbonitride $TiC_{0,5}N_{0,5}$ doping with zirconium on the mechanism and kinetic features of contact interaction with the Ni–25%Mo melt ($t = 1450$ °C, vacuum $5 \cdot 10^{-2}$ Pa) using the methods of electron microprobe analysis and scanning electron microscopy. It shows the basic effects of a zirconium modifying influence on dissolution, phase and structure formation processes occurring during the interaction between the $Ti_{1-n}Zr_nC_{0,5}N_{0,5}$ carbonitride ($n = 0,05$ and $0,20$) and Ni–Mo melt, and analyzes factors contributing to their occurrence. It was found that the chemical role of small zirconium additives is similar to the role of nitrogen in many respects. Experiments confirm the practical absence of zirconium and nitrogen in the K-phase composition. It was shown that the $Ti_{0,80}Zr_{0,20}C_{0,5}N_{0,5}$ zirconium-rich carbonitride cannot be recommended as a high melting component of a ceramic material (cermet) due to the limitations of a chemical nature.

Keywords: titanium carbonitride doped with zirconium, nickel-molybdenum, interaction, reaction, microstructure, properties.

Zhilyaev V.A. – Dr. Sci. (Tech.), Cand. Sci. (Chem.), Leading Researcher, Laboratory of physical and chemical analysis methods, ISSC UB RAS (620990, Russia, Yekaterinburg, Pervomayskaya str., 91). E-mail: zhilyaev@ihim.uran.ru.

Patrakov E.I. – Cand. Sci. (Chem.), Senior Researcher, Department of Nanospintronics, IMP UB RAS (620990, Russia, Yekaterinburg, S. Kovalevskoy str., 18). E-mail: patrakov@imp.uran.ru.

Citation: Zhilyaev V.A., Patrakov E.I. Vliyanie legirovaniya karbonitrida $TiC_{0,5}N_{0,5}$ tsirkoniem na mekhanizm vzaimodeistviya s Ni–Mo-raspлавом. *Izv. vuzov. Poroshk. metallurgiya i funkts. pokrytiya*. 2016. No. 3. С. 31–42. DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2016-3-31-42.

Введение

На сегодняшний день единственной реальной альтернативой классическим твердым сплавам на основе карбида вольфрама (базовая система

WC–Co) являются керметы на основе карбонитрида титана (базовая система $TiC_{1-x}N_x$ /Ni–Mo [1–8]). Они в среднем вдвое дешевле и легче тради-

ционных сплавов, намного превосходят их по твердости, износо- и окислительной устойчивости, имеют низкий коэффициент трения и меньшую схватываемость со сталями. Основным недостатком TiCN-керметов (как и их предшественников TiC-керметов) — относительно невысокий уровень прочностно-пластических свойств (прежде всего, трещиностойкости), что существенно ограничивает области их применения.

Многолетние попытки решить эту проблему путем введения в исходную порошковую смесь добавок различных карбидов и нитридов переходных металлов IV—VI групп (см. последние обзоры [9, 10]) пока не привели к заметным успехам. Дело в том, что в процессе спекания многофазных керметов трудно избежать появления дефектов различного рода (чаще всего, избыточных пор), неоднородностей химического происхождения и остаточных напряжений [11]. Особенно часто эти недостатки проявляются при использовании в качестве добавок карбидов и нитридов IV группы [12—21].

С другой стороны, как было показано нами в [22], для достижения поставленной цели более перспективным является подход, связанный с усложнением исходного химического состава тугоплавкой составляющей композита при сохранении неизменным числа входящих в него фаз. Этот вывод был в дальнейшем экспериментально подтвержден и рядом зарубежных исследователей [23—30]. Действительно, керметы на основе твердого раствора тугоплавких фаз внедрения (ТФВ) по сравнению с их аналогами, спеченными из смеси индивидуальных карбидов и нитридов, демонстрируют, как правило, более высокий уровень и стабильность прочностно-пластических и эксплуатационных свойств.

Основной причиной сосуществования (а в последние годы, и совмещения [31, 32]) столь разных методологических подходов к решению рассматриваемой проблемы является, по нашему мнению, игнорирование большинством исследователей твердорастворной природы ТФВ (метастабильность, конкурентный характер существующих в них Me—Me- и Me—X-связей, относительная автономность подрешеток металла и неметалла [33, 34]), следствием которой являются необычные механизмы проявления ими химической активности в контакте с различными средами вообще [35] и с расплавами на основе никеля в частности [36, 37]. Уникальной природой ТФВ объясняются и специфические особенности формирования микроструктуры TiC- и TiCN-керметов в процессе спекания, а также тот

факт, что оптимальный уровень их служебных свойств, в отличие от твердых сплавов типа WC—Co, достигается лишь в некотором промежуточном химическом состоянии, далеко от равновесного [38, 39]. К сожалению, проблемам химии спекания керметов пока не уделяется должного внимания.

В наших публикациях [40—42] были впервые обобщены результаты систематического исследования специфических особенностей и общих закономерностей процессов растворения, фазо- и структурообразования, протекающих при взаимодействии горячепрессованных (остаточная пористость $\leq 3\%$) карбидов и карбонитридов титана различного состава с Ni—(5±25%)Mo-расплавом ($t = 1400\div 1500\text{ }^\circ\text{C}$, $\tau = 0,1\div 25\text{ ч}$, вакуум $5\cdot 10^{-2}\text{ Па}$ или аргон). Анализ этих результатов позволил констатировать, в частности, что фактической основой TiC- и TiCN-керметов с Ni—Mo-связкой является так называемая K-фаза — метастабильный кубический (типа NaCl) твердый раствор состава $\text{Ti}_{1-n}\text{Mo}_n\text{C}_x$, где $n \leq 0,65$, $x = 0,7\pm 0,1$. Ее объемное содержание в спеченных сплавах в несколько раз превышает остаточное содержание номинальной основы композита. Установлено, что K-фаза может формироваться в процессе жидкофазного спекания керметов либо автономно (по механизму гомогенного зарождения в объеме жидкой фазы), либо не автономно (по механизму гетерогенного зарождения на зернах ТФВ).

В работе [42] применительно к азотсодержащим керметам обосновано положение о том, что специфические особенности K-фазы — высокая степень дефектности по углероду, практическое отсутствие в ее составе азота в сочетании с уникальными высокотемпературными свойствами (горячая твердость, стойкость к деформации и крипу) и способностью формировать в процессе жидкофазного спекания разветвленную сеть межфазных границ — определяют общий уровень прочностно-пластических и служебных характеристик композита. Показано также, что оптимальным «прекурсором» K-фазы, формирующейся в процессе спекания TiCN-керметов, является карбонитрид титана состава $\text{TiC}_{0,5}\text{N}_{0,5}$.

Цель настоящей работы — исследование влияния легирования карбонитрида титана $\text{TiC}_{0,5}\text{N}_{0,5}$ цирконием ($\text{Ti}_{1-n}\text{Zr}_n\text{C}_{0,5}\text{N}_{0,5}$, $n = 0,05$ и $0,20$) на процессы растворения, фазо- и структурообразования, протекающие при контактном взаимодействии с расплавом Ni—25%Mo. Какие-либо сведения по этому вопросу в литературе отсутствуют.

Исходные препараты и методы исследования

Исходные препараты получали методом карботермического восстановления брикетированных смесей TiO_2 и ZrO_2 в токе азота марки «Ч» при температуре $1700\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 30–40 ч. Синтезированные порошкообразные (крупностью 3–5 мкм) твердые растворы $Ti_{1-n}Zr_nC_{0,5}N_{0,5}$ подвергали горячему прессованию в атмосфере азота при температуре $2700\text{ }^\circ\text{C}$ и давлении 30 МПа в течение 8–10 мин. Остаточная пористость компактных прессовок не превышала 3 %.

Некоторые характеристики синтезированных образцов, включая исходный карбонитрид титана, приведены в таблице.

Методические особенности экспериментов сводились к следующему. Горячепрессованные образцы ($\varnothing 10\text{ мм}$, $h = 5\text{ мм}$) помещали в алундовые тигли на таблетки сплава Ni–25%Mo тех же формы и размеров. Изотермические отжиги проводили в вакууме $5 \cdot 10^{-2}$ Па при температуре $1450\text{ }^\circ\text{C}$ в течение, как правило, 1 ч. После окончания эксперимента образцы разрезали перпендикулярно контактной границе, шлифовали и полировали алмазными пастами. Химический состав фаз и структурные особенности области контактного взаимодействия изучали в основном методами растворовой электронной микроскопии (РЭМ) и рентгеноспектрального микроанализа (РСМА) на установке JCXA-733.

Для описания металлургических процессов на химическом языке (с целью повышения наглядности и информационной емкости обсуждаемых результатов) была разработана специальная система условных обозначений [35]. В данной статье использованы следующие из них:

- > — растворение твердой фазы в жидкой;
- — кристаллизация расплава при охлаждении системы;
- // — фаза, формирующаяся по механизму растворения—осаждения;

|| — фазы, совместно кристаллизующиеся из расплава;

Ni (l) — расплав на основе никеля;

Ni (ss) — твердый раствор на основе никеля;

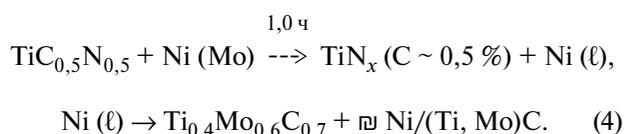
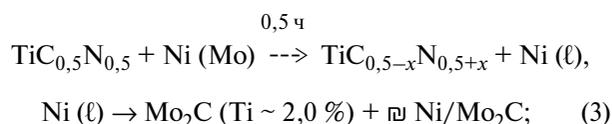
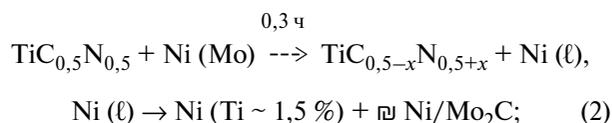
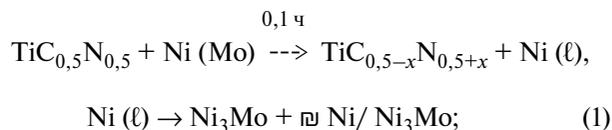
▯ — эвтектика.

Результаты изучения процессов растворения, фазо- и структурообразования представлены ниже в виде схем протекания соответствующих химических (металлургических) превращений. Здесь же для сравнения приведены основные результаты исследования базовой системы $TiC_{0,5}N_{0,5}/Ni-25\%Mo$ [42].

Результаты исследования и их обсуждение

Система $TiC_{0,5}N_{0,5}/Ni-25\%Mo$

Согласно [42] механизм начальных стадий взаимодействия карбонитрида $TiC_{0,5}N_{0,5}$ с расплавом Ni–25%Mo ($t = 1450\text{ }^\circ\text{C}$, $\tau = 0,1-1,0\text{ ч}$, вакуум $5 \cdot 10^{-2}$ Па) может быть описан последовательно следующими реакциями:



Химический состав и параметры решетки синтезированных образцов

Состав фазы	Химический состав, мас. %					
	Ti	Me ^{IV}	C	N	O	$a, \text{ \AA} (\Delta a = \pm 0,001 \text{ \AA})$
$TiC_{0,5}N_{0,5}$	79,1	—	9,7	11,1	0,1	4,282
$Ti_{0,95}Zr_{0,05}C_{0,5}N_{0,5}$	72,0	7,2	9,4	10,9	0,1	4,288
$Ti_{0,80}Zr_{0,20}C_{0,5}N_{0,5}$	55,0	26,1	8,5	9,9	0,3	4,410

Из представленных данных видно, что процесс растворения $TiC_{0,5}N_{0,5}$ в Ni—Mo-расплаве носит инконгруэнтный характер: в расплав преимущественно, по сравнению с титаном, переходит углерод (растворимость азота в этих условиях не превышает 0,002 % [43]). В результате периферийные участки TiCN-зерен обогащаются азотом (по данным РСМА содержание углерода в них снижается от исходного значения 9,7 % до ~0,5 %) и под влиянием растущих напряжений (растягивающих по знаку) отслаиваются. Установлено, что первичные выделения К-фазы на зернах ТФВ и их отслоения имеют ярко выраженный островковый характер (рис. 1, а, светлая фаза). Этой особенностью они принципиально отличаются от композиции TiC/Ni—Mo, в которой К-фаза, осаждающаяся на зернах карбида титана, формирует сплошную оболочку (рис. 1, б).

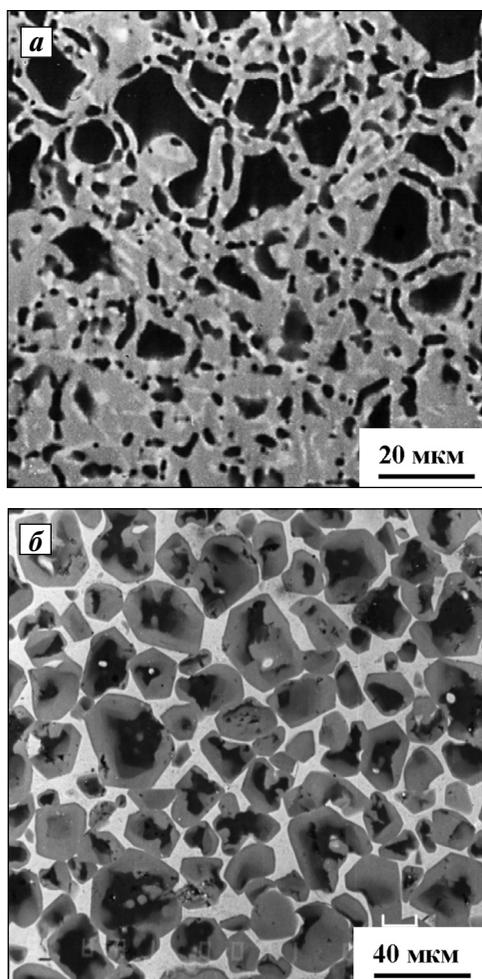


Рис. 1. Микроструктура области контактного взаимодействия в системах $TiC_{0,5}N_{0,5}/Ni-25\%Mo$ (а) и $TiC/Ni-25\%Mo$ (б)

$t = 1450\text{ }^{\circ}C$, $\tau = 1\text{ ч}$, вакуум $5 \cdot 10^{-2}$ Па

По данным локальной масспектрометрии (ЛАММА-1000) и рентгеновской эмиссионной спектроскопии (ЖСХА-733) содержание азота в автономных выделениях К-фазы не превышает 0,1—0,3 %. Эти результаты подтверждают тот факт, что перекристаллизации через расплав подвергается только карбидная составляющая карбонитрида. Кроме того, они свидетельствуют о том, что полную смачиваемость К-фазы Ni—Mo-расплавом обеспечивает, скорее, высокая степень ее дефектности по углероду (индекс при углероде в К-фазе изменяется в пределах 0,6—0,8), чем просто присутствие молибдена в расплаве.

Система $Ti_{0,95}Zr_{0,05}C_{0,5}N_{0,5}/Ni-25\%Mo$

Легирование карбонитрида титана $TiC_{0,5}N_{0,5}$ малыми добавками циркония ($Ti_{0,95}Zr_{0,05}C_{0,5}N_{0,5}$) существенно снижает относительную скорость его растворения в Ni—Mo-расплаве. Так, если концентрация титана в металлической фазе образца $TiC_{0,5}N_{0,5}/Ni-Mo$ после взаимодействия при $t = 1450\text{ }^{\circ}C$ в течение 1 ч достигает 3,7 %, то в тех же условиях в Zr-содержащей системе она не превышает 2,5 %.

Аналогичный вывод следует из сопоставления морфологических особенностей зоны контактного взаимодействия этих образцов (рис. 2). Видно, что при прочих равных условиях степень диспергирования зерен карбонитрида титана в контакте с расплавом резко снижается при его легировании цирконием.

Существенно изменяется при этом и характер инконгруэнтного растворения зерен $Ti_{0,95}Zr_{0,05}C_{0,5}N_{0,5}$ в расплаве. Теперь наряду с углеродом в металлическую фазу преимущественно переходит и цирконий (его содержание в периферийных областях зерен снижается от исходного значения 7,2 % до ~0,5 %). Из-за возникающих вследствие этого механических напряжений «нитридная» оболочка зерен отслаивается. Со временем богатые азотом отслоения соседних зерен, которые плохо смачиваются Ni—Mo-расплавом, объединяются в характерные цепочки (рис. 3). Анализ перераспределения элементов в растворяющихся зернах, проведенный по их изображениям в характеристических рентгеновских излучениях углерода, титана, циркония и молибдена (рис. 4), согласуется с этими результатами.

Другим следствием снижения относительной скорости растворения Zr-содержащей ТФВ в Ni—Mo-расплаве является крайне неравновесный

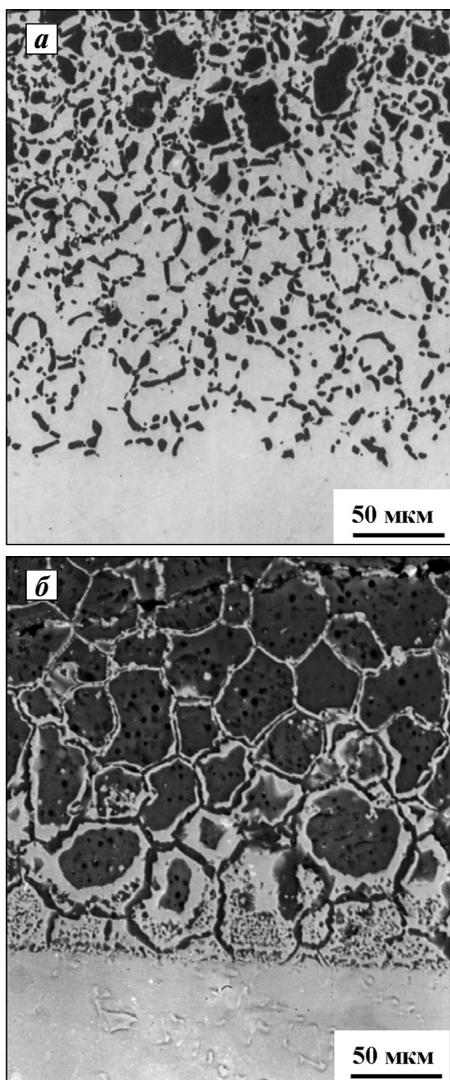


Рис. 2. РЭМ-изображения области контактного взаимодействия в образцах $TiC_{0,5}N_{0,5}/Ni-25\%Mo$ (а) и $Ti_{0,95}Zr_{0,05}C_{0,5}N_{0,5}/Ni-25\%Mo$ (б)
 $t = 1450\text{ }^{\circ}C$, $\tau = 1\text{ ч}$, вакуум $5 \cdot 10^{-2}$ Па

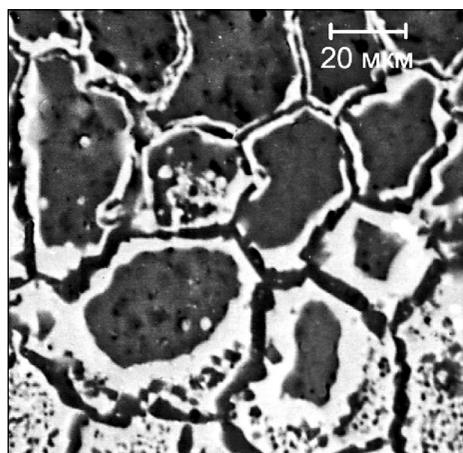


Рис. 3. РЭМ-изображение зоны контакта $Ti_{0,95}Zr_{0,05}C_{0,5}N_{0,5}$ с расплавом $Ni-25\%Mo$

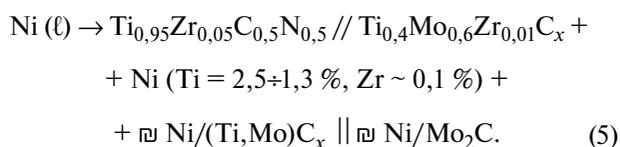
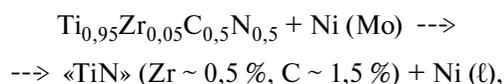
характер металлической зоны образца: в ней одновременно присутствуют эвтектические выделения К-фазы и фазы на основе гексагонального карбида Mo_2C (рис. 5).

Интересно при этом следующее. Во-первых, эвтектические выделения Mo_2C располагаются преимущественно в периферийных областях металлической матрицы и отсутствуют вблизи контактной границы. Во-вторых, если концентрация циркония в твердом растворе на основе никеля практически постоянна во всем объеме металла ($\sim 0,1\%$), то содержание титана постепенно снижается от 2,5 % в области границы раздела до 1,3 % вдали от нее.

Отмеченные особенности изменения химического и фазового составов металлической зоны образца свидетельствуют о том, что лимитирующей стадией процесса является диффузия компонентов в жидкой фазе. Кроме того, они позволяют утверждать, что диффузионная подвижность углерода в $Ni-Mo$ -расплаве намного выше, чем титана, а титана, в свою очередь, существенно ниже, чем циркония. Последнее заключение согласуется с результатами [44], согласно которым скорость диффузии титана в никеле в несколько раз ниже, чем циркония, из-за различного механизма миграции этих элементов в расплаве.

Что касается К-фазы, то островковые выделения ее эвтектической составляющей на зернах ТФВ и их мелких отслоениях (рис. 6), как и автономные выделения К-фазы в карбидной системе $Ti_{1-n}Zr_nC_x/Ni-25\%Mo$ ($n = 0,25$ и $0,50$) [11], практически не содержат в своем составе циркония. Предполагаемые причины этого обстоятельства уже обсуждались нами ранее [11].

Совокупность рассмотренных выше превращений может быть описана следующей реакционной схемой, детализированной с учетом градиента концентрации титана в твердом растворе на основе никеля:



С увеличением продолжительности отжига до 2 ч наиболее мелкие и дефектные TiN -отсло-

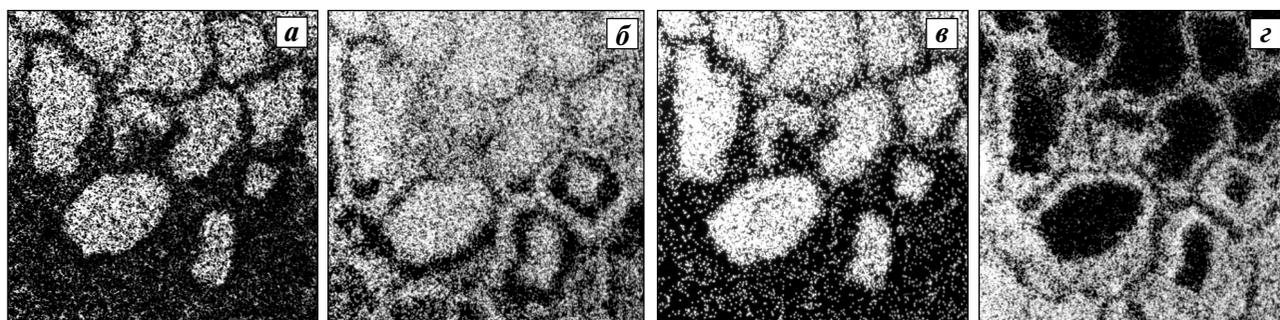


Рис. 4. Изображения зоны контакта $Ti_{0,95}Zr_{0,05}C_{0,5}N_{0,5}$ с расплавом Ni–25%Mo (см. рис. 3) в характеристических рентгеновских излучениях
a – CK_{α} , *б* – TiK_{α} , *в* – ZrL_{α} , *г* – MoL_{α}

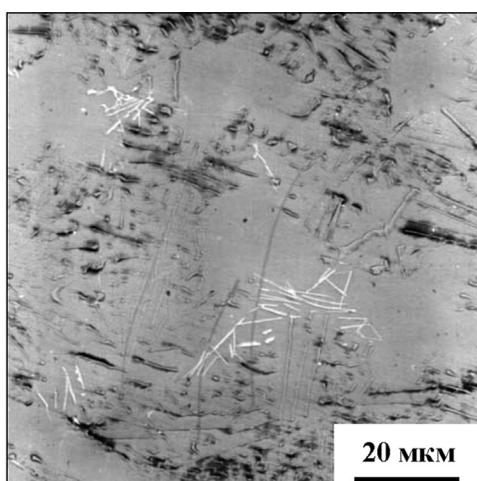


Рис. 5. РЭМ-изображение эвтектических выделений К-фазы (темные участки) и Mo_2C (светлые) в металлической зоне образца $Ti_{0,95}Zr_{0,05}C_{0,5}N_{0,5}/Ni-25\%Mo$
 $t = 1450\text{ }^{\circ}C$, $\tau = 1\text{ ч}$, вакуум $5 \cdot 10^{-2}$ Па

ния зерен $Ti_{0,95}Zr_{0,05}C_{0,5}N_{0,5}$ растворяются, и содержание титана в приграничных областях расплава повышается от 2,5 до 6,5 %, что, в свою очередь, обуславливает снижение концентрации в нем углерода (растворимость углерода в сплавах на основе никеля обратно пропорциональна содержанию титана [45]). Соответственно, падает и скорость его поступления в расплав, о чем свидетельствует увеличение количества углерода в последующих «нитридных» отслоениях ТФВ от 1,5 до 3,5 %. В результате обеднения расплава по углероду уменьшается содержание молибдена в выделениях К-фазы на зернах ТФВ и их отслоениях (рис. 7).

Существенные изменения наблюдаются и вдали от границы раздела. Здесь на фоне областей первичного твердого раствора на основе никеля появляются обширные поля генетически связанных между собой выделений тройной эвтектики Ni/Ni₃Ti/Mo₂C (рис. 8).

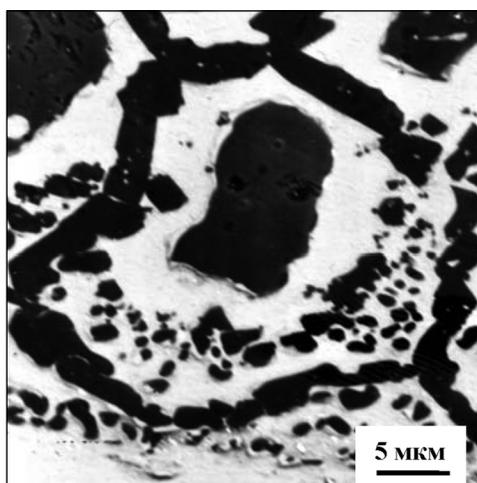


Рис. 6. Фрагмент участка зоны контакта $Ti_{0,95}Zr_{0,05}C_{0,5}N_{0,5}$ с расплавом Ni–25%Mo
 $t = 1450\text{ }^{\circ}C$, $\tau = 1\text{ ч}$, вакуум $5 \cdot 10^{-2}$ Па

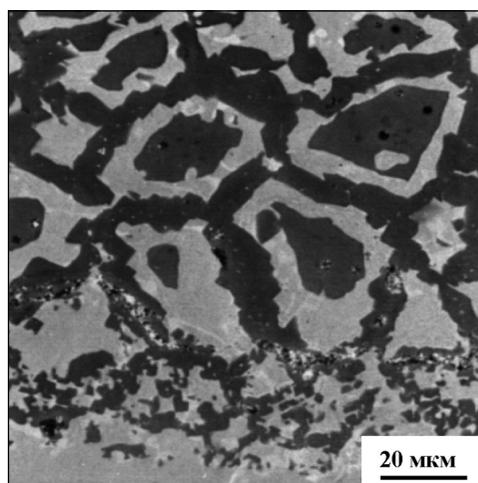


Рис. 7. РЭМ-изображение зоны контакта $Ti_{0,95}Zr_{0,05}C_{0,5}N_{0,5}$ с расплавом Ni–25%Mo
 $t = 1450\text{ }^{\circ}C$, $\tau = 2\text{ ч}$, вакуум $5 \cdot 10^{-2}$ Па

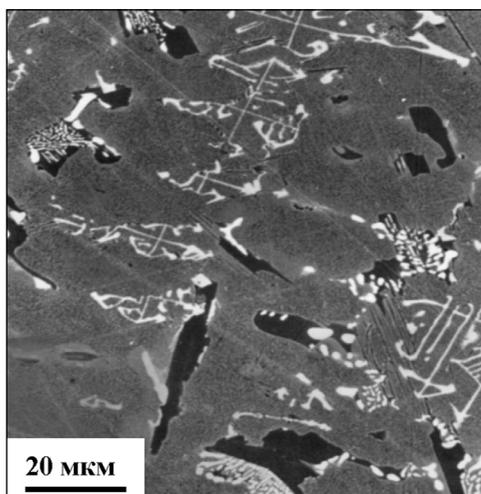
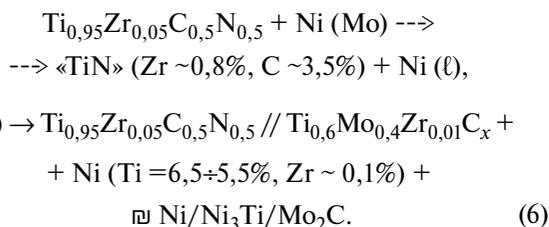


Рис. 8. РЭМ-изображение эвтектических выделений Ni_3Ti (темные участки) и карбида Mo_2C (светлые) в металлической зоне образца $Ti_{0,95}Zr_{0,05}C_{0,5}N_{0,5}/Ni-25\%Mo$
 $t = 1450\text{ }^\circ\text{C}$, $\tau = 2\text{ ч}$, вакуум $5 \cdot 10^{-2}\text{ Па}$

Очевидно, что их появление также является следствием повышенной концентрации титана и, соответственно, пониженного содержания углерода в металлической зоне образца.

Таким образом, совокупность рассмотренных выше превращений может быть описана следующей реакционной схемой ($t = 1450\text{ }^\circ\text{C}$, $\tau = 2\text{ ч}$):



Система $Ti_{0,80}Zr_{0,20}C_{0,5}N_{0,5}/Ni-25\%Mo$

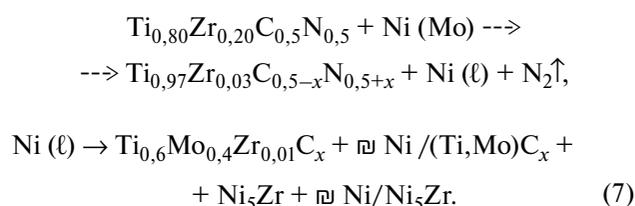
Увеличение содержания циркония в карбонитриде $TiC_{0,5}N_{0,5}$ до состава $Ti_{0,80}Zr_{0,20}C_{0,5}N_{0,5}$ существенно изменяет как кинетику, так и механизм процессов сплавообразования в рассматриваемой системе ($t = 1450\text{ }^\circ\text{C}$, $\tau = 1\text{ ч}$, вакуум $5 \cdot 10^{-2}\text{ Па}$).

Во-первых, резко увеличивается интенсивность взаимодействия твердой фазы с $Ni-Mo$ -расплавом. Несмотря на то, что инконгруэнтный характер растворения зерен ТФВ при этом сохраняется (в расплав преимущественно переходят цирконий и в меньшей степени углерод), типичных «нитридных» отслоений уже не наблюдается (рис. 9).

Во-вторых, изменение состава зерен ТФВ но-

сит в этом случае объемный характер (содержание циркония в них снижается от исходного значения 26,1 % до 6,6 %, а углерода — от 8,5 % до ~7,0 %). Кроме того, процесс взаимодействия сопровождается микрорастрескиванием карбонитридных зерен ТФВ, о чем свидетельствует появление на их внутризеренных границах множества мелких пор, заполненных расплавом (ср. рис. 9 и 2, б).

Качественно изменяется и фазовый состав металлической зоны образца. Вблизи границы раздела она состоит теперь из первичных и эвтектических выделений К-фазы, а вдали от нее — из аналогичных выделений интерметаллида Ni_5Zr :



Основной причиной повышенной химической активности карбонитрида $Ti_{0,80}Zr_{0,20}C_{0,5}N_{0,5}$, как было показано нами в [37], является дестабилизация его кристаллической решетки, обусловленная ростом энергии упругой деформации твердого раствора. В связи с этим обстоятельством заметим, что с практической точки зрения увеличение содержания циркония в подрешетке металла до 20 ат.% нельзя признать целесообразным, несмотря на то, что именно этот состав (соотношение

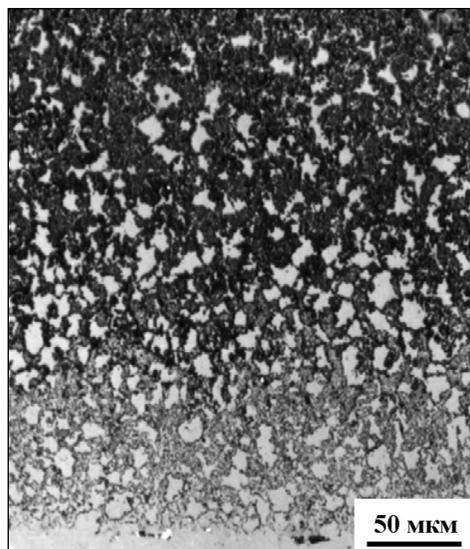


Рис. 9. РЭМ-изображение области контактного взаимодействия в образце $Ti_{0,80}Zr_{0,20}C_{0,5}N_{0,5}/Ni-25\%Mo$
 $t = 1450\text{ }^\circ\text{C}$, $\tau = 1\text{ ч}$, вакуум $5 \cdot 10^{-2}\text{ Па}$

Ti/Zr = 80/20) характеризуется оптимальным сочетанием упругих свойств и микротвердости [46]. При его использовании в качестве тугоплавкой составляющей композита трудно избежать, как мы убедились, таких нежелательных явлений, как обеднение К-фазы по молибдену, порообразование и появление в связующей фазе интерметаллидов типа Ni₅Zr.

Модифицирующая роль циркония

В заключение статьи кратко обсудим основные эффекты модифицирующего влияния циркония на исследуемые процессы, проанализируем факторы, способствующие их проявлению, и приведем некоторые экспериментальные результаты, позволяющие оценить уровень прочностно-пластических и режущих свойств кермета Ti_{0,95}Zr_{0,05}C_{0,5}N_{0,5}/Ni—25%Mo.

Прежде всего отметим, что модифицирующая роль малых добавок циркония в рассматриваемом композите во многих отношениях подобна роли азота. Действительно, и тот и другой элементы характеризуются очень низкой растворимостью в Ni—Mo-расплаве и К-фазе. По этой причине они существенно снижают скорость растворения ТФВ в расплаве и замедляют таким образом рост их зерен по механизму растворения—осаждения. Кроме того, как азот, так и цирконий эффективно препятствуют диффузионному выравниванию состава сердцевин (Ti_{0,95}Zr_{0,05}C_{0,5}N_{0,5}) и оболочки (К-фаза) зерен композита, т.е. того процесса массопереноса, который разупрочняет К-фазу, создавая в ней дефекты различного рода [47]. Этому способствуют как незначительная растворимость циркония и азота в К-фазе, так и отсутствие заметной растворимости молибдена в карбонитриде. Наконец, оба эти элемента увеличивают степень инконгруэнтности процесса растворения зерен карбонитрида Ti_{0,95}Zr_{0,05}C_{0,5}N_{0,5} в Ni—Mo-расплаве, усиливая эффект их самодиспергирования.

С другой стороны, в композите состава Ti_{0,95}Zr_{0,05}C_{0,5}N_{0,5}/Ni—Mo, что важно подчеркнуть, сохраняется островковый характер выделений К-фазы на зернах исходного карбонитрида и их мелких отслоениях (см. рис. 6 и 7). А это значит, что сохраняется и возможность их «прорастания» в металлическую матрицу в виде тонких (порядка 0,1 мкм) ответвлений с дальнейшим образованием перемычек между зернами [42]. Последнее, в свою очередь, позволяет реализовать эффект самоарми-

рования связующей фазы и тем самым существенно повысить общий уровень прочностно-пластических свойств и износостойкости кермета [48].

Косвенным подтверждением реализации такого механизма на практике являются результаты сравнительных испытаний режущих свойств опытной партии кермета марки ЛЦК20 (базовая система Ti_{0,95}Zr_{0,05}C_{0,5}N_{0,5}/Ni—25%Mo) и твердого сплава марки Т5К10 (85 % WC, 5 % TiC, 10 % Co), проведенных во ВНИИТС (г. Москва). Действительно, коэффициент «ломающей» подачи кермета (предел прочности на изгиб 1850 МПа, твердость 90,0 НРА, пористость 0,02 %) оказался на 70 % выше, чем твердого сплава. По другим данным [49], коэффициент износостойкости кермета ЛЦК20 промышленного выпуска (КЗТС, г. Кировград, Свердловская обл.) при точении и фрезеровании сталей и сплавов превосходит аналогичный показатель твердого сплава Т5К10 в 5,0—6,5 раза. Добавим к сказанному, что существенный вклад в повышение прочностно-пластических свойств кермета, особенно высокотемпературного, вносит и твердорастворное упрочнение его связующей фазы цирконием [13, 14].

Выводы

Впервые изучено влияние легирования карбонитрида титана TiC_{0,5}N_{0,5} цирконием на механизм и кинетические особенности контактного взаимодействия с Ni—25%Mo-расплавом ($t = 1450$ °С, вакуум $5 \cdot 10^{-2}$ Па). Анализ полученных результатов позволяет сделать следующие выводы.

1. Выявлены основные эффекты модифицирующего влияния циркония на процессы растворения, фазо- и структурообразования, протекающие при взаимодействии карбонитрида Ti_{1-n}Zr_nC_{0,5}N_{0,5} ($n = 0,05$ и $0,20$) с Ni—Mo-расплавом, и проанализированы факторы, способствующие их проявлению.

2. Показано, что модифицирующая роль малых добавок циркония во многих отношениях подобна азоту. Как цирконий, так и азот, находясь в составе карбонитрида Ti_{0,95}Zr_{0,05}C_{0,5}N_{0,5}, существенно снижают скорость его растворения в Ni—Mo-расплаве и препятствуют протеканию встречных процессов массопереноса в зернах композита со структурой типа сердцевина—оболочка. Оба эти элемента не входят и в состав К-фазы.

3. Установлено, что взаимодействие карбонитрида Ti_{0,80}Zr_{0,20}C_{0,5}N_{0,5} с Ni—Mo-расплавом, в от-

личие от $Ti_{0,95}Zr_{0,05}C_{0,5}N_{0,5}$, протекает с очень высокой скоростью. Процесс сопровождается микро-растрескиванием зерен ТФВ, выделением азота в газовую фазу и образованием интерметаллидов типа Ni_5Zr . По этим причинам богатый цирконием карбонитрид не может быть рекомендован в качестве тугоплавкой составляющей кермета.

Литература

1. Clark E.B., Roebuck B. Extending the application areas for titanium carbonitride cermets // Int. J. Refract. Metal. Hard Mater. 1992. Vol. 11. P. 23–33.
2. Ettmayer P., Kolaska H., Lengauer W., Dreyer K. Ti(C,N) cermets — metallurgy and properties // Int. J. Refract. Metal. Hard Mater. 1995. Vol. 13. P. 343–351.
3. Zhang S. Material development of titanium carbonitride-based cermets for machining application // Key Eng. Mater. 1998. Vol. 138-140. P. 521–543.
4. Xu Q., Zhang X.H., Qu W., Han J.C. Progress in research on cermets // Cemented Carbide 2002. Vol. 19. P. 221–225.
5. Xu Y.D., Liu N., Shi M., Chao S. Research progress of TiCN cermets with nano modification // Cemented Carbide 2005. Vol. 22. P. 112–116.
6. 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.
7. Xiao J.H., Xiong W.H., Lin S.J., Qu J., Zhou M. Review on the preparation and application of Ti(C,N)-based cermet composite // Mater. Rev. 2010. Vol. 24. P. 21–27.
8. Peng Y., Miao H., Peng Z. Development of TiCN-based cermets: Mechanical properties and wear mechanism // Int. J. Refract. Metal. Hard Mater. 2013. Vol. 39. P. 78–89.
9. Kang S. Cermets // Comprehensive hard materials / Ed. V.K. Sarin. UK, Elsevier, 2014. Vol. 1. P. 139–181.
10. Rajabi A., Ghazali M.J., Daud A.R. Chemical composition, microstructure and sintering temperature modifications on mechanical properties of TiC-based cermet — A review // J. Mater. Design. 2015. Vol. 67. P. 95–106.
11. Жуляев В.А., Патраков Е.И. Закономерности контактного взаимодействия двойных карбидов $(Ti_{1-n}Me_n^{IV,V})C$ с Ni—Mo-расплавом // Изв. вузов. Порошк. металлургия и функц. покрытия. 2015. No. 3. С. 25–35.
12. Suzuki H., Hayashi K. Effect of addition-carbides on the properties of TiC—Ni alloy // J. Jap. Soc. Powder and Powder Metal. 1971. Vol. 17. No. 6. P. 262–266.
13. Suzuki H., Hayashi K., Yamamoto T. Effect of a small amount of additional carbides on high temperature strength of TiC—Mo₂C—Ni cermets // J. Jap. Soc. Powder and Powder Metal. 1979. Vol. 26. No. 1. P. 22–26.
14. Suzuki H., Hayashi K., Kubo Y. The Role of ZrC Addition on high temperature strength of TiC—Mo₂C—Ni cermet // J. Jap. Soc. Powder and Powder Metal. 1980. Vol. 27. No. 3. P. 77–81.
15. Terada O., Saito M., Suzuki H. The cause of formation of pores in titanium carbide based cermet with the addition of zirconium carbide // J. Jap. Soc. Powder and Powder Metal. 1993. Vol. 40. No. 11. P. 1131–1135.
16. Mun S., Kang S. Effect of HfC addition on microstructure of Ti(C,N)—Ni cermet systems // Powder Metal. 1999. Vol. 42. No. 3. P. 251–256.
17. Kim S.-H. Quantitative investigation of grain growth in carbide added (Mo₂C, ZrC and WC) to TiC—Ni matrix cermets // Int. J. Eng. Manufact. 2004. Vol. 5. No. 1. P. 1–8.
18. Kwon W.T., Park J.S., Kim S.-W., Kang S. Effect of WC and group IV carbides on the cutting performance of Ti(C,N) cermet tools // Int. J. Mach. Tools Manufact. 2004. Vol. 44. P. 341–346.
19. Kwon W.T., Park J.S., Kang S. Effect of group IV elements on the cutting characteristics of Ti(C,N) cermet tools and reliability analysis // J. Mater. Proc. Tech. 2005. Vol. 166. P. 9–14.
20. Zhang X., Liu N., Rong C. Microstructure and fracture toughness of TiC—ZrC—WC—Mo—Ni cermets // Int. J. Refract. Metal. Hard Mater. 2008. Vol. 26. P. 346–356.
21. Zhang X., Liu N. Effects of microstructure, mechanical properties and thermal shock resistance of TiC—ZrC—Co—Ni cermets // Mater. Sci. Eng. A. 2013. Vol. 561. P. 270–276.
22. Zhilyaev V.A., Patrakov E.I., Shveikin G.P. Current status and potential for development of W-free hard alloys // Proc. 2-nd Int. Conf. Science Hard Mater (Rhodes, Greece, 1984). Bristol, Boston: A Hilger Ltd., 1986. P. 1063–1073.
23. Tobioka M., Shimizu Y., Isobe K., Kitagawa N., Nomura T., Takahashi K. High toughness cermet and a process for the production of the same: Pat. 3971656 (US). 1988.
24. 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. Metal. Hard Mater. 1993. Vol. 4. P. 187–204.
25. Park S., Kang S. Toughened ultrafine (Ti,W)(CN)—Ni cermets // Scripta Mater. 2005. Vol. 53. P. 129–133.
26. Park S., Kang Y.J., Kwon H.J., Kang S. Synthesis of (Ti,M1,M2)(C,N)—Ni nanocrystalline powders // Int. J. Refract. Metal. Hard Mater. 2006. Vol. 24. P. 115–121.
27. 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.
28. Liu Y., Jin Y., Yu H., Ye J. Ultrafine (Ti,M)(C,N)-based cermets with optimal mechanical properties // *Int. J. Refract. Metal. Hard Mater.* 2011. Vol. 29. P. 104—107.
 29. Chen X., Xiong W., Qu J., Yang Q., Yao Z., Huang Y. Microstructure and mechanical properties of (Ti,W,Ta)C—xMo—Ni cermets // *Int. J. Refract. Metal. Hard Mater.* 2012. Vol. 31. P. 56—61.
 30. 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. Metal. Hard Mater.* 2012. Vol. 33. P. 39—46.
 31. Yu H., Liu Y., Jin Y., Ye J. Effect of secondary addition on the microstructure and mechanical properties of (Ti,W,Mo,V)(C,N)-based cermets // *Int. J. Refract. Metal. Hard Mater.* 2011. Vol. 29. P. 586—590.
 32. Kang S. Ceramic and cermet having the second phase to improve toughness via phase separation from complete solid-solution phase and the method for preparing them: Pat. 8679220 (US). 2014.
 33. Жиляев В.А. Твердорастворная природа тугоплавких фаз внедрения. Ч. I. Физическое обоснование // *Материаловедение.* 2012. No. 3. С. 3—9.
 34. Жиляев В.А. Твердорастворная природа тугоплавких фаз внедрения. Часть II. Химическое обоснование // *Материаловедение.* 2012. No. 4. С. 3—12.
 35. Жиляев В.А. Порошковые материалы на основе тугоплавких фаз внедрения: Дис. ... докт. техн. наук. Пермь: ПГТУ, 2010.
 36. Жиляев В.А. Закономерности реакций карбидов переходных металлов IV,V групп с никелем // *Изв. вузов. Порошк. металлургия и функц. покрытия.* 2014. No. 2. С. 30—36.
 37. Жиляев В.А., Патраков Е.И. Влияние легирования карбонитрида титана переходными металлами IV—VI групп на взаимодействие с расплавом никеля // *Изв. вузов. Порошк. металлургия и функц. покрытия.* 2014. No. 4. С. 30—36.
 38. Roebuck B., Gee M.G. TiC and Ti(C,N) cermets microstructure // *Proc. XII Int. Plansee Sem., Reutte,* 1989. Bd. 2, HM 2. S. 1—29.
 39. Zackrisson, U. Rolander, and H.-O. Andren. Development of cermet microstructures during sintering // *Metal. Mater. Trans.* 2001. Vol. 32. No. 1. P. 85—94.
 40. Жиляев В.А., Патраков Е.И., Федоренко В.В. Химические основы жидкофазного спекания TiC- и TiCN-керметов. Часть 1. Закономерности процессов растворения фазо- и структурообразования в системах TiC—Ni и TiC—Ni/Mo // *Вестник ПГТУ. Сер. Машиностроение, материаловедение.* 2012. Т. 14. No. 1. С. 32—40.
 41. Жиляев В.А., Патраков Е.И., Федоренко В.В. Химические основы жидкофазного спекания TiC- и TiCN-керметов. Часть 2. Закономерности процессов растворения, фазо- и структурообразования в системах Ti(C,N)—Ni и Ti(C,N)—Ni/Mo // *Вестник ПГТУ. Сер. Машиностроение, материаловедение.* 2012. Т. 14. No. 2. С. 1—12.
 42. Жиляев В.А., Патраков Е.И. Кинетика и механизм контактного взаимодействия карбонитрида титана с Ni—Mo-расплавом // *Изв. вузов. Порошк. металлургия и функц. покрытия.* 2015. No. 2. С. 30—37.
 43. Kowanda C., Speidel M.O. Solubility of nitrogen in liquid nickel and Ni—Xi alloys (Xi = Cr, Mo, W, Mn, Fe, Co) under elevated pressure // *Scripta Mater.* 2003. Vol. 48. P. 1073—1078.
 44. Еришов Г.С., Майборода В.П. Диффузия в металлургических расплавах. Киев: Наук. думка, 1990.
 45. Niki E., Masato K. The reaction of carbon with nickel-based solid solution alloy containing carbide-forming element // *J. Jap. Inst. Metal.* 1970. Vol. 34. No. 9. P. 879—883.
 46. Борисов С.В. Синтез и исследование упругих свойств $Ti_xMe_{1-x}C_yN_z$ (Me = Zr, Hf, V, Nb) твердых растворов: Автореф. дис. ... канд. хим. наук. Свердловск: УНЦ АН СССР, 1981.
 47. Doi H. Advanced TiC and TiC—TiN based cermets // *Proc. 2nd Inter. Conf. Sci. Hard Mater (Rhodes, Greece, 1984).* Bristol—Boston, 1986. P. 489—523.
 48. Жиляев В.А. Концепция химического конструирования Ti(C,N)-керметов // *Современные металлические материалы и технологии: Сб. тр. 11-й Международ. конф. (С-Петербург, 23—27 июня 2015 г.). С-Петербург: СПбПУ, 2015. С. 1035—1041.*
 49. Любимов В.Д., Элинсон Д.С., Швейкин Г.П. Оптимизация эксплуатационных свойств безвольфрамовых твердых сплавов // *Порошк. металлургия.* 1991. No. 11. С. 65—71.

References

1. Clark E.B., Roebuck B. Extending the application areas for titanium carbonitride cermets. *Int. J. Refract. Metal. Hard Mater.* 1992. Vol. 11. P. 23—33.
2. Ettmayer P., Kolaska H., Lengauer W., Dreyer K. Ti(C,N) cermets — metallurgy and properties. *Int. J. Refract. Metal. Hard Mater.* 1995. Vol. 13. P. 343—351.
3. Zhang S. Material development of titanium carbonitride-based cermets for machining application. *Key Eng. Mater.* 1998. Vol. 138—140. P. 521—543.

4. Xu Q., Zhang X.H., Qu W., Han J.C. Progress in research on cermets. *Cemented Carbide*. 2002. Vol. 19. P. 221—225.
5. Xu Y.D., Liu N., Shi M., Chao S. Research progress of TiCN cermets with nano modification. *Cemented Carbide*. 2005. Vol. 22. P. 112—116.
6. 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.
7. Xiao J.H., Xiong W.H., Lin S.J., Qu J., Zhou M. Review on the preparation and application of Ti(C,N)-based cermet composite. *Mater. Rev.* 2010. Vol. 24. P. 21—27.
8. Peng Y., Miao H., Peng Z. Development of TiCN-based cermets: Mechanical properties and wear mechanism. *Int. J. Refract. Metal. Hard Mater.* 2013. Vol. 39. P. 78—89.
9. Kang S. Cermets. In: *Comprehensive Hard Materials*. Ed. V.K. Sarin. UK, Elsevier, 2014. Vol. 1. P. 139—181.
10. Rajabi A., Ghazali M.J., Daud A.R. Chemical composition, microstructure and sintering temperature modifications on mechanical properties of TiC-based cermet — A review. *J. Mater. Design*. 2015. Vol. 67. P. 95—106.
11. Zhilyaev V.A., Patrakov E.I. Zakonomernosti kontaktnogo vzaimodeystviya dvoynikh karbidov ($Ti_{1-n}Me_n^{IV,V}C$ s Ni—Mo-rasplavom [Regularities of the contact interaction of binary carbides ($Ti_{1-n}Me_n^{IV,V}C$ with the Ni—Mo melt]. *Izv. vuzov. Poroshk. metallurgiya i funkts. pokrytiya*. 2015. No. 3. C. 25—35.
12. Suzuki H., Hayashi K. Effect of addition-carbides on the properties of TiC—Ni alloy. *J. Jap. Soc. Powder and Powder Metal*. 1971. Vol. 17. No. 6. P. 262—266.
13. Suzuki H., Hayashi K., Yamamoto T. Effect of a small amount of additional carbides on high temperature strength of TiC—Mo₂C—Ni cermets. *J. Jap. Soc. Powder and Powder Metal*. 1979. Vol. 26. No. 1. P. 22—26.
14. Suzuki H., Hayashi K., Kubo Y. The role of ZrC addition on high temperature strength of TiC—Mo₂C—Ni cermet. *J. Jap. Soc. Powder and Powder Metal*. 1980. Vol. 27. No. 3. P. 77—81.
15. Terada O., Saito M., Suzuki H. The cause of formation of pores in titanium carbide based cermet with the addition of zirconium carbide. *J. Jap. Soc. Powder and Powder Metal*. 1993. Vol. 40. No. 11. P. 1131—1135.
16. Mun S., Kang S. Effect of HfC addition on microstructure of Ti(C,N)—Ni cermet systems. *Powder Metal*. 1999. Vol. 42. No. 3. P. 251—256.
17. Kim S.-H. Quantitative investigation of grain growth in carbide added (Mo₂C, ZrC and WC) to TiC—Ni matrix cermets. *Int. J. Eng. Manufact.* 2004. Vol. 5. No. 1. P. 1—8.
18. Kwon W.T., Park J.S., Kim S.-W., Kang S. Effect of WC and group IV carbides on the cutting performance of Ti(C,N) cermet tools. *Int. J. Mach. Tools Manufact.* 2004. Vol. 44. P. 341—346.
19. Kwon W.T., Park J.S., Kang S. Effect of group IV elements on the cutting characteristics of Ti(C,N) cermet tools and reliability analysis. *J. Mater. Proc. Tech.* 2005. Vol. 166. P. 9—14.
20. Zhang X., Liu N., Rong C. Microstructure and fracture toughness of TiC—ZrC—WC—Mo—Ni cermets. *Int. J. Refract. Metal. Hard Mater.* 2008. Vol. 26. P. 346—356.
21. Zhang X., Liu N. Effects of microstructure, mechanical properties and thermal shock resistance of TiC—ZrC—Co—Ni cermets. *Mater. Sci. Eng. A*. 2013. Vol. 561. P. 270—276.
22. Zhilyaev V.A., Patrakov E.I., Shveikin G.P. Current status and potential for development of W-free hard alloys. In: *Science Hard Mater.: Proc. 2-nd Int. Conf.* (Rhodes, Greece, 1984). Bristol, Boston: A Hilger Ltd, 1986. P. 1063—1073.
23. Tobioka M., Shimizu Y., Isobe K., Kitagawa N., Nomura T., Takahashi K. High toughness cermet and a process for the production of the same: Pat. 3971656 (US). 1988.
24. 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. Metal. Hard Mater.* 1993. Vol. 4. P. 187—204.
25. Park S., Kang S. Toughened ultrafine (Ti,W)(CN)—Ni cermets. *Scripta Mater.* 2005. Vol. 53. P. 129—133.
26. Park S., Kang Y.J., Kwon H.J., Kang S. Synthesis of (Ti,M1,M2)(C,N)—Ni nanocrystalline powders. *Int. J. Refract. Metal. Hard Mater.* 2006. Vol. 24. P. 115—121.
27. 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. Metal. Hard Mater.* 2009. Vol. 27. P. 224—228.
28. Liu Y., Jin Y., Yu H., Ye J. Ultrafine (Ti,M)(C,N)-based cermets with optimal mechanical properties. *Int. J. Refract. Metal. Hard Mater.* 2011. Vol. 29. P. 104—107.
29. Chen X., Xiong W., Qu J., Yang Q., Yao Z., Huang Y. Microstructure and mechanical properties of (Ti,W,Ta)C—xMo—Ni cermets. *Int. J. Refract. Metal. Hard Mater.* 2012. Vol. 31. P. 56—61.
30. 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. Metal. Hard Mater.* 2012. Vol. 33. P. 39—46.
31. Yu H., Liu Y., Jin Y., Ye J. Effect of secondary addition on the microstructure and mechanical properties of (Ti,W,Mo,V)(C,N)-based cermets. *Int. J. Refract. Metal. Hard Mater.* 2011. Vol. 29. P. 586—590.
32. Kang S. Ceramic and cermet having the second phase to

- improve toughness via phase separation from complete solid-solution phase and the method for preparing them: Pat. 8679220 (USA). 2014.
33. Zhilyaev V.A. Tverdorastvornaya priroda tugoplavkikh faz vnedreniya. Chast' I. Fizicheskoe obosnovanie [Solid-solution nature of the refractory interstitial phases. Part I. The physical foundation]. *Materialovedenie*. 2012. No. 3. C. 3–9.
 34. Zhilyaev V.A. Tverdorastvornaya priroda tugoplavkikh faz vnedreniya. Chast' II. Khimicheskoe obosnovanie [Solid-solution nature of the refractory interstitial phases. Part II. The chemical foundation]. *Materialovedenie*. 2012. No. 4. C. 3–12.
 35. Zhilyaev V.A. Poroshkovye materialy na osnove tugoplavkikh faz vnedreniya [Powder materials based on refractory interstitial phases]: Dissert. of Dr. Sci. Perm': PGTU, 2010.
 36. Zhilyaev V.A. Zakonomernosti reaktsii karbidov perekhodnykh metallov IV,V grupp s nikelom [Regularities of the reaction of groups IV,V transition metals carbides with the nickel]. *Izv. vuzov. Poroshk. metallurgiya i funkts. pokrytiya*. 2014. No. 2. C. 30–36.
 37. Zhilyaev V.A., Patrakov E.I. Vliyanie legirovaniya karbonitrida titana perekhodnymi metallami IV–VI grupp na vzaimodeistvie s rasplavom nikelya [Influence of titanium carbonitride doping by transition metals of IV–V groups on interaction with nickel melt]. *Izvestiya vuzov. Poroshk. metallurgiya i funkts. pokrytiya*. 2014. No. 4. C. 30–36.
 38. Roebuck B., Gee M.G. TiC and Ti (C, N) cermets microstructure. Proc. XII Int. Plansee Sem. (Reutte, Tirol, Austria, 08–12 May 1989). Bd. 2. HM 2. S. 1–29.
 39. Zackrisson, U. Rolander, H.-O. Andren. Development of cermet microstructures during sintering. *Metal. Mater. Trans.* 2001. Vol. 32. No. 1. P. 85–94.
 40. Zhilyaev V.A., Patrakov E.I., Fedorenko V.V. Khimicheskie osnovy zhidkofaznogo spekaniya TiC- i TiCN-kermetov. Chast' 1. Zakonomernosti protsessov rastvoreniya fazo- i strukturoobrazovaniya v sistemakh TiC–Ni i TiC–Ni/Mo [Chemical basis of liquid-phase sintering of TiC- and TiCN-cermets. Part 1. Regularities of the processes of dissolution of phase and structure formation in the systems TiC–Ni and TiC–Ni/Mo]. *Vestnik PGTU. Ser. Mashinostroenie, materialovedenie*. 2012. Vol. 14. No. 1. P. 32–40.
 41. Zhilyaev V.A., Patrakov E.I., Fedorenko V.V. Khimicheskie osnovy zhidkofaznogo spekaniya TiC- i TiCN-kermetov. Chast' 2. Zakonomernosti protsessov rastvoreniya fazo- i strukturoobrazovaniya v sistemakh Ti(C,N)–Ni i Ti(C,N)–Ni/Mo [Chemical basis of liquid-phase sintering of TiC- and TiCN-cermets. Part 2. Regularities of the processes of dissolution of phase and structure formation in the systems Ti(C,N)–Ni and Ti(C,N)–Ni/Mo]. *Vestnik PGTU. Ser. Mashinostroenie, materialovedenie*. 2012. Vol. 14. No. 2. P. 1–12.
 42. Zhilyaev V.A., Patrakov E.I. Kinetika i mekhanizm kontaktnogo vzaimodeistviya karbonitrida titana s Ni–Mo-rasplavom [Kinetics and mechanism of the contact interaction of titanium carbonitride with the Ni–Mo melt]. *Izv. vuzov. Poroshk. metallurgiya i funkts. pokrytiya*. 2015. No. 2. C. 30–37.
 43. Kowanda C., Speidel M.O. Solubility of nitrogen in liquid nickel and Ni–Xi alloys (Xi = Cr, Mo, W, Mn, Fe, Co) under elevated pressure. *Scripta Mater.* 2003. Vol. 48. P. 1073–1078.
 44. Ershov G.S., Maiboroda V.P. Diffuziya v metallurgicheskikh rasplavakh [Diffusion in metallurgical melts]. Kiev: Naukova dumka, 1990.
 45. Niki E., Masato K. The reaction of carbon with nickel-based solid solution alloy containing carbide-forming element. *J. Jap. Inst. Metal.* 1970. Vol. 34. No. 9. P. 879–883.
 46. Borisov S.V. Sintez i issledovanie uprugikh svoystv $Ti_xMe_{1-x}C_yN_z$ (Me = Zr, Hf, V, Nb) tverdykh rastvorov [Synthesis and study of the elastic properties of $Ti_xMe_{1-x}C_yN_z$ (Me = Zr, Hf, V, Nb) solid solutions]: Abstract of the dissertation of PhD. Sverdlovsk: UNTs AN SSSR. 1981.
 47. Doi H. Advanced TiC and TiC–TiN based cermets. In: *Proc. 2-nd Int. Conf. Science Hard Mater.* (Rhodes, Greece, 1984). Bristol, Boston: A Hilger Ltd, 1986. P. 489–523.
 48. Zhilyaev V.A. Kontseptsiya khimicheskogo konstruirovaniya Ti(C,N)-kermetov [Chemical design concept of Ti (C, N)-cermets]. In: *Sovremennye metallicheskie materialy i tekhnologii: Proc. 11-th Int. Conf.* (S.-Peterburg, 23–27 June 2015). S.-Peterburg: SPbPU, 2015. P. 1035–1041.
 49. Lyubimov V.D., Elinson D.S., Shveikin G.P. Optimizatsiya ekspluatatsionnykh svoystv besvol'framovykh tverdykh splavov [Optimizing the performance properties of tungsten free hard alloys]. *Poroshk. metallurgiya*. 1991. No. 11. P. 65–71.