

УДК 621.762

DOI dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2017-3-22-31

Закономерности металлургических реакций карбонитридов $Ti_{1-n}Me_n^V C_{0,5}N_{0,5}$ с Ni–Mo-расплавом

© 2017 г. В.А. Жиляев, Е.И. Патраков

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

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

Статья поступила в редакцию 03.11.16 г., подписана в печать 23.12.16 г.

Методами рентгеноспектрального микроанализа и растровой электронной микроскопии впервые систематически изучено влияние легирования карбонитрида $TiC_{0,5}N_{0,5}$ переходными металлами V группы (V, Nb, Ta) на механизм контактного взаимодействия с расплавом Ni–25%Mo ($T = 1450$ °C, $\tau = 1$ ч, вакуум $5 \cdot 10^{-2}$ Па). Установлено, что процесс растворения однотипных карбонитридов $Ti_{1-n}Me_n^V C_{0,5}N_{0,5}$ ($n = 0,05$) является инконгруэнтным (в расплав преимущественно переходят легирующий металл и углерод), при этом в ряду легирующих металлов V – Nb – Ta относительная скорость и степень инконгруэнтности процесса растворения карбонитридов изменяются немонотонно. Предложено объяснение обнаруженных эффектов. Проанализирована причинно-следственная связь между исходным составом карбонитрида $Ti_{0,95}Me_{0,05}^V C_{0,5}N_{0,5}$ (сортом легирующего металла) и составом K-фазы $Ti_{1-n-m}Mo_nMe_m^V C_x$, осаждающейся из расплава при охлаждении системы. Показано, что фактором, определяющим состав образующейся K-фазы, является ΔT -фактор (степень превышения температур кристаллизации карбидных эвтектик Ni/Me^VC над температурой кристаллизации наиболее легкоплавкой в этих системах эвтектики Ni/Mo₂C). Аргументирован вывод о том, что обнаруженная взаимосвязь между исходным составом карбонитрида и составом образующейся K-фазы является следствием микронеоднородного строения металлических расплавов. Показано, что эта взаимосвязь носит достаточно общий характер и проявляется во всех исследованных системах независимо от сорта легирующего металла V группы и присутствия или отсутствия молибдена в расплаве.

Ключевые слова: карбонитрид $Ti_{1-n}Me_n^V C_{0,5}N_{0,5}$, никель–молибден, контактное взаимодействие, реакции, микроструктура.

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. Закономерности металлургических реакций карбонитридов $Ti_{1-n}Me_n^V C_{0,5}N_{0,5}$ с Ni–Mo-расплавом // Изв. вузов. Порошковая металлургия и функц. покрытия. 2017. No. 3. С. 22–31. DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2017-3-22-31.

Zhilyaev V.A., Patrakov E.I.

Regularities of $Ti_{1-n}Me_n^V C_{0,5}N_{0,5}$ carbonitride metallurgical reactions with Ni–Mo melt

Electron microprobe analysis and scanning electron microscopy are used for the first time to systematically study the effect of $TiC_{0,5}N_{0,5}$ carbonitride doping with V group transition metals (V, Nb, Ta) on the mechanism of contact interaction with the Ni–25%Mo melt ($T = 1450$ °C, $\tau = 1$ h, vacuum $5 \cdot 10^{-2}$ Pa). It is found that the dissolution of similar $Ti_{1-n}Me_n^V C_{0,5}N_{0,5}$ ($n = 0,05$) carbonitrides is an incongruent process (alloying metal and carbon predominantly transfer to the melt) with non-monotonic changes in relative velocity and incongruence of carbonitride dissolution for the V–Nb–Ta alloying metal series. The paper suggests an explanation of the effects identified. The causal relationship between the initial composition of $Ti_{0,95}Me_{0,05}^V C_{0,5}N_{0,5}$ carbonitride (kind of alloying metal) and the composition of K phase ($Ti_{1-n-m}Mo_nMe_m^V C_x$) precipitated from the melt during the system cooling is analyzed. It is shown that the factor determining the composition of the produced K phase is the ΔT factor (the difference between the crystallization temperatures of Ni/Me^VC carbide eutectics and Ni/Mo₂C, the most easily-fusible eutectic in these systems). The paper rationalizes the conclusion that the found relationship between the initial carbonitride composition and the composition of K phase formed is a consequence of the microheterogeneous structure of the metal melts. It is demonstrated that this relationship has a relatively general nature and appears in all the studied systems whatever the Group V alloying metal grade and whether the melt contains molybdenum or not.

Keywords: carbonitride $Ti_{1-n}Me_n^V C_{0,5}N_{0,5}$, nickel-molybdenum, contact interaction, reactions, microstructure.

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. Zakonomernosti metallurgicheskikh reaktsii karbonitridov $Ti_{1-n}Me_n^V C_{0,5} N_{0,5}$ s Ni–Mo–rasplavom. *Izv. vuzov. Poroshk. metallurgiya i funkts. pokrytiya*. 2017. No. 3. С. 22–31.
DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2017-3-22-31.

Введение

Керметы на основе карбонитрида титана (базовая система $TiC_{1-x}N_x/Ni-Mo$) широко используются в качестве инструментальных материалов различного назначения [1–5]. По комплексу служебных свойств (твёрдость, износостойкость, стойкость к окислению, схватываемость со сталями и др.) они намного превосходят классические твёрдые сплавы на основе карбида вольфрама (базовая система $WC-Co$), заметно уступая последним только по уровню прочностно-пластических свойств (трещиностойкость, стойкость к ударным нагрузкам).

Многолетние попытки минимизировать этот недостаток путем введения в исходную смесь добавок различных карбидов и нитридов переходных металлов (включая наноразмерные) пока не увенчались успехом (см. последние обзоры [6, 7]). Дело в том, что в процессе спекания многофазных керметов трудно избежать появления дефектов различного рода (прежде всего, избыточных пор), неоднородностей химического происхождения и остаточных напряжений.

Более перспективным для достижения поставленной цели является, по нашему мнению, альтернативный подход [8], суть которого сводится к усложнению исходного химического состава тугоплавкой составляющей композита без изменения числа входящих в него фаз. Эксперименты [4, 9–15] подтвердили, что керметы на основе твёрдого раствора тугоплавких фаз внедрения (ТФВ) — кубических (типа $NaCl$) карбидов и нитридов переходных металлов IV, V групп — по сравнению с их аналогами, спеченными из смеси индивидуальных ТФВ, характеризуются, как правило, более высоким уровнем и стабильностью прочностно-пластических и эксплуатационных свойств.

Чтобы глубже разобраться в причинах этого обстоятельства, прежде всего нужно изучить основные механизмы и закономерности проявления химической (металлургической) активности ТФВ и их взаимных твёрдых растворов в расплавах на основе никеля. Это тем более необходимо, если учесть, что ТФВ в отличие от других тугоплавких

соединений являются по своей природе твёрдыми растворами [16, 17] (метастабильность, протяжённые области однофазного существования, конкурентный характер $Me-Me-$ и $Me-X$ -связей, относительная автономность подрешеток металла и неметалла). Однако именно это важнейшее обстоятельство до сих пор игнорируется большинством исследователей [18].

В предыдущей статье [19] подробно изложены результаты изучения механизма контактного взаимодействия Zr -содержащего карбонитрида титана (состава $Ti_{1-n}Zr_n C_{0,5} N_{0,5}$, где $n = 0,05$ и $0,20$) с Ni–25%Mo–расплавом, обсуждены основные эффекты модифицирующего влияния циркония на процессы растворения, фазо- и структурообразования, проанализированы причины их проявления. Установлено, в частности, что модифицирующая роль малых ($n = 0,05$) добавок циркония во многих отношениях подобна роли азота. Показано, что результирующий эффект совместного (синергетического) влияния циркония и азота на изучаемые процессы сводится к инициированию уникальных механизмов самодиспергирования зерен ТФВ в процессе жидкофазного спекания композита и самоармирования его металлической связки тонкими (порядка $0,1$ мкм) ответвлениями K -фазы (метастабильный твёрдый раствор состава $Ti_{1-n}Mo_n C_x$, где $n \leq 0,65$, $x = 0,7 \pm 0,1$ [20]). Экспериментально подтвержден вывод о том, что реализация этих механизмов на практике позволяет существенно повысить эксплуатационную прочность $TiCN$ -керметов, их антифрикционные и режущие свойства.

Цель настоящей статьи — изучение влияния легирующих металлов V группы (V, Nb, Ta) на механизм и закономерности протекания металлургических реакций в однотипных системах $Ti_{0,95}Me_{0,05}^V C_{0,5} N_{0,5}/Ni-25\%Mo$. При этом основное внимание уделяется установлению взаимосвязи исходного состава карбонитрида $Ti_{0,95}Me_{0,05}^V C_{0,5} N_{0,5}$ (сорта легирующего металла) и состава K -фазы, образующейся в процессе взаимодействия с Ni–Mo–расплавом. Важность

этого вопроса определяется тем обстоятельством, что именно К-фаза является фактической основной (>50 об.%) современных TiCN-керметов с Ni–Mo-связующей фазой. Какие-либо сведения по этому вопросу в литературе отсутствуют.

Объекты и методы исследования

Исходные карбонитриды $Ti_{0,95}Me^V_{0,05}C_{0,5}N_{0,5}$ получали методом карботермического восстановления брикетированных смесей соответствующих оксидов (TiO_2 , V_2O_5 , Nb_2O_5 , Ta_2O_5) в токе азота марки «Ч» при температуре 1700 °С в течение 16–20 ч. Синтезированные однофазные препараты крупностью 5–10 мкм подвергали горячему прессованию в атмосфере азота ($p \sim 1,5$ атм) при температуре 2700 °С, давлении 30 МПа и продолжительности не более 10 мин. Остаточная пористость компактных образцов не превышала 3 %.

Некоторые характеристики синтезированных образцов, включая исходный карбонитрид титана состава $TiC_{0,5}N_{0,5}$, приведены в табл. 1.

Методические особенности экспериментов сводились к следующему.

Горячепрессованные образцы карбонитридов $Ti_{0,95}Me^V_{0,05}C_{0,5}N_{0,5}$ (\varnothing 10 мм, $h = 5$ мм) помещали в предварительно отожженные при 1200 °С алундовые тигли на таблетку сплава Ni–25%Mo с теми же формой и размерами. Термообработку образцов осуществляли в вакууме $5 \cdot 10^{-2}$ Па по следующему режиму: нагрев со скоростью 50 град/мин до температуры 1450 °С — изотермическая выдержка в течение 1 ч — охлаждение до 800 °С со средней скоростью 150 град/мин, далее — с печью. После окончания эксперимента образцы разрезали перпендикулярно контактной границе, шлифовали и полировали алмазными абразивами.

Элементный состав фаз и структурные особенности области контактного взаимодействия изучали в основном методами растровой элек-

тронной микроскопии (РЭМ) и рентгеноспектрального микроанализа (РСМА) на установке JCXA-733.

Для описания металлургических процессов на химическом языке (с целью повышения их наглядности и информационной ёмкости) была разработана оригинальная система условных обозначений [21]. В данной статье использованы следующие из них:

- > — растворение карбонитрида в расплаве на основе никеля;
- <--> — взаимное растворение компонентов ТФВ и расплава;
- — кристаллизация расплава при охлаждении системы;
- Ni (ℓ) — расплав на основе никеля;
- ⊞ — эвтектика.

Результаты исследования и их обсуждение

1. Системы $Ti_{0,95}Me^V_{0,05}C_{0,5}N_{0,5}/Ni-25\%Mo$

Обобщенные результаты РСМА процессов растворения, фазо- и структурообразования, протекающих в системах $Ti_{0,95}Me^V_{0,05}C_{0,5}N_{0,5}/Ni-25\%Mo$ (включая для сравнения аналогичные результаты изучения базовой системы $TiC_{0,5}N_{0,5}/Ni-25\%Mo$ [20]), приведены ниже:

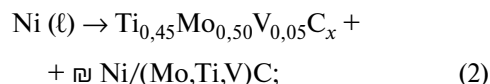
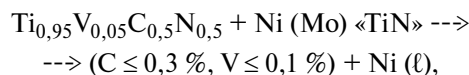
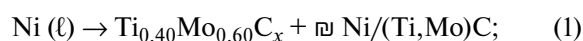
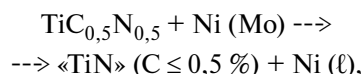


Таблица 1. Химический состав и параметры решетки карбонитридных фаз системы Ti–Me^V–C–N

Фаза	Химический состав *, мас.%				Параметр решетки a , Å ($\Delta a = \pm 0,001$ Å)
	Ti	Me ^V	C	N	
$TiC_{0,5}N_{0,5}$	79,1	–	9,7	11,1	4,282
$Ti_{0,95}V_{0,05}C_{0,5}N_{0,5}$	74,6	4,2	9,6	11,3	4,278
$Ti_{0,95}Nb_{0,05}C_{0,5}N_{0,5}$	72,1	7,4	9,4	10,9	4,286
$Ti_{0,95}Ta_{0,05}C_{0,5}N_{0,5}$	67,4	13,2	8,9	10,3	4,285

*Свободный углерод во всех образцах отсутствует, содержание кислорода не превышает 0,3 %.

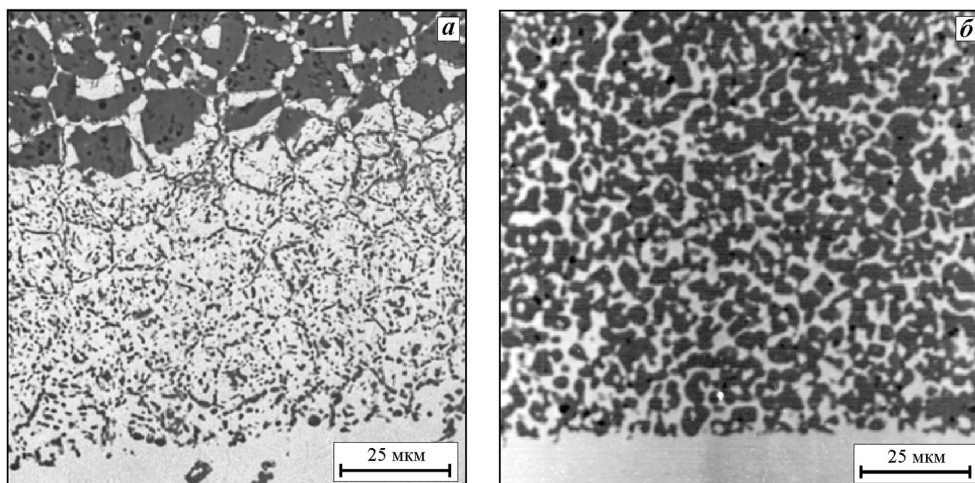


Рис. 1. РЭМ-изображения области контактного взаимодействия образцов $Ti_{0,95}V_{0,05}C_{0,5}N_{0,5}$ (а) и $Ti_{0,95}Nb_{0,05}C_{0,5}N_{0,5}$ (б) с Ni–Mo-расплавом
 $T = 1450\text{ }^{\circ}C$, $\tau = 1\text{ ч}$, вакуум $5 \cdot 10^{-2}$ Па

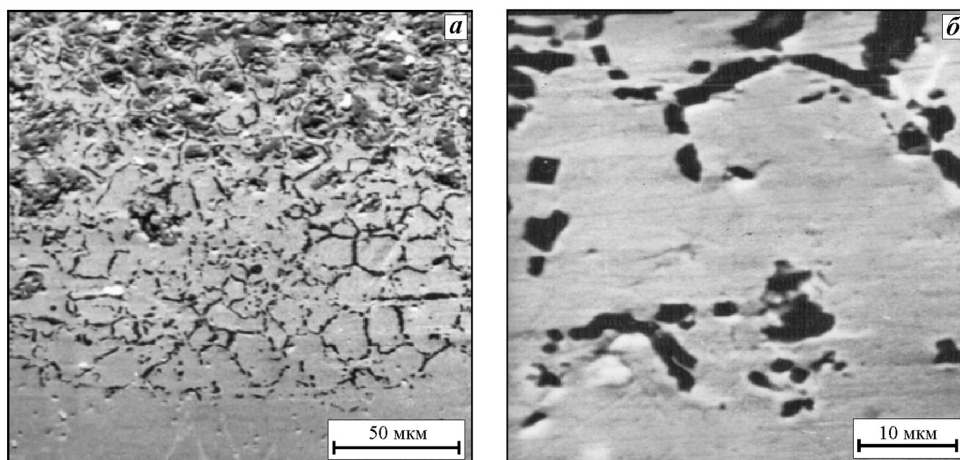
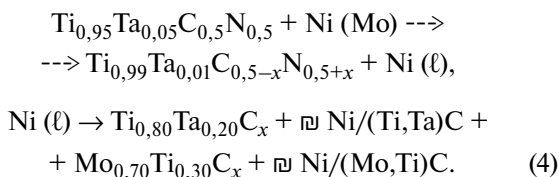
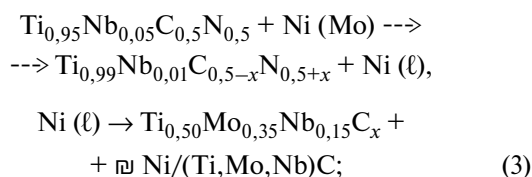


Рис. 2. РЭМ-изображения области контактного взаимодействия образца $Ti_{0,95}Ta_{0,05}C_{0,5}N_{0,5}$ с Ni–Mo-расплавом
 $T = 1450\text{ }^{\circ}C$, $\tau = 1\text{ ч}$, вакуум $5 \cdot 10^{-2}$ Па
 а – общий вид; б – выделения фаз $Ti_{0,8}Ta_{0,2}C_x$ и $Mo_{0,70}Ti_{0,30}C_x$ (светлые области) на отслоениях «нитридной» фазы (темные)



Электронные изображения области контактно-го взаимодействия этих же карбонитридов с Ni–

Mo-расплавом показаны на рис. 1 и 2. Из представленных результатов видно, что легирующие металлы V группы весьма существенно и, что важно подчеркнуть, по-разному влияют на кинетические особенности и механизм протекания изучаемых процессов. Поэтому системы с их участием удобнее анализировать по отдельности для каждого легирующего металла.

1.1. Система $Ti_{0,95}V_{0,05}C_{0,5}N_{0,5}$ /Ni–25%Mo

Анализ процессов растворения, фазо- и структурообразования, протекающих при взаимодействии карбонитрида $Ti_{0,95}V_{0,05}C_{0,5}N_{0,5}$ с Ni–Mo-расплавом (см. реакции (1), (2) и рис. 1, а), позволяет констатировать следующее.

Во-первых, относительная скорость и степень инконгруэнтности процесса растворения карбонитрида $Ti_{0,95}V_{0,05}C_{0,5}N_{0,5}$ в Ni—Mo-расплаве существенно выше, чем исходного карбонитрида $TiC_{0,5}N_{0,5}$, о чем свидетельствуют как увеличение степени обеднения карбонитрида по ванадию и углероду, так и рост глубины проникновения расплава по его межзерненным границам.

Во-вторых, из сравнения реакций (1) и (2) видно, что ванадий при кристаллизации К-фазы ($Ti_{1-n}Mo_nC_x$) преимущественно замещает в ее решетке молибден, несмотря на то, что размерный фактор ΔR (разность атомных радиусов карбидообразующих металлов в расплаве), казалось бы, более благоприятен для преимущественного замещения в ней атомов титана ($R_V = 1,34 \text{ \AA}$, $R_{Mo} = 1,39 \text{ \AA}$, $R_{Ti} = 1,46 \text{ \AA}$ [22]). Эту нелогичность можно объяснить, если принять во внимание микронеподородное строение металлических расплавов [23, 24] и, следовательно, учесть возможность существования в расплаве на основе никеля лабильных микрогруппировок ($d \leq 20 \text{ \AA}$), ближний порядок которых соответствует карбидным эвтектикам Ni/VС, Ni/TiС и Ni/Mo₂С. А если это так, то фактором, способствующим проявлению эффекта взаимного предпочтения пары V/Ti в составе образующейся К-фазы, следует признать ΔT -фактор, т.е. благоприятное соотношение температур кристаллизации эвтектик Ni/VС, Ni/TiС и Ni/Mo₂С (1300, 1280 и 1260 °С соответственно [25]). Именно в этом направлении следует ожидать снижения вероятности совместного вхождения карбидообразующих металлов расплава в состав кристаллизующейся К-фазы по мере охлаждения системы.

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

Сравнение реакций (1) и (3) показывает, что легирование карбонитрида титана ниобием (в отличие от ванадия) заметно снижает относительную скорость и степень инконгруэнтности процесса его растворения в Ni—Mo-расплаве. Наиболее вероятные причины такой трансформации — меньшая растворимость и диффузионная подвижность ниобия в расплавах на основе никеля по сравнению с ванадием [26, 27]. Можно предположить в связи с этим, что упругие напряжения, возникающие в поверхностных слоях растворяющихся зерен карбонитрида $Ti_{0,95}Nb_{0,05}C_{0,5}N_{0,5}$ по мере обогащения их азотом, успевают релаксировать, и процесс растворения приобретает черты объемного характера

(см. рис. 1, б), отсюда — отсутствие типичных отслоений обогащенной азотом «TiN»-фазы, которые характерны для V-содержащей системы (см. рис. 1, а и б).

С другой стороны, из сравнения этих же реакций видно, что ниобий, также как и ванадий (реакция (2)), при образовании К-фазы преимущественно замещает в ее решетке молибден, предпочитая кристаллизоваться совместно с титаном. Однако эффект взаимного предпочтения пары Nb/Ti в составе К-фазы по сравнению с аналогичным эффектом для пары V/Ti в V-содержащей системе выражен намного сильнее (ср. реакции (2) и (3)). А поскольку при этом и содержание ниобия в К-фазе намного (в 3 раза) превышает его концентрацию в исходном карбонитриде, можно утверждать, что и здесь решающую роль в проявлении эффекта взаимного предпочтения пары Nb/Ti в составе К-фазы играет благоприятное влияние ΔT -фактора, т.е. более высокая температура кристаллизации карбидных эвтектик Ni/NbС (1330 °С) и Ni/TiС (1280 °С) по сравнению с наиболее легкоплавкой в этой системе эвтектикой Ni/Mo₂С (1260 °С).

1.3. Система $Ti_{0,95}Ta_{0,05}C_{0,5}N_{0,5}/Ni-Mo$

Процессы фазо- и структурообразования, протекающие в Ta-содержащей системе $Ti_{0,95}Ta_{0,05}C_{0,5}N_{0,5}/Ni-25\%Mo$, уже качественно отличаются от аналогичных процессов, происходящих в V- и Nb-содержащих системах (см. реакцию (4) и рис. 2). Действительно, при охлаждении этой системы наблюдается последовательная кристаллизация двух отдельных карбидных фаз — сначала двойного карбида $Ti_{0,8}Ta_{0,2}C_x$, который практически не содержит в своем составе молибдена (его концентрация не превышает 0,01 ат.%), а затем и очень богатой по молибдену К-фазы $Mo_{0,7}Ti_{0,3}C_x$ (содержание тантала в ней меньше 0,01 ат.%). При этом выделения обеих карбидных фаз, незначительно отличающихся по фазовому контрасту, осаждаются как на зернах исходного карбонитрида, так и на его «нитридных» отслоениях (см. рис. 2, а и б).

Не вызывает сомнений, что причиной раздельной кристаллизации из расплава Ta- и Mo-содержащих карбидных фаз в этой системе является очень большое, близкое к критическому различие в температурах кристаллизации карбидных эвтектик Ni/TaС (1350 °С) и Ni/Mo₂С (1260 °С).

Обобщенные результаты изучения причин-

Таблица 2. Взаимосвязь состава исходного карбонитрида $Ti_{0,95}Me^V_{0,05}C_{0,5}N_{0,5}$, состава К-фазы и температуры кристаллизации эвтектик Ni/Me^VC в системах $Ti_{0,95}Me^V_{0,05}C_{0,5}N_{0,5}/Ni-25\%Mo$

Состав исходного карбонитрида	Состав К-фазы, ат. доли			Температура кристаллизации эвтектики Ni/Me ^V C, °C
	Ti	Me ^V	Mo	
$TiC_{0,5}N_{0,5}$	0,40	—	0,60	1260*
$Ti_{0,95}V_{0,05}C_{0,5}N_{0,5}$	0,45	0,05	0,50	1300
$Ti_{0,95}Nb_{0,05}C_{0,5}N_{0,5}$	0,50	0,15	0,35	1330
$Ti_{0,95}Ta_{0,05}C_{0,5}N_{0,5}$	0,80	0,20	<0,01	1350

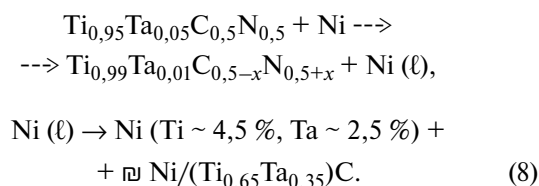
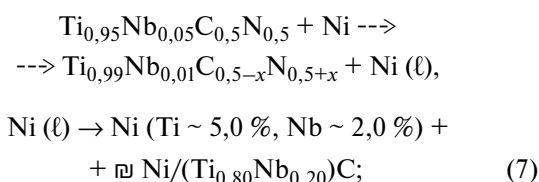
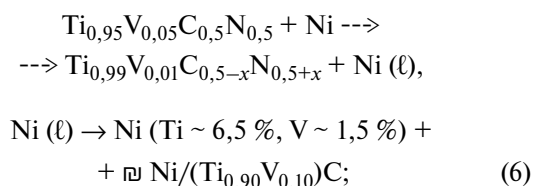
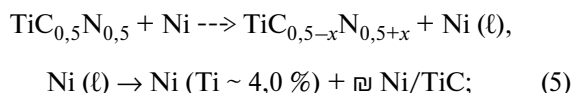
*Температура кристаллизации эвтектики Ni/Mo₂C.

но-следственной связи между составами исходного карбонитрида $Ti_{0,95}Me^V_{0,05}C_{0,5}N_{0,5}$ и первичных выделений К-фазы, а также температурой кристаллизации карбидных эвтектик Ni/Me^VC в системах $Ti_{0,95}Me^V_{0,05}C_{0,5}N_{0,5}/Ni-25\%Mo$ представлены в табл. 2. Из этих данных видно, что чем выше температура кристаллизации карбидных эвтектик Ni/Me^VC по сравнению с эвтектикой Ni/Mo₂C, тем больше легирующего металла V группы входит в состав К-фазы и тем меньше остается в ней молибдена.

Чтобы убедиться в неслучайном характере обнаруженной закономерности, сравним результаты настоящего исследования с результатами изучения аналогичных, но не содержащих молибден систем $Ti_{0,95}Me^V_{0,05}C_{0,5}N_{0,5}-Ni$ [28]. Для этого проанализируем взаимосвязь исходного состава тех же легируемых карбонитридов титана $Ti_{0,95}Me^V_{0,05}C_{0,5}N_{0,5}$ и состава эвтектических выделений двойной карбидной фазы $Ti_{1-n}Me^V_nC$ в металлической матрице.

2. Системы $Ti_{0,95}Me^V_{0,05}C_{0,5}N_{0,5}/Ni$

Согласно результатам работы [28] механизм взаимодействия карбонитрида $TiC_{0,5}N_{0,5}$ и его легируемых аналогов $Ti_{0,95}Me^V_{0,05}C_{0,5}N_{0,5}$ (Me = V, Nb, Ta) с расплавом никеля ($T = 1450^\circ C$, $\tau = 1$ ч, вакуум $5 \cdot 10^{-2}$ Па) может быть описан следующими реакционными схемами:



Из сравнения реакций (5)—(8) видно, что легирование карбонитрида $TiC_{0,5}N_{0,5}$ переходными металлами V группы существенно увеличивает относительную скорость его растворения в расплаве никеля. Однако в отличие от аналогичных Mo-содержащих систем степень инконгруэнтности этого процесса (преимущественный переход в расплав легирующего металла и углерода) практически не зависит от сорта легирующего металла.

В то же время в ряду легирующих металлов V — Nb — Ta относительная скорость растворения карбонитрида, оцениваемая по объему перешедшего в расплав титана, снижается, а количество легирующего металла в составе эвтектических выделений карбидной фазы $Ti_{1-n}Me^V_nC$ растет. При этом наблюдается очень большое (от 2 до 7 раз) превышение концентрации легирующего металла в эвтектических выделениях карбидной фазы $Ti_{1-n}Me^V_nC$ над его содержанием в исходном карбонитриде. Эти факты однозначно свидетельствуют об определяющем влиянии на указанные процессы того же ΔT -фактора: чем выше температура кристаллизации карбидных эвтектик Ni/Me^VC (1300, 1330 и 1350 °C в системах VC—Ni, NbC—Ni и TaC—Ni соответственно [25]) по сравнению с наи-

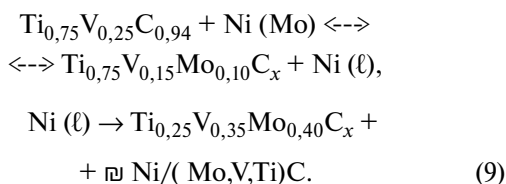
Таблица 3. Взаимосвязь состава исходного карбонитрида $Ti_{0,95}Me_{0,05}^V C_{0,5} N_{0,5}$, состава эвтектических выделений карбидной фазы $Ti_{1-n}Me_n^V C$ и температуры кристаллизации эвтектик $Ni/Me^V C$ в системе $Ti_{0,95}Me_{0,05}^V C_{0,5} N_{0,5} / Ni$

Состав исходного карбонитрида	Состав эвтектических выделений карбидной фазы $Ti_{1-n}Me_n^V C$, ат. доли		Температура кристаллизации эвтектики $Ni/Me^V C$, °C
	Ti	Me ^V	
$TiC_{0,5}N_{0,5}$	1,0	—	1280*
$Ti_{0,95}V_{0,05}C_{0,5}N_{0,5}$	0,90	0,10	1300
$Ti_{0,95}Nb_{0,05}C_{0,5}N_{0,5}$	0,80	0,20	1330
$Ti_{0,95}Ta_{0,05}C_{0,5}N_{0,5}$	0,65	0,35	1350

* Температура кристаллизации эвтектики Ni/TiC .

более легкоплавкой в этих системах эвтектикой Ni/TiC (1280 °C), тем большее количество легирующего металла входит в состав эвтектических выделений карбида $Ti_{1-n}Me_n^V C$ и тем меньше его остается в твердом растворе на основе никеля (см. реакции (6)—(8) и табл. 3).

Для полноты картины отметим, что определяющее влияние ΔT -фактора на эффект взаимного предпочтения пары V/Ti в составе кристаллизующейся К-фазы проявляется и в чисто карбидной системе $Ti_{0,75}V_{0,25}C_{0,94}/Ni-25\%Mo$ [29], несмотря на то, что процесс взаимодействия в этой системе осложнен взаимным растворением компонентов твердой и жидкой фаз. Однако, с другой стороны, именно это обстоятельство позволяет конкретизировать условия, при которых влияние ΔR - или ΔT -фактора становится определяющим. Действительно, если молибден непосредственно диффундирует из расплава в исходный карбид, то он замещает в нем преимущественно ванадий (определяющее влияние ΔR -фактора), при осаждении же К-фазы из расплава он замещает в ее решетке преимущественно титан (определяющее влияние ΔT -фактора):



Резюмируя изложенный выше материал, можно утверждать, что установленные закономерности протекания металлургических реакций карбонитридов $Ti_{0,95}Me_{0,05}^V C_{0,5} N_{0,5}$ с Ni - или $Ni-Mo$ -расплавами носят достаточно общий характер. Об

этом свидетельствует тот факт, что независимо от сорта легирующего металла V группы, присутствия или отсутствия молибдена в системе особенности перераспределения карбидообразующих металлов между исходным карбонитридом и образующимися при затвердевании расплава карбидными фазами контролируются преимущественно ΔT -фактором. Не вызывает сомнения, что определяющее влияние ΔT -фактора на анализируемые процессы является следствием микронеоднородного строения металлических расплавов.

Выводы

Впервые систематически изучено влияние легирования карбонитрида $TiC_{0,5}N_{0,5}$ переходными металлами V группы (V, Nb, Ta) на механизм взаимодействия с $Ni-25\%Mo$ -расплавом, проанализирована взаимосвязь исходного состава карбонитрида и состава образующейся в процессе взаимодействия К-фазы ($Ti_{1-n}Mo_nC_x$), предложено объяснение обнаруженных закономерностей. Анализ полученных результатов позволяет сделать следующие основные выводы:

1. Установлено, что ванадий и ниобий при вхождении в состав образующейся К-фазы преимущественно замещают в ней молибден, предпочитая кристаллизоваться совместно с титаном. Показано, что основным фактором, способствующим проявлению эффекта взаимной толерантности пар V/Ti и Nb/Ti в составе К-фазы, является ΔT -фактор — существенное превышение температур кристаллизации карбидных эвтектик $Ni/Me^V C$ над температурой кристаллизации наиболее легкоплавкой в этих системах эвтектики Ni/Mo_2C .

2. Выявлено, что в отличие от ванадия и ниобия тантал практически не участвует в формировании К-фазы. При охлаждении системы из расплава последовательно осаждаются две фазы — сначала двойной карбид состава $Ti_{0,8}Ta_{0,2}C_x$, а затем К-фаза состава $Mo_{0,7}Ti_{0,3}C_x$. Показано, что основной причиной раздельной кристаллизации Та- и Мо-содержащих карбидных фаз является очень большое, близкое к критическому различие в температурах кристаллизации карбидных эвтектик Ni/TaC и Ni/Mo₂C.

3. Констатируется, что обнаруженная взаимосвязь между исходным составом карбонитрида $Ti_{0,95}Me_{0,05}^V C_{0,5}N_{0,5}$ и составом кристаллизующихся из расплава карбидных фаз является следствием микронеоднородного строения металлических расплавов. Показано, что эта взаимосвязь носит достаточно общий характер и проявляется во всех исследованных системах независимо от сорта легирующего металла V группы, присутствия или отсутствия молибдена в расплаве.

Литература

1. Clark E.B., Roebuck B. Extending the application areas for titanium carbonitride cermets // Int. J. Refract. Met. 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. Met. 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. 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.
5. 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.
6. Kang S. Cermets // Comprehensive Hard Materials / Ed. V.K. Sarin. UK. Elsevier, 2014. Vol. 1. P. 139—181.
7. Rajabi A., Ghazali M.J., Daud A.R. Chemical composition, microstructure and sintering temperature modifications on mechanical properties of TiC-based cermets: A review // J. Mater. Design. 2015. Vol. 67. P. 95—106.
8. 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.
9. Lindahl P., Mainer 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.
10. 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—1994. Vol. 12. P. 329—333.
11. Park S., Kang S. Toughened ultrafine (Ti,W)(CN)—Ni cermets // Scripta Mater. 2005. Vol. 53. P. 129—133.
12. Kim S.W., Ahn S., Kang S. Effect of the complete solid-solution phase on the microstructure of Ti(CN)-based cermets // Int. J. Refract. Met. Hard Mater. 2009. Vol. 27. P. 224—228.
13. Liu Y., Jin Y., Yu H., Ye J. Ultrafine (Ti,M)(C,N)-based cermets with optimal mechanical properties // Int. J. Refract. Met. Hard Mater. 2011. Vol. 29. P. 104—107.
14. Chen X., Xiong W., Yang Q., Yao Z., Huang Y. Microstructure and mechanical properties of (Ti,W,Ta)C-xMo-Ni cermets // Int. J. Refract. Met. Hard Mater. 2012. Vol. 31. P. 56—61.
15. Chicardi E., Torres Y., Córdoba J.M., Hvizdoš P., Gotor F.J. Effect of tantalum content on the microstructure and mechanical behavior of cermets based on $(Ti_xTa_{1-x})(C_{0,5}N_{0,5})$ solid solutions // Mater. Design. 2014. Vol. 53. P. 435—444.
16. Жиляев В.А. Твердорастворная природа тугоплавких фаз внедрения. Часть I. Физическое обоснование // Материаловедение. 2012. No. 3. С. 3—9.
17. Жиляев В.А. Твердорастворная природа тугоплавких фаз внедрения. Часть II. Химическое обоснование // Материаловедение. 2012. No. 4. С. 3—12.
18. Жиляев В.А. Взаимосвязь состава, структуры и свойств тугоплавких фаз внедрения // Г.В. Самсонов — ученый, учитель, друг / Под ред. П.С. Кислого. Киев: Наук. думка. 2012. С. 167—180.
19. Жиляев В.А., Патраков Е.И. Влияние легирования карбонитрида $TiC_{0,5}N_{0,5}$ цирконием на механизм взаимодействия с Ni—Мо-расплавом // Изв. вузов. Порошк. металлургия и функц. покрытия. 2016. No. 3. С. 31—42.
20. Жиляев В.А., Патраков Е.И. Кинетика и механизм контактного взаимодействия карбонитрида титана с Ni—Мо-расплавом // Изв. вузов. Порошк. металлургия и функц. покрытия. 2015. No. 2. С. 30—37.
21. Жиляев В.А. Порошковые материалы на основе тугоплавких фаз внедрения: Дис. ... докт. техн. наук. Пермь: ПГТУ, 2010.
22. Серезкин В.Н., Пушкин Д.В. Кристаллохимические радиусы и координационные числа атомов: Учеб. пос. Самара: Универс-групп, 2005.

23. Баум Б.А. Металлические жидкости. М.: Наука, 1979.
24. Гаврилин И.В. Плавление и кристаллизация металлов и сплавов. Владимир: Владимирский гос. ун-т, 2000.
25. Жиляев В.А., Патраков Е.И. Механизм жидкофазного взаимодействия двойных карбидов (Ti,Me)C с никелем // Конструкции из композиционных материалов. 2006. No. 4. С. 199—201.
26. Диаграммы состояния двойных металлических систем: Справочник / Под общ. ред. Лякишева Н.П. В 3 т. М.: Машиностроение, 1996.
27. Еришов Г.С., Майборода В.П. Диффузия в металлургических расплавах. Киев: Наук. думка, 1990.
28. 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.
29. Жиляев 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.
- Greece, 1984). Bristol, Boston: A Hilger Ltd., 1986. P. 1063—1073.
9. Lindahl P., Mainer T., Jonsson H., Andrén 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.
10. 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—1994. Vol. 12. P. 329—333.
11. Park S., Kang S. Toughened ultrafine (Ti,W)(CN)—Ni cermets. *Scripta Mater.* 2005. Vol. 53. P. 129-133.
12. Kim S.W., Ahn S., Kang S. Effect of the complete solid-solution phase on the microstructure of Ti(CN)-based cermets. *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* 2009. Vol. 27. P. 224—228.
13. Liu Y., Jin Y., Yu H., Ye J. Ultrafine (Ti,M)(C,N)-based cermets with optimal mechanical properties. *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* 2011. Vol. 29. P. 104—107.
14. Chen X., Xiong W., Yang Q., Yao Z., Huang Y. Microstructure and mechanical properties of (Ti,W,Ta)C-xMo-Ni cermets. *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* 2012. Vol. 31. P. 56—61.
15. Chicardi E., Torres Y., Córdoba J.M., Hvizdoš P., Gotor F.J. Effect of tantalum content on the microstructure and mechanical behavior of cermets based on $(Ti_xTa_{1-x})(C_{0.5}N_{0.5})$ solid solutions. *Mater. Design.* 2014. Vol. 53. P. 435—444.

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. 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.
5. 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.
6. Kang S. Cermets. In: *Comprehensive Hard Materials* (Ed. V.K. Sarin). UK. Elsevier, 2014. Vol. 1. P. 139—181.
7. Rajabi A., Ghazali M.J., Daud A.R. Chemical composition, microstructure and sintering temperature modifications on mechanical properties of TiC-based cermets: A review. *J. Mater. Design.* 2015. Vol. 67. P. 95—106.
8. Zhilyaev V.A., Patrakov E.I., Shveikin G.P. Current status and potential for development of W-free hard alloys. In: *Proc. 2-nd Int. Conf. Science Hard Mater. (Rhodes, Greece, 1984)*. Bristol, Boston: A Hilger Ltd., 1986. P. 1063—1073.
9. Zhilyaev V.A. Tverdorastvornaya priroda tugoplavkikh faz vnedreniya. Chast' I. Fizicheskoe obosnovanie [Solid solution's nature of refractory interstitial phases. Part I. Physical Justification]. *Materialovedenie.* 2012. No. 3. P. 3—9.
10. Zhilyaev V.A. Tverdorastvornaya priroda tugoplavkikh faz vnedreniya. Chast' II. Khimicheskoe obosnovanie [Solid Solution's Nature of Refractory Interstitial Phases. Part II. Chemical Justification]. *Materialovedenie.* 2012. No. 4. P. 3—12.
11. Zhilyaev V.A. Vzaimosvyaz' sostava, struktury i svoystv tugoplavkikh faz vnedreniya. In: *G.V. Samsonov — uchenyi, uchitel', drug* [The relationship of composition, structure and properties of refractory interstitial phases. In: *G.V. Samsonov — a scientist, a teacher, a friend*]. Ed. P. Kislyi. Kiev: Naukova dumka. 2012. P. 167—180.
12. Zhilyaev V.A., Patrakov E.I. Vliyanie legirovaniya karbonitrida $TiC_{0.5}N_{0.5}$ tsirkoniem na mekhanizm vzaimodeistviya s Ni—Mo-raspлавом [Effect of doping carbonitride $TiC_{0.5}N_{0.5}$ with zirconium on mechanism of interaction with the Ni—Mo-melt]. *Izv. vuzov. Poroshk. metallurgiya i funkts. pokrytiya.* 2016. No. 3. P. 31—42.

20. 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 Ni—Mo-melt]. *Izv. vuzov. Poroshk. metallurgiya i funkts. pokrytiya*. 2015. No. 2. P. 30—37.
21. Zhilyaev V.A. Poroshkovye materialy na osnove tugoplavkikh faz vnedreniya [Powder materials based on refractory interstitial phases]: Diss. of Dr. Sci. Perm': PSTU, 2010.
22. Serezhkin V.N., Pushkin D.V. Kristallokhimicheskie radiusy i koordinatsionnye chisla atomov [Crystal-radii and coordination numbers of atoms]. Samara: Univers-Group, 2005.
23. Baum B.A. Metallicheskie zhidkosti [Metal liquids]. Moscow: Nauka, 1979.
24. Gavrilin I.V. Plavlenie i kristallizatsiya metallov i splavov [The melting and crystallization of metals and alloys]. Vladimir: Vladimirkii gos. univ., 2000.
25. Zhilyaev V.A., Patrakov E.I. Mekhanizm zhidkofaznogo vzaimodeistviya dvoinykh karbidov (Ti,Me)C s nikelom [The mechanism of liquid-phase interaction of double carbides (Ti,Me) with nickel]. *Konstruktsii iz kompozitsionnykh materialov*. 2006. No. 4. P. 199—201.
26. Ljakishev N.P. (Ed.). Diagrammy sostojaniya dvoinykh metallicheskih sistem: Spravochnik [The diagrams of binary metallic systems: Handbook] (Ed. Lyakishev N.P.) Moscow: Mashinostroenie, 1996.
27. Ershov G.S., Maiboroda V.P. Diffuziya v metallurgicheskikh rasplavakh [Diffusion in metallurgical melts]. Kiev: Naukova dumka, 1990.
28. Zhilyaev V.A., Patrakov E.I. Vliyanie legirovaniya karbonitrida titana perekhodnymi metallami IV—VI grupp na vzaimodeistvie s rasplavom nikelya [Effect of IV—VI groups transition metal doped titanium carbonitride to interaction with the melt of nickel]. *Izv. vuzov. Poroshk. metallurgiya i funkts. pokrytiya*. 2014. No. 4. P. 30—36.
29. Zhilyaev V.A., Patrakov E.I. Zakonomernosti kontaktnogo vzaimodeistviya dvoinykh karbidov $(Ti_{1-n}Me_n^{IV,V})C$ s Ni—Mo-rasplavom [Regularities of contact interaction of double carbides $(Ti_{1-n}Me_n^{IV,V})C$ with Ni—Mo-melt]. *Izv. vuzov. Poroshk. metallurgiya i funkts. pokrytiya*. 2015. No. 3. P. 25—35.