

**ПАТРАКОВ Евгений Иванович**

**КОНТАКТНОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ЛЕГИРОВАННОГО КАРБИДА ТИТАНА С РАСПЛАВАМИ НА ОСНОВЕ НИКЕЛЯ**

Специальность 02.00.04 - Физическая химия

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание ученой степени  
кандидата химических наук

Екатеринбург - 2009

Работа выполнена в лаборатории тугоплавких соединений Института химии твердого тела Уральского Отделения РАН.

Научный руководитель: кандидат химических наук,  
вед. научн. сотрудник  
Жиляев Виктор Александрович

Официальные оппоненты: доктор химических наук,  
профессор  
Кононенко Владимир Иванович  
доктор технических наук,  
профессор  
Бекетов Аскольд Рафаилович

Ведущая организация – ГНУ “Научный центр порошкового материаловедения”,  
г. Пермь

Защита состоится «\_\_20\_\_» февраля 2009 г. в 12 часов  
на заседании Диссертационного Совета Д 004.004.01 при Институте химии твердого тела УрО РАН (620041, г. Екатеринбург, ГСП-145, ул. Первомайская, 91).

С диссертацией можно ознакомиться в Центральной научной библиотеке УрО РАН.

Автореферат разослан «\_\_15\_\_» января 2009 г.

Ученый секретарь Совета



А.П. Штин

**Актуальность темы.** Известно, что при обработке металлов резанием более 60% объема снимаемой стружки приходится на долю твердых сплавов на основе карбида вольфрама. В настоящее время они существенно превосходят по производительности как быстрорежущую сталь, так и керамику, включая сверхтвердые материалы. Это объясняется, прежде всего, универсальностью и высокой надежностью WC-содержащих твердых сплавов, удачно сочетающих в себе повышенный уровень прочностно-пластических свойств и износостойкость.

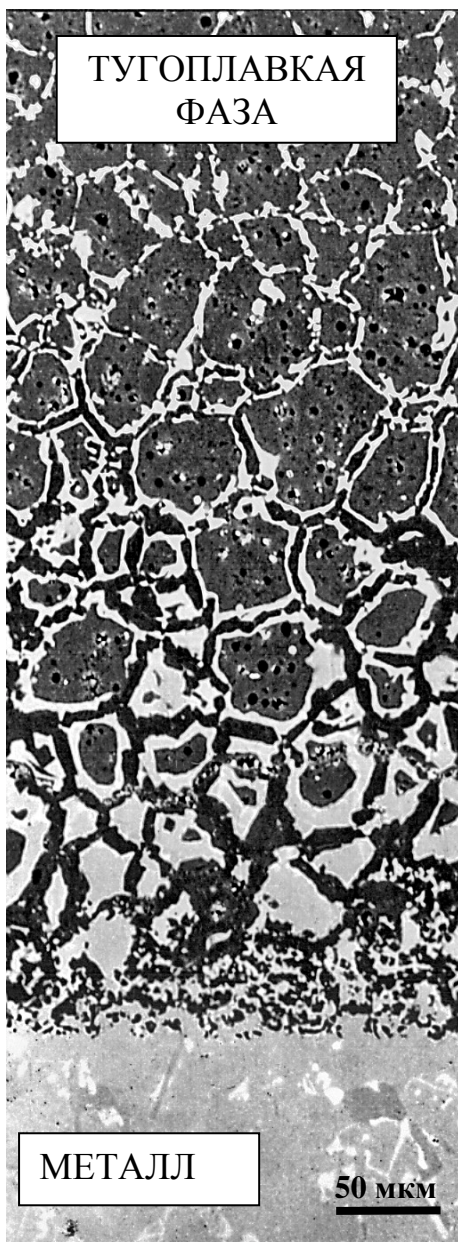
К сожалению, при температурах 700-1000°C, т.е. в интервале температур резания сталей и сплавов, WC-Co-сплавы непригодны для использования. Причина заключается в катастрофическом окислении композита, следствием которого является резкое снижение уровня его прочностных свойств. С другой стороны, вольфрам дорог, дефицитен, запасы вольфрамового сырья на мировом рынке довольно быстро истощаются. В связи с этим понятны постоянные усилия разработчиков найти приемлемую замену карбиду вольфрама.

В ходе многолетних исследований было установлено, что наиболее перспективным материалом для создания безвольфрамовых твердых сплавов (БВТС, керметов) являются тугоплавкие фазы внедрения (ТФВ) на основе карбида и карбонитрида титана. Разработанные к настоящему времени БВТС существенно превосходят классические твердые сплавы по твердости и износостойкости, имеют более низкий коэффициент трения и меньшую схватываемость со сталями, но заметно уступают им по прочностным характеристикам.

Главным затруднением при создании и совершенствовании керметов является невозможность прямого использования принципов и опыта разработки традиционных твердых сплавов при переходе к композициям на основе ТФВ, отсутствие физико-химических основ получения керметов. Составы производимых в настоящее время БВТС подобраны эмпирическим путем. С учетом большого числа факторов, влияющих на конечный уровень эксплуатационных свойств БВТС (сложный химический и фазовый состав, варьирование в широких пределах температуры, времени и атмосферы спекания), их нельзя признать оптимальными. Отсутствие теоретических основ получения БВТС не позволяет целенаправленно управлять технологическим процессом их производства. Только этим можно объяснить тот факт, что подавляющее большинство разработанных в мире керметов не оправдало возлагавшихся надежд и не нашло широкого практического применения.

**Целью** настоящей работы является:

- исследование кинетических особенностей и механизма контактного взаимодействия карбида титана различного состава с расплавами на основе никеля;
- изучение влияния легирования карбида титана по подрешеткам металла и неметалла на процессы растворения и фазообразования в расплавах на основе никеля;
- установление закономерностей контактного взаимодействия в системах "ТФВ – расплав на основе никеля";
- использование выявленных закономерностей для разработки азотсодержащих керметов многофункционального назначения.



**Объекты и методы исследования:** Для решения поставленных задач проведено систематическое исследование процессов растворения, фазо- и структурообразования, реализующихся при взаимодействии горячепрессованных титансодержащих ТФВ с металлическими расплавами. Образцы ТФВ ( $\varnothing 10$  мм,  $h=5$  мм) приводились в контакт с таблеткой металлической фазы близких размеров и помещались в алундовый тигель (ТФВ - сверху, металл - снизу). Изотермические отжижки проводились в атмосфере аргона или в вакууме  $10^{-1}$  Па в интервале температур 1400-1500°C в течение 0,1-25 час. После окончания эксперимента образцы разрезались перпендикулярно контактной границе, шлифовались и полировались. Изменение химического состава исходных и промежуточных фаз контролировали методами рентгеноспектрального микроанализа (РСМА) и лазерной масс-спектрометрии (ЛАММА). Особенности микроструктуры, сформировавшейся в зоне взаимодействия ТФВ с металлическим расплавом, изучали методом растровой электронной микроскопии (РЭМ).

Характерный вид исследуемой микроструктуры приведен на рис. 1.

Рис. 1. Микроструктура области контактного взаимодействия в системе  $Ti_{0,94}Zr_{0,06}C_{0,5}N_{0,5} / Ni-25\%Mo$ , 1450°C,  $10^{-1}$  Па, 2 ч.

**На защиту выносятся:**

1. Результаты исследования кинетических особенностей и механизма взаимодействия карбида титана различного состава с Ni- и Ni-Mo-расплавами;
2. Результаты изучения влияния легирования карбида титана по подрешеткам металла (Zr, Hf, V, Nb, Ta, Mo, W) и/или неметалла (N, O) на механизм взаимодействия с расплавами на основе никеля;
3. Закономерности фазовых превращений при взаимодействии ТФВ с никелевым и никель-молибденовыми расплавами.

**Научная новизна.**

1. Впервые изучен механизм контактного взаимодействия титансодержащих тугоплавких фаз внедрения с расплавами на основе никеля. Результаты исследования представлены в виде соответствующих химических уравнений. Установлена роль каждого элемента подрешеток металла и неметалла ТФВ в формировании фазового состава и микроструктуры композиции;
2. Вскрыты закономерности перераспределения элементов, входящих в состав исходной ТФВ, между фазовыми составляющими продуктов контактного взаимодействия с никелевым и никель-молибденовым расплавами.

**Практическая значимость.** Результаты проведенного исследования легли в основу разработки (а.с. №1702711) и внедрения в производство (ТУ 48-4205-25-90) нового высокоэффективного БВТС марки С0Т30.

**Достоверность полученных результатов** обосновывается: использованием современной инструментальной техники для исследования состава и структуры материалов, непротиворечивостью данных, полученных с использованием различных методов исследования, подтверждением полученных в настоящей работе результатов опубликованными позднее литературными данными.

**Апробация работы.** Основные результаты работы и отдельные ее разделы были доложены и обсуждены на 13 Всероссийских и Международных конференциях и совещаниях, в том числе: VIII Всесоюзная конференция по локальным рентгеноспектральным исследованиям и их применению (Черноголовка, 1982); IX, X и XI Всесоюзное совещание по кинетике и механизму химических реакций в твердом теле (Алма-Ата, 1986, Черноголовка, 1989, Минск, 1992); II международная конференция по материаловедению (Родос, Греция, 1984); VI и VII Всесоюзная конференция по строению и свойствам металлических и шлаковых расплавов (Свердловск, 1986, Челябинск, 1990); Московская международная конференция по композитам (Москва, 1991); Международная конференция «Новые порошковые и

композиционные материалы, технологии, свойства» (Пермь, 2006); 6-й семинар СО РАН – УрО РАН «Термодинамика и материаловедение», (Екатеринбург, 2006); X международная конференция «Физико-химические процессы в неорганических материалах (ФХП-10)» (Кемерово 2007); Международная конференция «Материаловедение тугоплавких соединений: достижения и проблемы» (Киев, 2008); Всероссийская конференция «Химия твердого тела и функциональные материалы» (Екатеринбург, 2008).

**Публикации и личный вклад автора.** Настоящая работа выполнена в лаборатории тугоплавких соединений Института химии твердого тела УрО РАН. Автором лично выполнены экспериментальные исследования локального состава и микроструктуры композиций оптическими, электронно-микроскопическими и рентгеноспектральными методами, проведены обработка, описание и систематизация полученных результатов, объяснение происходящих при взаимодействии процессов.

По теме диссертации опубликовано 19 печатных работ, включая 8 статей в журналах и трудах конференций, 10 тезисов сообщений и 1 авторское свидетельство на изобретение.

**Структура диссертационной работы.** Диссертационная работа состоит из введения, литературного обзора, описания использованных материалов и методик исследования, 3 глав, посвященных экспериментальному исследованию, выводов, списка цитируемой литературы из 105 наименований, списка используемых в диссертации работ с участием автора из 19 наименований; содержит 104 страницы текста, 30 рисунков, 6 таблиц, 2 приложения.

## КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** показана актуальность проблемы и основные направления исследований.

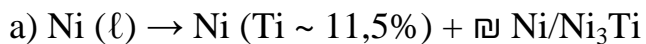
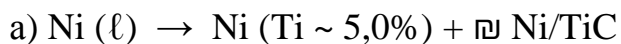
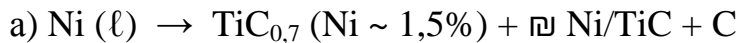
В **литературном обзоре** (глава 2) проанализированы результаты близких по направленности исследований, проводимых в СССР, России и за рубежом. Показано, что несмотря на многочисленность литературных данных, отсутствуют систематические исследования, посвященные выяснению химических аспектов взаимодействия ТФВ с расплавами на основе никеля. Влияние легирования ТФВ оценивается в основном по конечным, эксплуатационным характеристикам получаемых материалов, при этом важные вопросы кинетики и механизма взаимодействия ТФВ с компонентами связующей фазы БВТС остаются нераскрытыми. В методическом разделе

ле описаны использованные в работе методики исследования, способ представления результатов и принятые обозначения.

**Принятые обозначения:**

- > преимущественное растворение ТФВ в расплаве;
- <---> взаимное растворение компонентов ТФВ и расплава;
- кристаллизация расплава при охлаждении системы;
- // - фаза, формирующаяся по механизму растворения - осаждения;
- || - фазы, совместно кристаллизующиеся из расплава;
- ↔ фазовое расслоение многокомпонентной ТФВ или взаимная диффузия элементов в структуре типа ядро-оболочка;
- ss – твердый раствор на основе никеля; ℓ - расплав на основе никеля; ♁ - эвтектика.

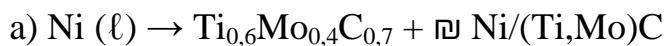
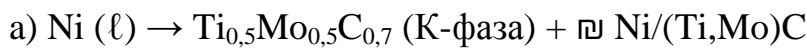
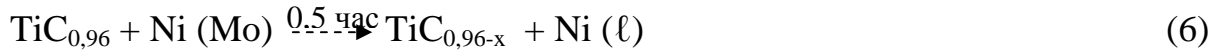
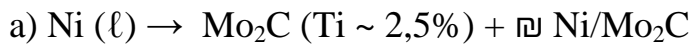
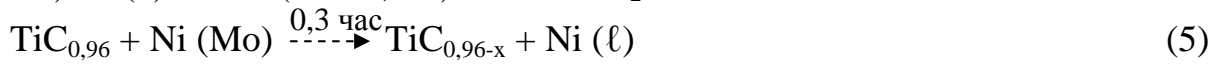
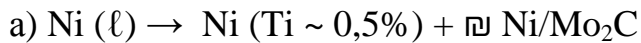
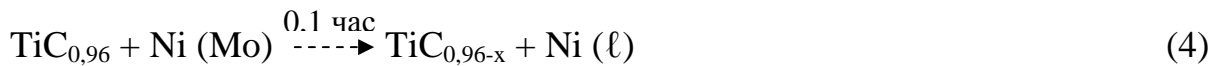
**В третьей главе** приведены результаты исследования взаимодействия карбида титана и карбидных твердых растворов (Ti,Me)C с никелевым и никель-молибденовыми расплавами (1450°C, 1 час, вакуум 10<sup>-1</sup> Па). Установлено, что в системах с комплектным карбидом титана после охлаждения расплава присутствует свободный углерод, в системах с дефектным карбидом - интерметаллид Ni<sub>3</sub>Ti. Эти результаты свидетельствуют об инконгруэнтном характере растворения карбида и неквазибинарности соответствующей системы. Близкой по составу к квазибинарной является система TiC<sub>0,85</sub>-Ni



При взаимодействии карбида титана TiC<sub>0,96</sub> с никель-молибденовыми расплавами характер взаимодействия карбида с расплавом существенно отличается от наблюдаемого в системе TiC<sub>0,96</sub> / Ni. Растворение углерода и титана в расплаве приводит к выделению в ходе изотермической выдержки кубического (типа NaCl) карбида (Ti,Mo)C (К-фазы), образующего оболочку на нерастворившихся зернах карбида титана. При этом расплав значительно обедняется молибденом.

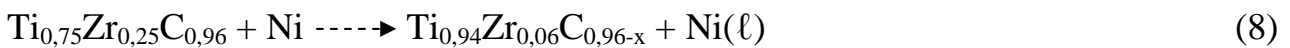
Начальный этап взаимодействия в системе TiC<sub>0,96</sub> / Ni-Mo также характеризуется преимущественным растворением углерода карбидной фазы в расплаве. Поэтому при охлаждении композиции из него кристаллизуются только первичные и эвтектические выделения фазы на основе гексагонального карбида Mo<sub>2</sub>C. При более продолжительном взаимодействии, когда в расплаве достигается предельное произведение активностей Ti, Mo и C, в нем начинают формироваться кристаллы кубиче-

ской (типа NaCl) фазы, близкой по составу к  $Ti_{0,5}Mo_{0,5}C_x$  :



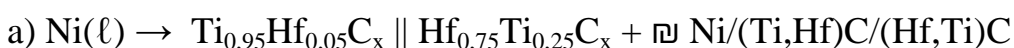
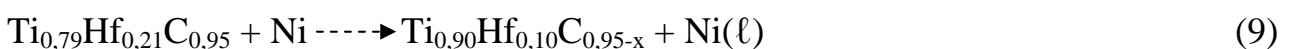
Легирование карбида титана цирконием (система  $Ti_{0,75}Zr_{0,25}C / Ni$ ) заметно увеличивает скорость его растворения в никеле, оцениваемую по суммарной концентрации растворившихся компонентов карбида в металлической фазе образцов. В расплав преимущественно переходят углерод и цирконий.

При охлаждении системы из расплава кристаллизуются первичные выделения фазы на основе  $TiC$ , а затем на ней осаждается фаза на основе  $ZrC$ . Последней затвердевает тройная карбидная эвтектика. Раздельная кристаллизация двух изоструктурных, резко отличающихся по составу двойных карбидов свидетельствует о метастабильности исходного твердого раствора в условиях эксперимента.



Легирование карбида циркония титаном ( $Zr_{0,95}Ti_{0,05}C_{0,95}$ ,  $Zr_{0,76}Ti_{0,24}C_{0,95}$ ) также дестабилизирует образующийся твердый раствор и увеличивает скорость его растворения в никеле. Однако в расплав теперь переходят преимущественно титан и углерод. Преимущественный переход в расплав легирующего металла, независимо от его растворимости в никеле, означает, что решающий вклад в дестабилизацию двойного карбида вносит энергия упругой деформации решетки.

Основные закономерности процессов растворения, фазо- и структурообразования в системе  $Ti_{1-n}Hf_nC / Ni$  не отличаются от таковых для системы  $Ti_{1-n}Zr_nC / Ni$ . И здесь решающим фактором, ответственным за дестабилизацию решетки двойного карбида в контакте с никелем, является большое различие в размерах атомов основного и легирующего металла:





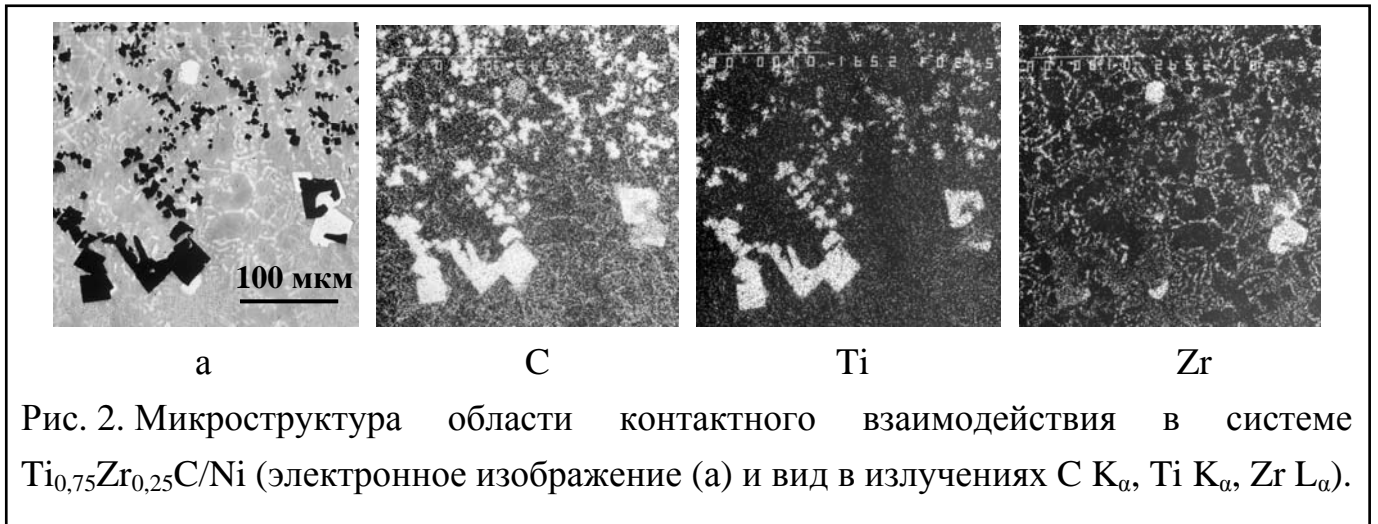
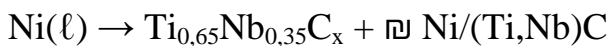
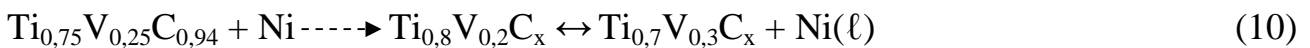


Рис. 2. Микроструктура области контактного взаимодействия в системе  $Ti_{0,75}Zr_{0,25}C/Ni$  (электронное изображение (а) и вид в излучениях  $C K_{\alpha}$ ,  $Ti K_{\alpha}$ ,  $Zr L_{\alpha}$ ).

Наблюдаемая очередность выделения фаз из расплава (сначала - на основе  $TiC$ , а затем - на основе  $Me^{IV}C$ ), хорошо согласуется с тем фактом, что температура кристаллизации эвтектики в системе  $TiC-Ni$  ( $1280^{\circ}C$ ) значительно выше, чем в системах  $ZrC-Ni$  ( $1160^{\circ}C$ ) и  $HfC-Ni$  ( $1180^{\circ}C$ ).

Дестабилизация карбида титана при легировании его переходными металлами **V группы** проявляется в виде фазового расслоения двойного карбида:



В отличие от систем  $Ti_{1-n}Me^{IV}_n C - Ni$ , при растворении карбидов  $Ti_{1-n}Me^V_n C$  в никеле преимущественный переход в расплав легирующих элементов не зависит от их концентрации в карбидной фазе. Это означает, что фактором, ответственным за эффект фазового расслоения карбидов  $Ti_{1-n}Me^V_n C$  и особенности их инконгруэнтного растворения, является межфазная активность металла V группы, снижающая поверхностное натяжение на границе с расплавом.

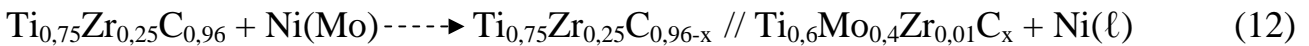
Процесс растворения в никеле карбида титана, легированного **молибденом** или **вольфрамом**, также является инконгруэнтным. Но, в отличие от систем  $Ti_{1-n}Me^{IV, V}_n C - Ni$ , в расплав здесь переходят только углерод и титан. Легирующие металлы практически не переходят в расплав, концентрируясь на границах растворяющихся карбидных зерен (эффект фазового расслоения максимальный среди всех изученных систем). В результате скорость растворения карбидов  $Ti_{1-n}Me^{VI}_n C$  в никеле снижается.

В общем случае эффективность влияния легирующих элементов на скорость растворения карбида титана в никеле коррелирует с соотношением атомных размеров титана и легирующего металла. Если  $R_{Me} > R_{Ti}$  ( $Me=Zr, Hf$ ), то интенсивность

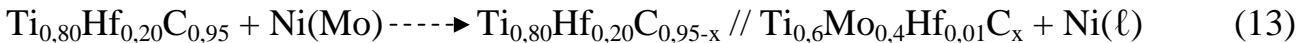
взаимодействия карбида титана с никелем возрастает, а если  $R_{Me} \leq R_{Ti}$  ( $Me=V, Nb, Mo, W$ ) - снижается. В первом случае определяющим фактором является увеличение энергии упругой деформации твердого раствора, а во втором – снижение межфазной энергии границы карбид-расплав.

Начальный этап взаимодействия двойного карбида  $Ti_{0,75}Zr_{0,25}C_{0,96}$  с расплавом **Ni-Mo**, как и в случае простого карбида  $TiC_{0,96}$ , характеризуется преимущественным растворением углерода. Скорость взаимодействия карбидной фазы с расплавом Ni-Mo заметно выше, чем с никелевым, поэтому металлические компоненты карбидной фазы не успевают перераспределяться в объеме зерна и переходят в жидкую фазу практически одновременно.

При достижении в расплаве предельного произведения активностей компонентов на зернах растворяющейся карбидной фазы начинает осаждаться карбид  $(Ti,Mo)C_x$ , практически не содержащий циркония. Последний (в форме интерметаллида  $Ni_5Zr$ ) в основном концентрируется в эвтектических выделениях при кристаллизации расплава:



В системе  $Ti_{0,80}Hf_{0,20}C_{0,95} / Ni-Mo$  процессы растворения, фазо- и структурообразования качественно подобны рассмотренным выше:



Прямым следствием индифферентности циркония и гафния к молибдену является независимость содержания последнего в K-фазе от концентрации легирующего элемента (рис. 3). Вероятными причинами такого поведения циркония и гафния в Ni-Mo-расплаве являются, как уже отмечалось, их большой атомный радиус и высокое сродство к никелю, проявляющееся в очень низких температурах кристаллизации карбидных эвтектик.

В отличие от систем  $Ti_{1-n}Me^{IV}_nC / Ni-Mo$ , взаимодействие в системах  $Ti_{1-n}Me^V_nC / Ni-Mo$  характеризуется взаимным растворением твердой и жидкой фаз. Поэтому усложняется механизм протекания фазообразующих процессов.

В системе  $Ti_{0,75}V_{0,25}C_{0,96} / Ni-Mo$  вследствие диффузии молибдена из расплава в карбид формируется твердый раствор  $(Ti, V, Mo)C_x$ . Он заметно обогащен титаном по сравнению с исходным составом (молибден преимущественно замещает ванадий). Тройной карбид  $(Ti, V, Mo)C_x$ , образующийся в расплаве по механизму

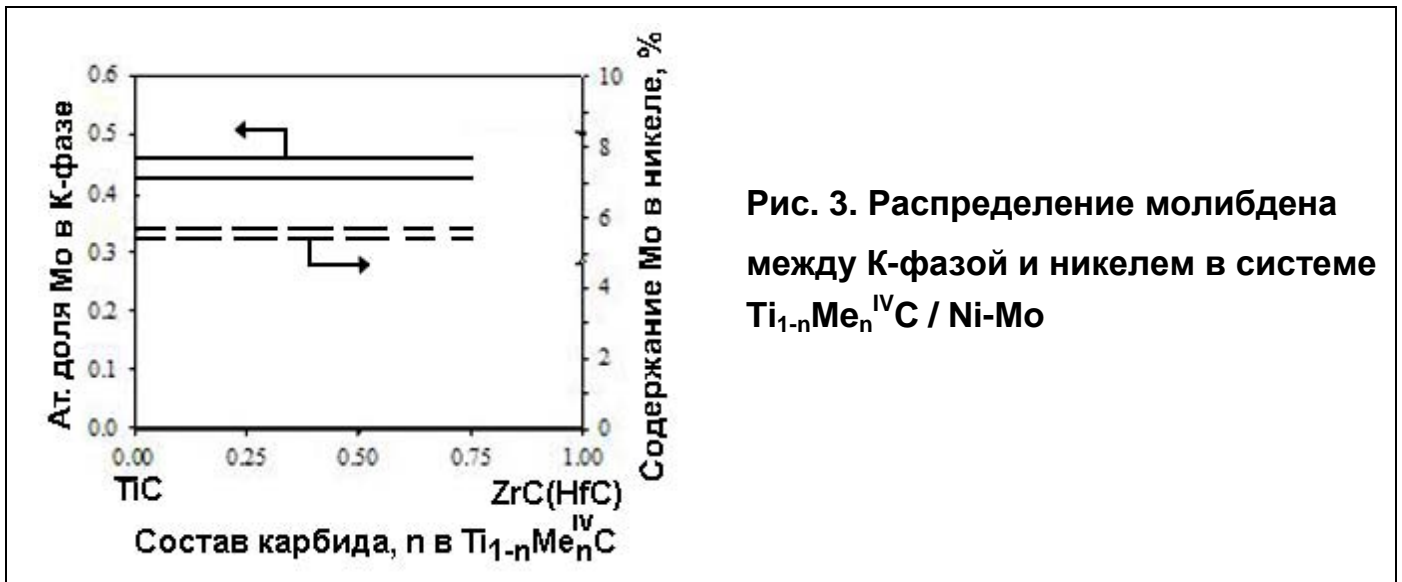


Рис. 3. Распределение молибдена между К-фазой и никелем в системе  $Ti_{1-n}Me_n^{IV}C / Ni-Mo$

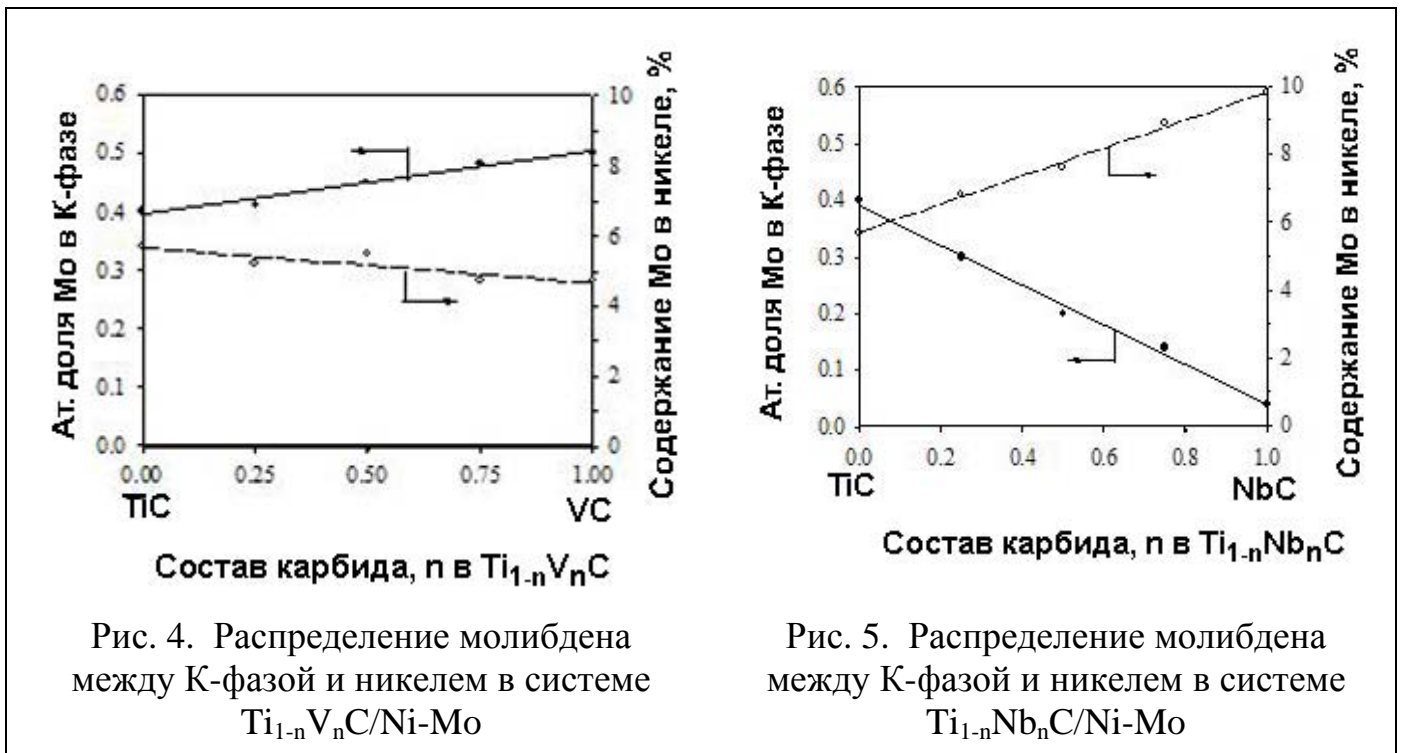


Рис. 4. Распределение молибдена между К-фазой и никелем в системе  $Ti_{1-n}V_nC / Ni-Mo$

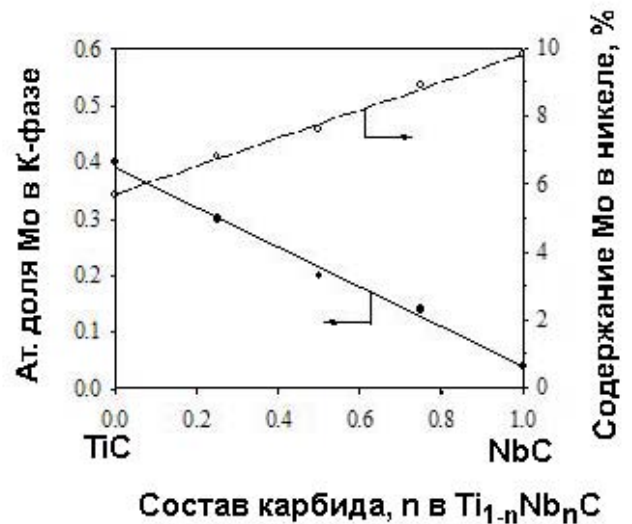
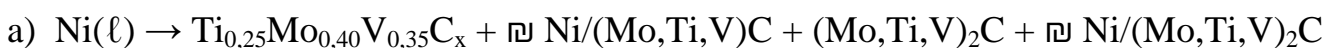
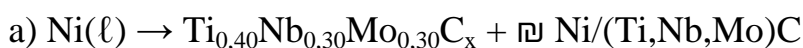


Рис. 5. Распределение молибдена между К-фазой и никелем в системе  $Ti_{1-n}Nb_nC / Ni-Mo$

растворения-выделения, обогащен соответственно ванадием. При охлаждении системы из расплава последовательно кристаллизуются кубическая  $(Ti, V, Mo)C_x$  и гексагональная  $(Mo, Ti, V)_2C$  фазы в окружении своих эвтектических выделений:



Механизм взаимодействия карбида  $Ti_{0,76}Nb_{0,24}C_{0,96}$  с Ni-Mo расплавом существенно отличается от рассмотренного выше:

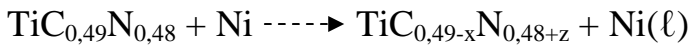
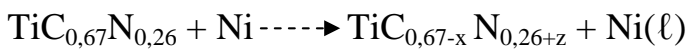


Во-первых, молибден, растворяясь в карбидной фазе, замещает титан и ниобий равновероятно. Во-вторых, если ванадий предпочитает кристаллизоваться совместно с молибденом, то ниобий предпочитает кристаллизоваться совместно с титаном. Поскольку эти различия проявляются тем сильнее, чем выше концентрация легирующего элемента в карбиде, решающая роль в рассматриваемых процессах размерного фактор становится очевидной.

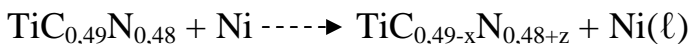
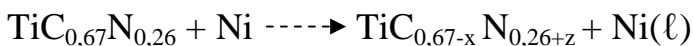
Прямым следствием указанных отличий является противоположный характер зависимостей содержания молибдена в К-фазе и металле от концентрации легирующего элемента (V или Nb) в исходном карбиде (рис. 4 и 5).

В **четвертой главе** рассмотрены результаты исследования влияния легирования неметаллической подрешетки карбида титана **азотом и кислородом**.

Впервые обнаружено, что концентрационная зависимость степени растворения  $TiC_xN_z$  в никеле, оцениваемая по концентрации перешедшего в расплав титана, меняет свой знак с увеличением температуры и/или продолжительности взаимодействия. На начальной стадии взаимодействия ( $1450^\circ C$ ; 0,5 час) наблюдается снижение скорости растворения с ростом  $z$  в  $TiC_xN_z$  (реакции 16-18). Этот эффект легко объяснить, если принять во внимание низкую (порядка  $10^{-3}\%$ ) растворимость азота в никеле:



В то же время на поздних стадиях взаимодействия, когда система приближается к насыщению расплава титаном и углеродом ( $1500^\circ C$ ; 2 час, реакции 19-21) характер рассматриваемой зависимости изменяется на противоположный (рис. 5). Рост содержания титана в никеле с увеличением коэффициента  $z$  в  $TiC_xN_z$  объясняется теперь снижением концентрации в расплаве углерода, т.к. эти величины связаны обратной зависимостью.



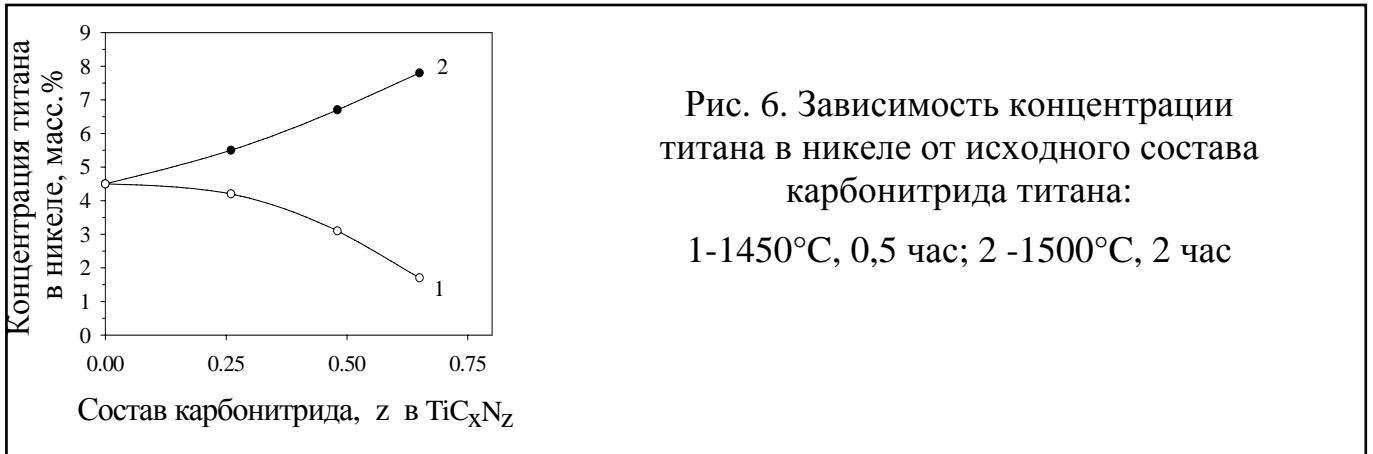


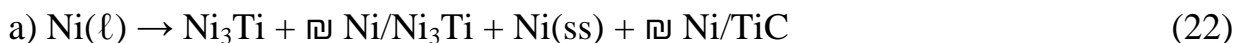
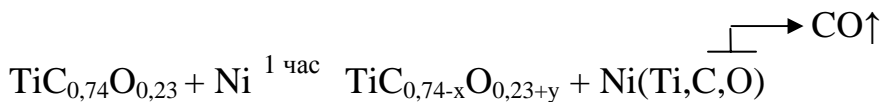
Рис. 6. Зависимость концентрации титана в никеле от исходного состава карбонитрида титана:

1-1450°C, 0,5 час; 2 -1500°C, 2 час



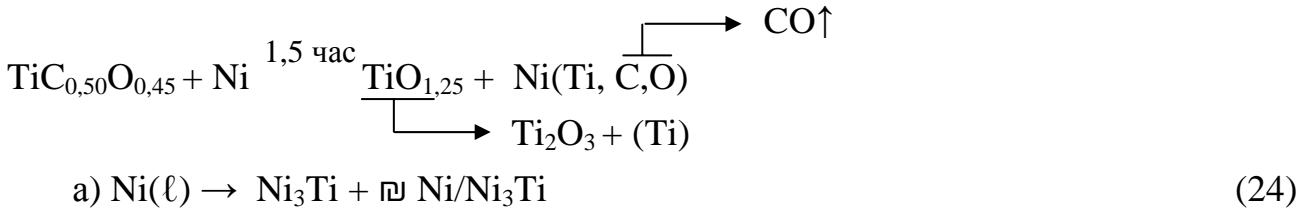
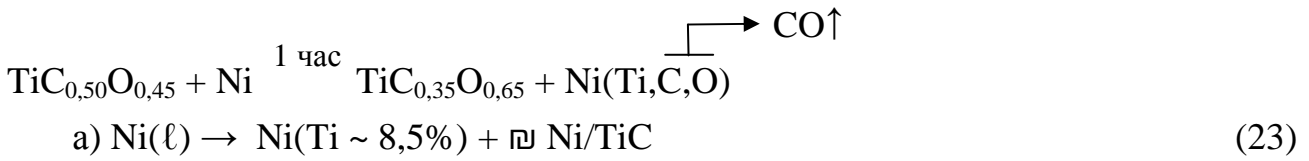
По данным ЛАММА азот практически отсутствует ( $\leq 0,1\%$ ) в первичных и эвтектических выделениях тугоплавкой фазы, что свидетельствует о его неучастии в процессах перекристаллизации. Рентгеноспектральные исследования выделений в области линии  $Ti K_{\beta 5}$  также подтверждают этот вывод.

При замене части углерода в карбиде титана на **кислород** ( $TiC_{0,74}O_{0,23}$ ) инконгруэнтный характер его растворения в никеле сохраняется (в расплав преимущественно переходит углерод). Однако механизм взаимодействия качественно изменяется, поскольку углерод и кислород, будучи достаточно хорошо растворимыми в никеле (2,5% и 0,5% при 1500°C, соответственно), химически несовместимы друг с другом. При переходе в расплав они взаимодействуют с образованием монооксида углерода и выводятся из системы в газовую фазу. Уменьшение содержания углерода в расплаве сопровождается ростом концентрации титана. В результате при затверждении расплава из него кристаллизуется в основном интерметаллид  $Ni_3Ti$  в окружении своих эвтектических выделений (реакция 22):



С ростом содержания кислорода в оксикарбиде титана ( $TiC_{0,50}O_{0,45}$ ) инконгруэнтный характер процесса растворения (преимущественный, по сравнению с кислородом и титаном, переход в расплав углерода) проявляется ярче. В результате растворяющаяся тугоплавкая фаза постепенно обогащается кислородом вплоть до состава, близкого к монооксиду титана (остаточное содержание углерода не более 1%). При достижении состава  $\sim TiO_{1,25}$  монооксид диспропорционирует на  $Ti_2O_3$  и металлический титан, что сопровождается превращением округлых зерен  $Ti_2O_3$  в

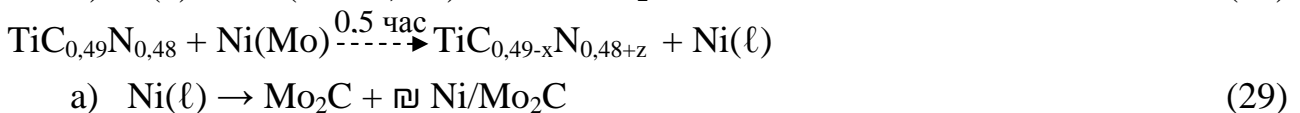
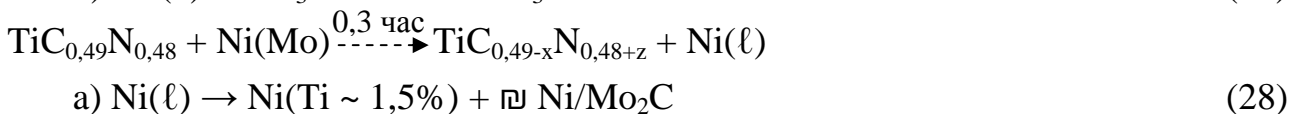
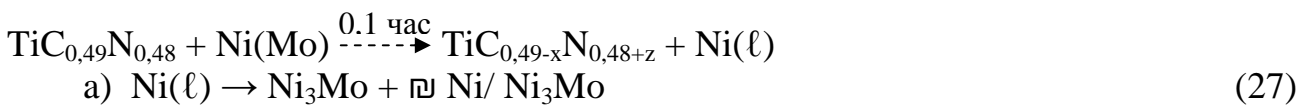
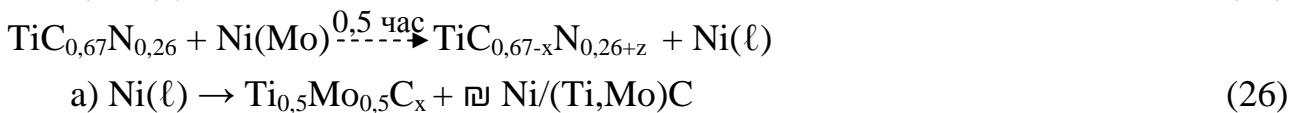
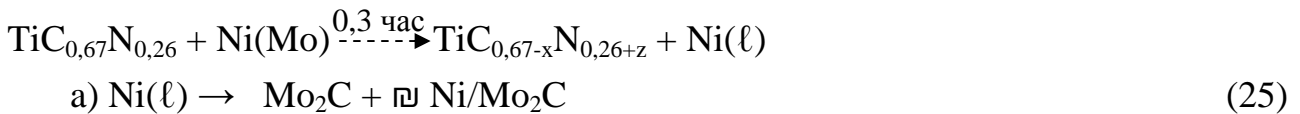
плоскогранные. При охлаждении системы из расплава кристаллизуются выделения интерметаллида  $\text{Ni}_3\text{Ti}$ .



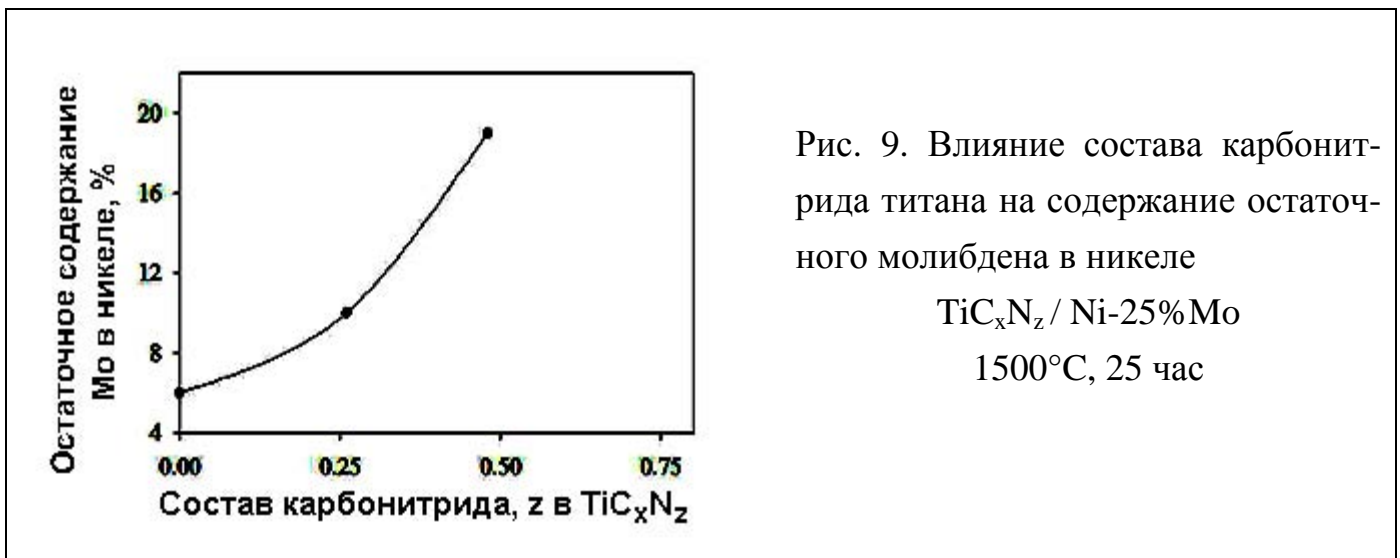
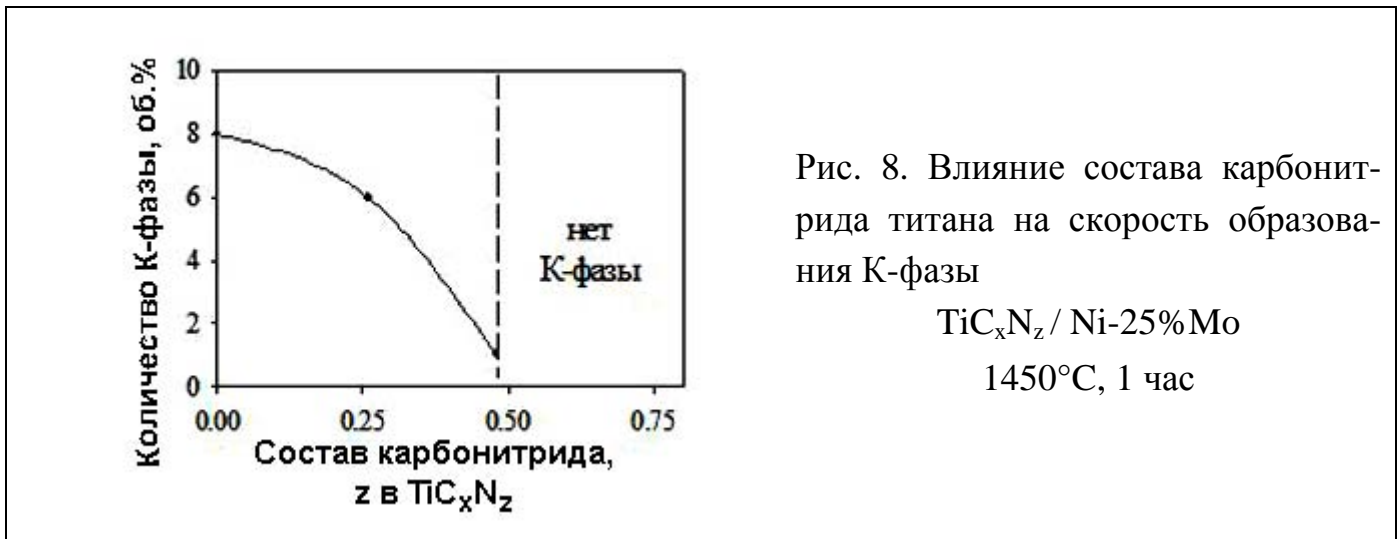
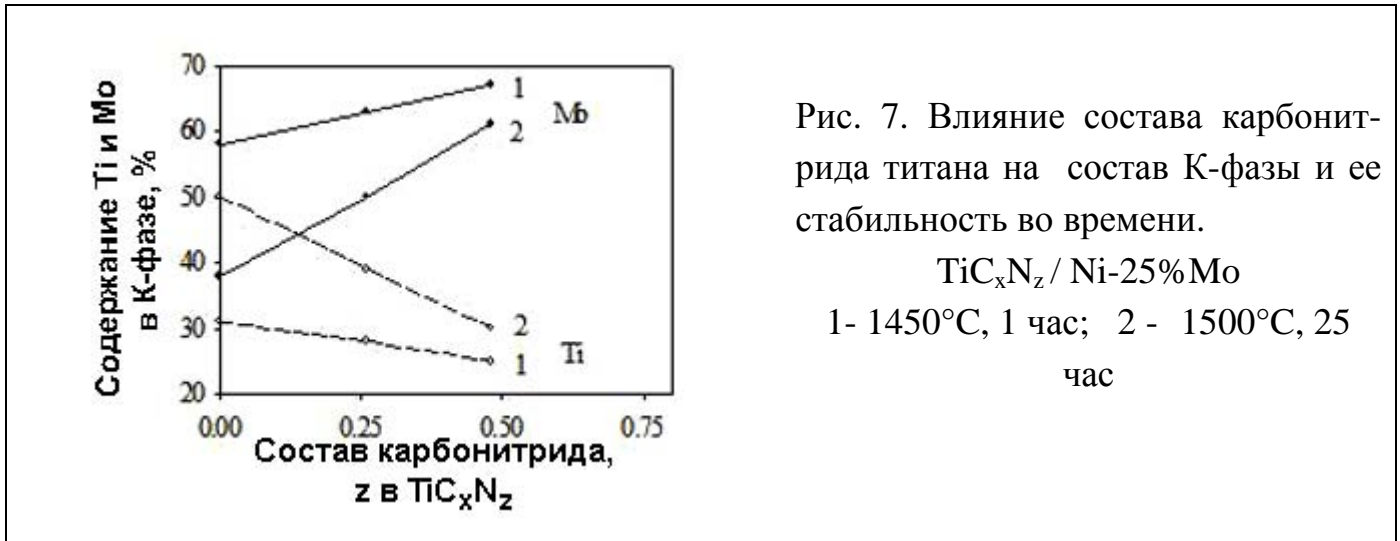
Механизм взаимодействия компонентов в системе  $\text{TiC}_x\text{N}_z/\text{Ni-Mo}$  фактически не отличается от такового в системе  $\text{TiC}_{0,96}/\text{Ni-Mo}$ . Однако кинетические отличия и вытекающие из них физико-химические следствия весьма существенны и заключаются в следующем:

1. С увеличением содержания азота в карбонитриде  $\text{TiC}_x\text{N}_z$  скорость его растворения в  $\text{Ni-Mo}$ -расплаве уменьшается, а степень инконгруэнтности процесса (преимущественный переход в расплав углерода по сравнению с титаном) растет. В наибольшей степени эти эффекты выражены для состава  $\text{TiC}_{0,5}\text{N}_{0,5}$  и концентрация молибдена в оболочке зерен (K-фаза) оказывается в этом случае максимальной (рис. 7).

2. Из-за низкого сродства молибдена к азоту процессы диффузионного выравнивания состава сердцевины зерен (фаза  $\text{TiC}_x\text{N}_z$ ) и их оболочки (K-фаза) подавляются, причем тем сильнее, чем больше азота в исходном карбонитриде и выше содержание молибдена в K-фаза (рис. 7). Как следствие, скорость образования K-фазы в системе резко падает (рис. 8), а количество остаточного молибдена в никеле растет (рис 9).

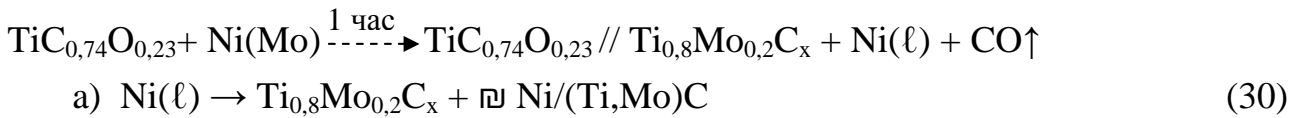


Сравнительный анализ реакционных схем показывает, что в ряду  $TiC-TiC_{0,7}N_{0,3}-TiC_{0,5}N_{0,5}$  скорость растворения ГФВ в Ni-Mo-расплаве монотонно снижается. Соответственно изменяется и состав промежуточных продуктов взаимодействия.

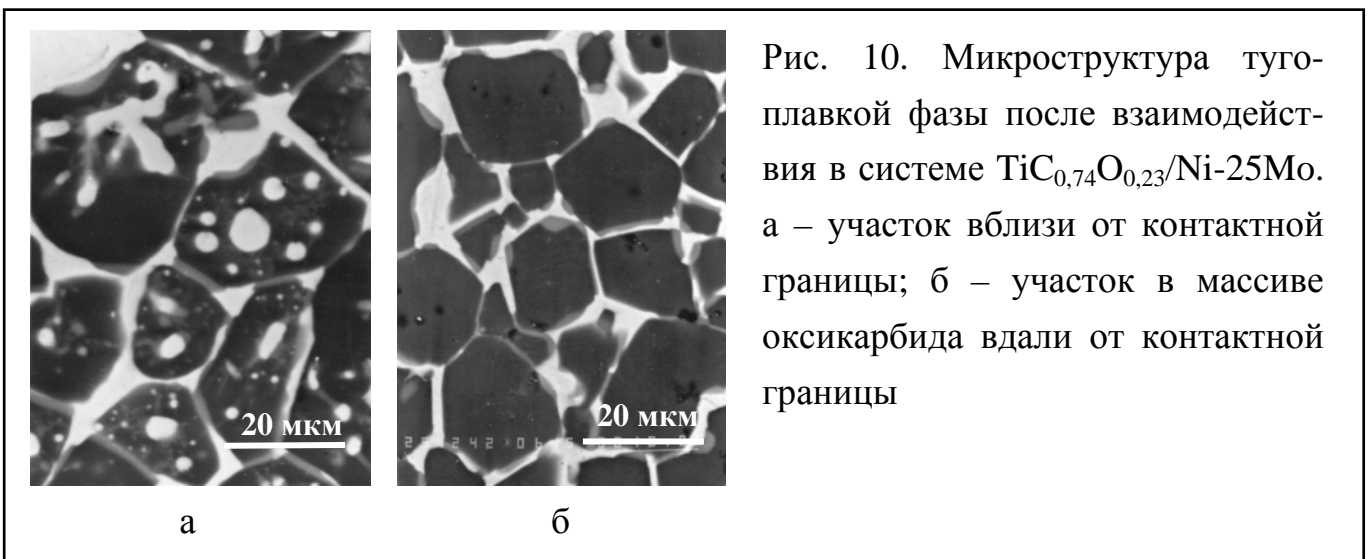


В системе  $\text{TiC}_{0,5}\text{N}_{0,5}$  / **Ni-25Mo** первичные выделения К-фазы появляются лишь при выдержке 1 час, при этом периферийные области зерен обогащаются азотом вплоть до  $\text{TiN}$  и под влиянием растущих напряжений отслаиваются.

В системе  $\text{TiC}_x\text{O}_y$  / **Ni-25%Mo** начальная скорость растворения оксикарбида  $\text{TiC}_{0,74}\text{O}_{0,23}$  в Ni-Mo-расплаве существенно выше, чем аналогичного карбонитрида  $\text{TiC}_{0,7}\text{N}_{0,3}$  (следствие более высокой растворимости кислорода по сравнению с азотом). Поэтому процесс диффузионного перераспределения кислорода в нем (с соответствующим изменением состава) не успевает реализоваться. Кислород в основном переходит в расплав и, взаимодействуя с растворенным углеродом, выделяется в газовую фазу в виде монооксида углерода (реакция 30; рис. 10 а).



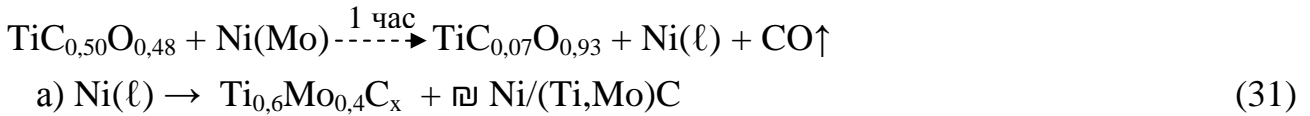
Обеднение расплава по углероду и кислороду сопровождается обогащением его титаном (до ~10%). Прямым следствием этого процесса является высокое соотношение Ti/Mo в первичных выделениях К-фазы. После насыщения расплава титаном процесс растворения замедляется, что видно по изменению микроструктуры зерен в глубине пропитанной части оксикарбидного массива (рис. 10 б):



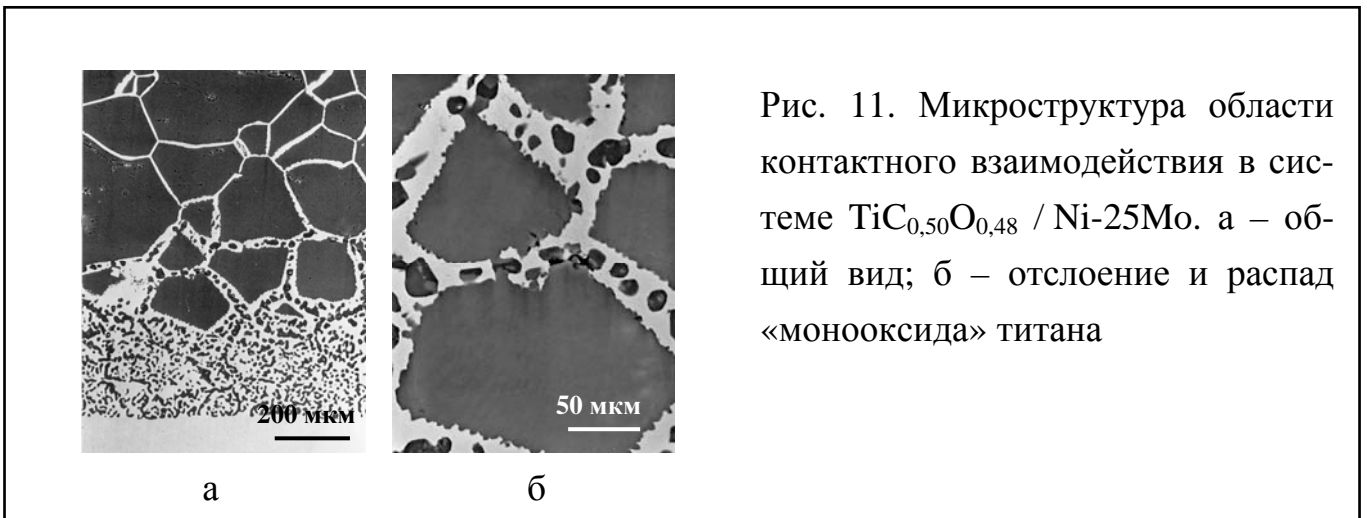
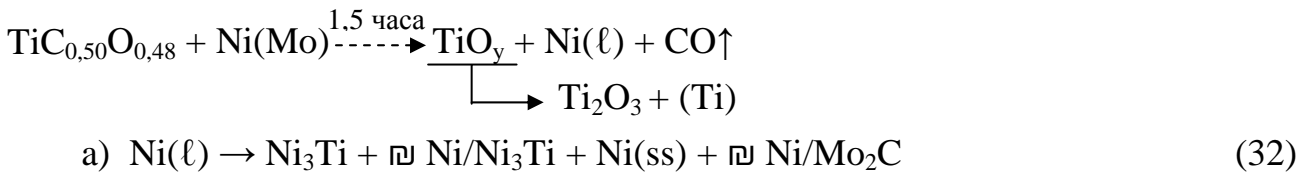
С ростом содержания кислорода в оксикариде ( $\text{TiC}_{0,50}\text{O}_{0,48}$ ) начальная скорость его взаимодействия с Ni-Mo-расплавом снижается, и фактором, определяющим фазовый состав системы, становится повышенная степень инконгруэнтности растворения. Преимущественный переход в расплав углерода приводит к обогащению периферии оксикарбидных зерен кислородом. Низкое содержание кислорода в расплаве способствует, в свою очередь, сохранению растворенного в нем углерода (повышению его эффективной концентрации). Как следствие, содержание титана в расплаве



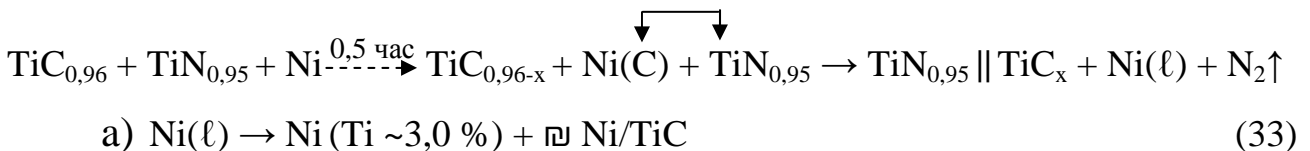
остается невысоким ( $\leq 7\%$ ), что предопределяет повышенное содержание молибдена в образующейся К-фазе:



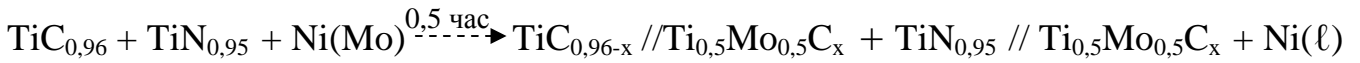
Со временем обезуглероживание периферийных областей  $\text{TiC}_x\text{O}_y$ -зерен вызывает их отслоение. Образовавшийся монооксид по мере растворения диспропорционирует на  $\text{Ti}_2\text{O}_3$  и титан (рис. 11). Значительное (до  $\sim 14\%$ ) повышение концентрации титана в расплаве и снижение концентрации углерода приводит к тому, что при его охлаждении формируются только фазы на основе  $\text{Ni}_3\text{Ti}$  и  $\text{Mo}_2\text{C}$ :



Изучение реакций, протекающих при одновременном взаимодействии карбида и нитрида титана с расплавами, показало, что в системах с пространственно разделенными нитридными и карбидными фазами титана взаимодействие определяется активностью углерода:

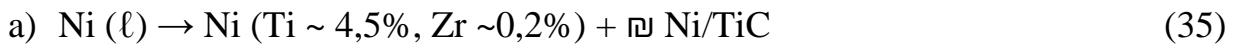
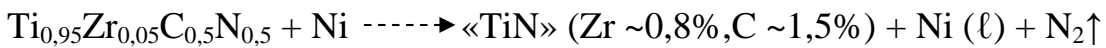


В присутствии молибдена из-за сильного снижения активности углерода реакция  $[\text{C}] + \text{TiN}_{0,95} \rightarrow \text{TiC}_x + \text{N}_2\uparrow$  уже не протекает. К-фаза, формирующаяся в расплаве в изотермических условиях, осаждается теперь как на зернах  $\text{TiC}_{0,96}$ , так и на зернах нитридной фазы:

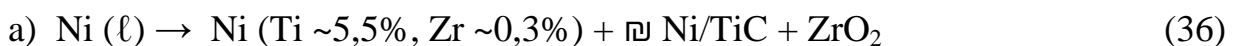
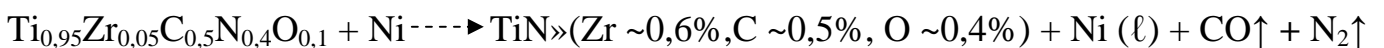


В пятой главе рассмотрено влияние одновременного легирования карбида титана по подрешеткам металла и неметалла на взаимодействие с расплавами на основе никеля.

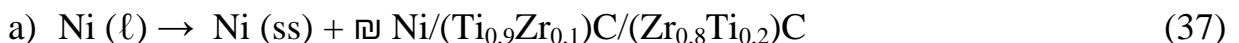
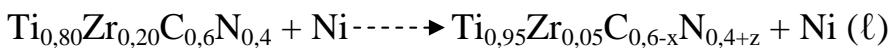
При легировании карбонитрида титана  $\text{TiC}_{0,5}\text{N}_{0,5}$  малыми добавками циркония одновременно возрастает как скорость его растворения в никеле, так и степень инконгруэнтности процесса – в расплав переходят в основном углерод и цирконий. В результате периферия зерен обогащается азотом и титаном. Под влиянием растущих напряжений «нитридная» оболочка зерен отслаивается. При дальнейшем растворении таких отслоений выделяется азот, о чем свидетельствует появление пор на их границе с расплавом:



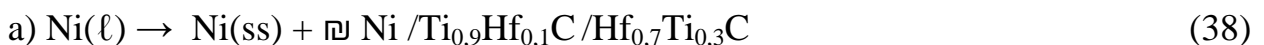
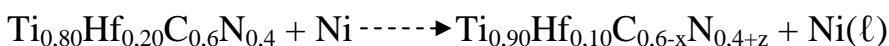
Замещение части азота в  $\text{Ti}_{0,95}\text{Zr}_{0,05}\text{C}_{0,5}\text{N}_{0,5}$  – фазе на кислород еще больше снижает ее стабильность в контакте с никелем. В результате увеличивается как скорость ее растворения в никеле, так и степень инконгруэнтности процесса. Соответственно снижается содержание циркония, углерода и кислорода в отслоениях нитридной фазы (ср. реакции 32 и 33). При переходе в расплав кислород активно взаимодействует с растворенными нем углеродом и цирконием с образованием соответственно CO и  $\text{ZrO}_2$ :



При большом содержании циркония в карбонитриде ( $\text{Ti}_{0,80}\text{Zr}_{0,20}\text{C}_{0,6}\text{N}_{0,4}$ ) механизм его взаимодействия с никелем становится подобным наблюдаемому в системе  $\text{Ti}_{0,75}\text{Zr}_{0,25}\text{C} / \text{Ni}$ . Азот практически не принимает участия в фазообразовании. Его роль сводится к замедлению процесса растворения ТФВ и увеличению степени его инконгруэнтности:

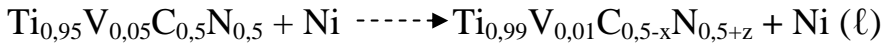


Влияние гафния на процессы растворения, фазо- и структурообразования в системе  $\text{Ti}_{1-n}\text{Hf}_n\text{C}_x\text{N}_z / \text{Ni}$  аналогично влиянию циркония:



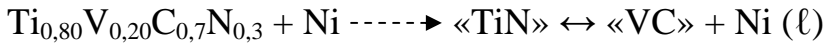
Введение малых добавок ванадия в состав карбонитрида  $\text{TiC}_{0,5}\text{N}_{0,5}$  также повышает как скорость его растворения в никеле, так и степень инконгруэнтности про-

цесса. Следствием преимущественного перехода в расплав ванадия является повышенное его содержание в металлической матрице и в карбидной эвтектике:

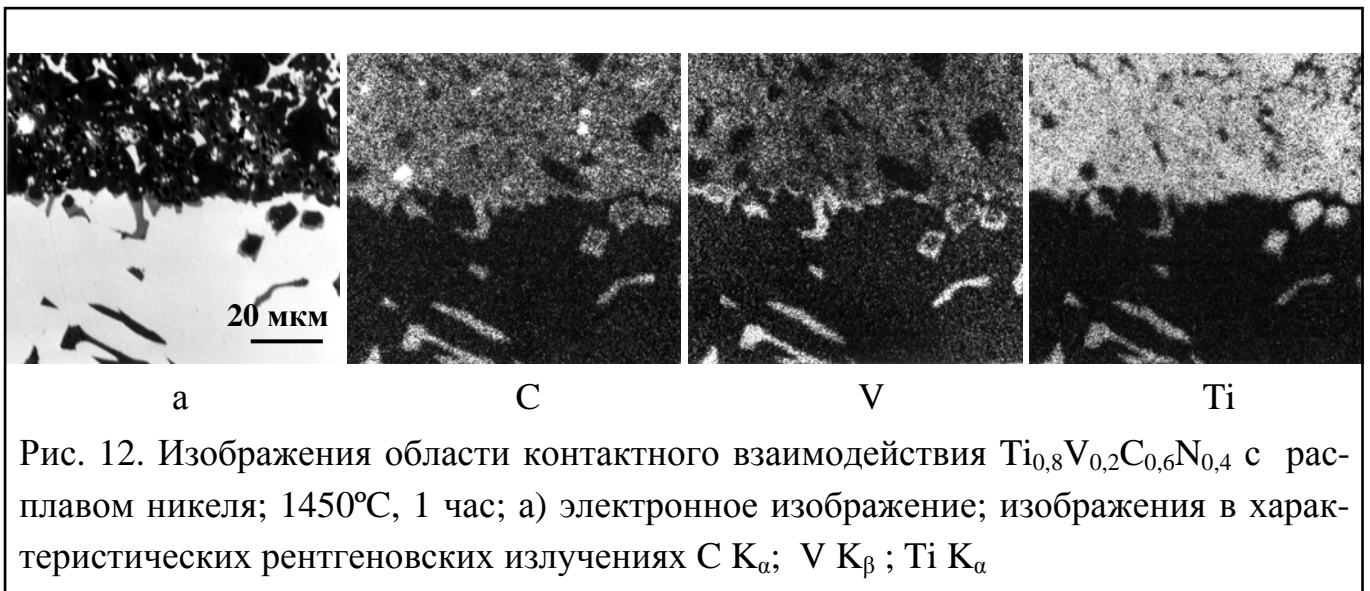
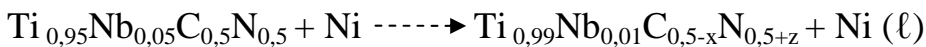


Механизм взаимодействия в рассматриваемой системе претерпевает качественное изменение при использовании состава  $\text{Ti}_{0,8}\text{V}_{0,2}\text{C}_{0,6}\text{N}_{0,4}$ .

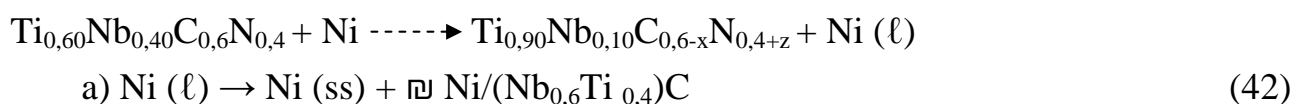
Общая скорость растворения карбонитрида такого состава, оцениваемая по концентрации переходящих в расплав титана и ванадия, теперь резко падает, несмотря на сильное дестабилизирующее влияние ванадия. Это приводит к тому, что скорость диффузионного перераспределения элементов между периферией и объемом зерна становится выше скорости их перехода в расплав. Инверсия скоростей массопереноса результируется, в свою очередь, в расслоении зерен исходного карбонитрида на две фазы - на основе нитрида титана и на основе карбида ванадия (реакция 40, рис. 12):



Малые добавки **ниобия**, как и малые добавки ванадия, также повышают скорость растворения карбонитрида в никеле и степень инконгруэнтности процесса:

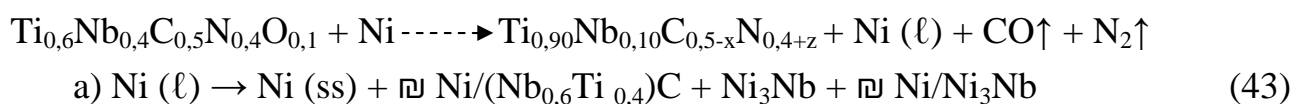


С другой стороны, в отличие от ванадийсодержащей системы, при высоком содержании ниобия в карбонитриде не наблюдается фазового расслоения зерен (реакция 42).

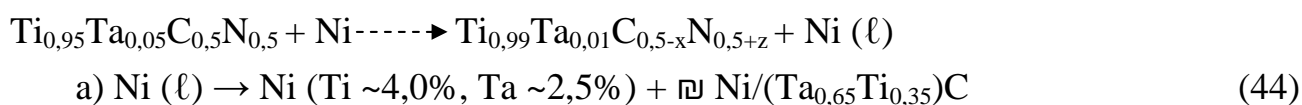


Вероятные причины этого – меньшая, по сравнению с ванадием, диффузионная подвижность атомов ниобия в твердой фазе и меньшая межфазная активность ниобия. Оба эти фактора не способствуют обогащению ниобием периферийных областей зерен. Как следствие, скорость перехода элементов в расплав остается более высокой, чем скорость их внутризеренного перераспределения.

Малые добавки кислорода в карбонитрид ( $\text{Ti}_{0,6}\text{Nb}_{0,4}\text{C}_{0,5}\text{N}_{0,4}\text{O}_{0,1}$ ) слабо влияют на кинетические характеристики процесса растворения. Однако в продуктах взаимодействия появляются первичные и эвтектические выделения интерметаллида  $\text{Ni}_3\text{Nb}$ . Этот факт свидетельствует о существенном обезуглероживании системы в результате протекания в расплаве реакции  $[\text{C}] + [\text{O}] = \text{CO}\uparrow$ :

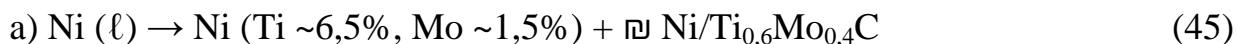
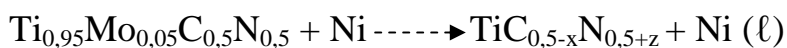


Легирование карбонитрида  $\text{TiC}_{0,5}\text{N}_{0,5}$  малыми добавками **тантала** также дестабилизирует его, повышая как скорость растворения, так и степень инконгруэнтности процесса. В этом отношении его влияние аналогично влиянию ванадия и ниобия:



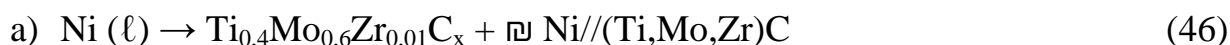
Сравнительный анализ полученных результатов позволяет выявить следующую закономерность: в ряду добавок V-Nb-Ta скорость растворения карбонитрида снижается, степень инконгруэнтности процесса растет, а количество легирующего элемента в составе карбидной эвтектики увеличивается (ср. реакции 39, 41 и 44). При этом, чем выше температура кристаллизации эвтектики в системе Ni/Me<sup>V</sup>C по сравнению с Ni/TiC (1280°C), тем больше легирующего металла входит в состав двойного карбида и меньше его остается в металлической матрице.

Влияние небольших добавок **молибдена** и **вольфрама** на стабильность карбонитрида  $\text{TiC}_{0,5}\text{N}_{0,5}$  принципиально не отличается от влияния добавок металлов V группы. Как и последние, они одновременно, но сильнее, повышают как скорость растворения карбонитрида в никеле, так и степень инконгруэнтности процесса (атомное содержание молибдена и вольфрама в исходной фазе снижается на порядок). Основная причина такого поведения - очень низкое сродство этих элементов к азоту, препятствующее, несмотря на высокую межфазную активность, обогащению ими границ зерен. Сказанное иллюстрируется ниже на примере практически важной системы  $\text{Ti}_{0,95}\text{Mo}_{0,05}\text{C}_{0,5}\text{N}_{0,5} / \text{Ni}$ :



Подробное исследование механизма контактного взаимодействия компонентов в системе  $\text{Ti}_{1-n}\text{Zr}_n\text{C}_x\text{N}_z / \text{Ni-Mo}$  позволило выяснить роль циркония в процессе фазо- и структурообразования композита. Основные результаты проведенного исследования сводятся к следующему:

1. Скорость растворения  $\text{Ti}_{0,95}\text{Zr}_{0,05}\text{C}_{0,5}\text{N}_{0,5}$  в расплаве Ni-25%Mo, а также степень инконгруэнтности этого процесса существенно выше, чем в чистом никеле (ср. реакции 35 и 46).



В результате ускоренного перехода в расплав углерода и циркония периферия зерен ТФВ обогащается титаном и азотом. Из-за вызываемых этим процессом механических напряжений «нитридная» оболочка зерен отслаивается. Это хорошо видно на фотографиях микроструктур и РСМА - изображениях элементов в зернах растворяющейся  $\text{Ti}_{0,95}\text{Zr}_{0,05}\text{C}_{0,5}\text{N}_{0,5}$ -фазы (рис 13).

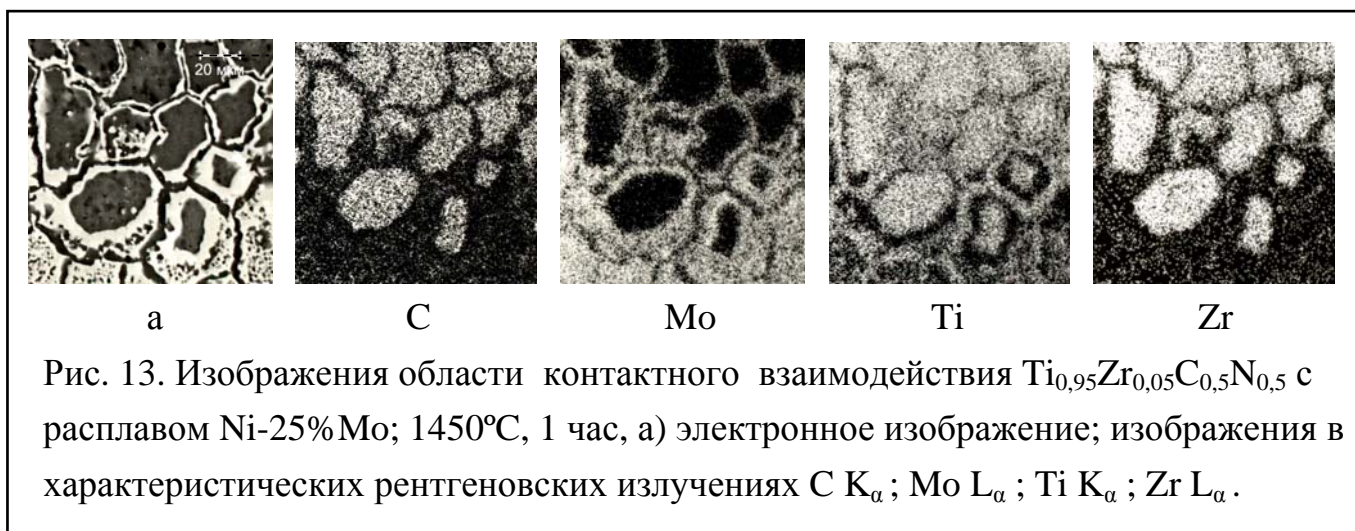
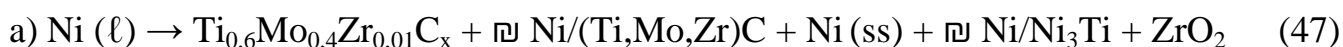


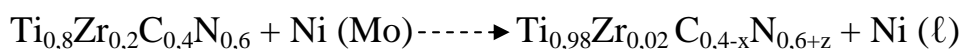
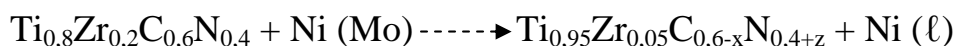
Рис. 13. Изображения области контактного взаимодействия  $\text{Ti}_{0,95}\text{Zr}_{0,05}\text{C}_{0,5}\text{N}_{0,5}$  с расплавом Ni-25%Mo; 1450°C, 1 час, а) электронное изображение; изображения в характеристических рентгеновских излучениях C  $K_\alpha$ ; Mo  $L_\alpha$ ; Ti  $K_\alpha$ ; Zr  $L_\alpha$ .

2. Роль примесного кислорода в  $\text{Ti}_{1-n}\text{Zr}_n\text{C}_x\text{N}_z$  - фазе проявляется значительно сильнее при растворении в Ni-Mo-расплаве, чем в чистом никеле (ср. реакции 36 и 47). Более глубокое обезуглероживание системы в этом случае приводит не только к снижению содержания молибдена в образующейся К-фазе, но и к появлению в продуктах взаимодействия интерметаллида  $\text{Ni}_3\text{Ti}$  (помимо  $\text{ZrO}_2$ ):



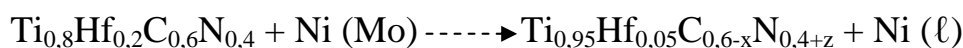
3. При достаточно большом содержании циркония в  $\text{Ti}_{1-n}\text{Zr}_n\text{C}_x\text{N}_z$ -фазе ( $n \geq 0,1$ ) механизм ее взаимодействия с Ni-Mo-расплавом становится чувствительным даже к небольшим отклонениям отношения C/N от единицы. При C/N = 6/4 в составе эвтек-

тики появляется фаза  $\text{Mo}_2\text{C}$ , а при  $\text{C/N} = 4/6$  – интерметаллид  $\text{Ni}_5\text{Zr}$ . Существенно изменяется при этом и содержание молибдена в первичных выделениях К-фазы:



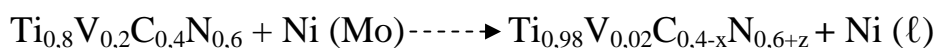
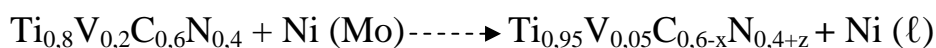
4. Цирконий практически не входит в состав К-фазы и концентрируется в основном либо в твердом растворе на основе никеля, либо в составе эвтектики  $\text{Ni/Ni}_5\text{Zr}$ . Что касается азота, то он, как и в других аналогичных системах, не принимает активного участия в процессах фазообразования из-за низкой растворимости в расплавах на основе никеля. Повышенная чувствительность системы  $\text{Ti}_{1-n}\text{Zr}_n\text{C}_x\text{N}_z / \text{Ni-25\%Mo}$  к примесному кислороду, а также к небольшим отклонениям соотношения  $\text{C/N}$  в карбонитриде от оптимального, диктует необходимость строгого соблюдения технологического регламента при получении сплавов на ее основе.

Влияние **гафния** на процессы растворения, фазо- и структурообразования в системе  $\text{Ti}_{1-n}\text{Me}_n\text{C}_x\text{N}_z / \text{Ni-Mo}$  практически не отличается от влияния циркония:



Легирующие **металлы V группы**, в отличие от металлов IV группы, активно участвуют в формировании состава К-фазы. Последняя является фактической основой современных БВТС (ее объемное содержание в спеченном БВТС в несколько раз выше, чем исходной ТФВ). Поэтому основное внимание в данном разделе работы было сосредоточено на исследовании корреляционных зависимостей состава образующейся К-фазы от состава исходного карбонитрида и выявлении соответствующих причинно-следственных связей.

Результаты изучения механизма контактного взаимодействия в системе  $\text{Ti}_{1-n}\text{V}_n\text{C}_x\text{N}_z / \text{Ni-25\%Mo}$  представлены ниже:



Анализ приведенных результатов позволяет сделать следующие выводы:

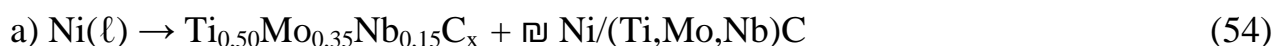
- скорость инконгруэнтного растворения карбонитрида  $\text{Ti}_{1-n}\text{V}_n\text{C}_x\text{N}_z$  в  $\text{Ni-Mo}$ -расплаве значительно выше, чем в чистом никеле. Как следствие, процессы диффузион-

ного перераспределения компонентов в пределах зерна либо не протекают вообще (ср. реакции 39 и 51), либо реализуются в значительно меньшей степени (ср. реакции 40 и 52).

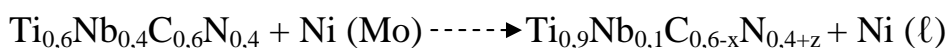
- присутствие молибдена в системе оказывает определяющее влияние на состав образующегося карбида  $Mo_{1-m-n}Ti_mV_nC_x$  (K-фазы). Об этом свидетельствует тот факт, что атомная доля молибдена в K-фазе является максимально возможной в данной системе и, в пределах исследованных составов, не зависит от соотношения V/Ti в исходном карбонитриде.

- содержание ванадия в K-фазе обратно пропорционально содержанию титана, т.е. ванадий и титан конкурируют между собой за место в составе K-фазы. Чем больше ванадия в исходном карбонитриде, тем его больше и в K-фазе. Это означает, что ванадию энергетически выгодней находиться в решетке K-фазы совместно с молибденом, чем с титаном. Вероятнее всего, фактором, способствующим высокой взаимной толерантности пары V-Mo в составе тройного карбида, является фактическое равенство их атомных размеров.

Малые добавки **ниобия** также дестабилизируют решетку карбонитрида  $TiC_{0,5}N_{0,5}$ , как и добавки ванадия, что проявляется в резком повышении скорости и степени инконгруэнтности растворения карбонитрида в Ni-Mo-расплаве:



Однако в отличие от ванадийсодержащей системы ниобий при вхождении в состав K-фазы предпочитает иметь в качестве партнера преимущественно титан, а не молибден. Этот эффект заметен уже при малых добавках ниобия (реакция 54), но более ярко выражен при большом его содержании:



Сравнение с реакциями 51-53 показывает, что в рассматриваемой системе важную роль в проявлении эффекта взаимного предпочтения играют как близость размеров атомов ниобия и титана, так и значительная (80°C) разница в температурах кристаллизации эвтектик Ni/NbC и Ni/Mo<sub>2</sub>C.

Эффект взаимного предпочтения металлов при кристаллизации K-фазы в максимальной степени проявляется в системе **Ti<sub>0,95</sub>Ta<sub>0,05</sub>C<sub>0,5</sub>N<sub>0,5</sub> / Ni-25%Mo**. Первичные выделения Ta-содержащей карбидной фазы в этом случае вообще не содержат в своем составе молибдена, который по мере охлаждения системы формирует собственную карбидную фазу с титаном (содержание Ta в ней не превышает 0,01 ат.%):



Сравнение с аналогичной ниобийсодержащей системой (влияние размерного фактора в обеих системах примерно одинаково) дает основание считать, что фактором, определяющим эффект раздельной кристаллизации карбидных фаз на основе тантала и молибдена, является очень большое различие в температурах кристаллизации эвтектик Ni/TaC и Ni/Mo<sub>2</sub>C (соответственно 1360°C и 1260°C).

Рассмотренные выше закономерности были использованы для разработки кермета марки С0Т30, значительно превосходящего по эксплуатационным характеристикам твердые сплавы ТВ4, КНТ16 и ЛЦК20.

## **ВЫВОДЫ**

Обобщение полученных в работе результатов позволяет сделать следующие основные выводы:

1. Впервые систематически исследовано влияние легирования карбида титана по подрешетке металла (Zr, Hf, V, Nb, Mo, W) на относительную скорость растворения и механизм взаимодействия с расплавами на основе никеля. Установлено, что легирование карбида титана металлами IV группы увеличивает скорость его растворения в никеле, а металлами V-VI групп – уменьшает. В первом случае эффект обусловлен значительным различием размеров атомов титана и легирующего элемента (ростом энергии упругой деформации), а во втором – высокой межфазной активностью легирующих элементов (снижением энергии межфазных границ).
2. Изучено влияние легирования карбида титана азотом и кислородом на кинетику и механизм взаимодействия с расплавами на основе никеля. Установлено, что в обоих случаях степень инконгруэнтности процесса растворения увеличивается. Однако при легировании азотом скорость растворения карбида титана снижается (из-за низкой растворимости азота в расплавах на основе никеля), а кислородом – растет (из-за химической несовместимости углерода и кислорода в расплаве).
3. Выявлены закономерности процессов растворения, фазо- и структурообразования в исследованных системах. Установлено, что элементы IV группы (Zr, Hf) практически не входят в состав образующегося на зернах исходной фазы титан-молибденового карбида. Элементы V и VI групп (V, Nb, W) активно участвуют в процессе формирования многослойной структуры зерен. Предложено объяснение причин этих отличий.
4. Впервые выяснена и химически обоснована роль каждого легирующего элемента в процессах формирования состава, структуры и свойств исследованных композиций. Установлено, что металлы IV группы концентрируются главным образом в ме-



таллической составляющей композиции, металлы V и VI групп – в ее тугоплавких фазах, азот практически не участвует в процессах фазообразования.

5. Установленные закономерности использованы при разработке и внедрении в производство безвольфрамового твердого сплава марки СОТ30.

***Основные результаты диссертации опубликованы в следующих работах:***

1. Жилиев В.А., Патраков Е.И. Локальное рентгеноспектральное определение состава карбонитридных фаз титана, перекристаллизованных через никелевый расплав // Расш. тезисы докл. Восьмой Всесоюзн. конф. по локальным рентгеноспектральным исследованиям и их применению (Черноголовка, 1982). - 1982. - Кн. 1. - С. 185-186.
2. Zhilayev V.A., Patrakov E.I., Shveikin G.P. Current status and potential for development of W-free hard alloys // Proc. 2nd Int. Conf. on Sci. Hard Materials. - Bristol, Boston: A.Hilger Ltd., 1986. - P. 1063-1073.
3. Жилиев В.А., Патраков Е.И., Швейкин Г.П. Взаимодействие карбида титана с Ni-Mo-расплавом в условиях пропитки // Тез. науч. сообщ. VI Всес. конф. по строению и свойствам металлических и шлаковых расплавов. Свердловск, УНЦ АН СССР, 1986. - Ч.2. - С. 371-372.
4. Жилиев В.А., Патраков Е.И. Межфазное взаимодействие на границе оксикарибид титана - расплав на основе никеля // Там же. - С. 373-375.
5. Жилиев В.А., Патраков Е.И. Влияние легирования карбонитрида титана на взаимодействие с расплавами на основе никеля // Тезисы докл. IX Всес. совещ. по кинетике и механизму химич. реакций в твердом теле (Алма-Ата, 1986). - Черноголовка, т. 1. - С. 54-55.
6. Жилиев В.А., Патраков Е.И. Влияние легирования карбида титана на особенности контактного взаимодействия с Ni- и NiMo-расплавами // Адгезия и контактное взаимодействие расплавов: Сб. науч. трудов. Киев: Наук. думка, 1988. - С. 143-152.
7. Жилиев В.А., Патраков Е.И. Влияние способа получения сплава TiC-Ni-Mo на особенности формирования его состава и микроструктуры // Порошковая металлургия. – 1989. – N8. – С. 47-53.
8. Zhilyaev V.A. and Patrakov E.I. Influence of the method of production of TiC-Ni-Mo alloy on the features of formation of its composition and microstructure. // Powder Metallurgy and Metal Ceramics (Springer, New York). – 1989. – V.28, N8. – P. 626-632.
9. Жилиев В.А., Патраков Е.И., Пельц А.Д. Контактное взаимодействие легированных карбонитридов титана с расплавами на основе никеля // Структура и свойства металлических и шлаковых расплавов. Науч. сообщения VII Всес. конф. Челябинск, ЧПИ. - 1990. - Т.3, ч.3. - С. 232-235.

10. Жилиев В.А., Патраков Е.И., Пельц А.Д., Бурлакова Т.А., Денисов Ю.П., Швейкин Г.П. Создание, разработка промышленной технологии и внедрение в производство нового безвольфрамового твердого сплава марки СОТ 30 // Тез. докл. Московской международной конф. по композитам. Москва, 1991. Ч.2. - С. 75-76.
11. Жилиев В.А., Патраков Е.И., Швейкин Г.П., Аскарова Л.Х., Волкова Л.П., Пельц А.Д. Спеченный твердый сплав на основе оксикарбонитрида титана // А.с.1702711. Опубл. в БИН N 48, 1991 г.
12. Жилиев В.А., Патраков Е.И., Пельц А.Д. Исследование контактного взаимодействия и пропитки в системе сложнолегированный карбид титана - расплав на основе никеля // XI Всес. конф. «Поверхностные явления в расплавах и технологиях новых материалов». Тез. докл.: Киев, 1991 г. - С. 96-97.
13. Жилиев В.А., Патраков Е.И., Пельц А.Д. Закономерности процессов растворения, фазо- и структурообразования в системе сложнолегированный карбид титана - расплав на основе никеля // Тез. докл. XI Сопещения по кинетике и механизму химических реакций в твердом теле. Минск, 1992. - С. 75.
14. Жилиев В.А., Патраков Е.И. Механизм жидкофазного взаимодействия двойных карбидов (Ti,Me)C с никелем // Конструкции из композиционных материалов. - 2006. - №4. - С.199-201.
15. Жилиев В.А., Патраков Е.И. Особенности взаимодействия двойных карбидов (Ti,Me)C с Ni-Mo- расплавом // Конструкции из композиционных материалов. - 2006. - №4. - С.196-199.
16. Жилиев В.А., Патраков Е.И. Закономерности реакций сложнолегированных карбонитридов титана с Ni-Mo-расплавами // VI семинар СО РАН – УрО РАН «Термодинамика и материаловедение» (Екатеринбург, 17-19 окт. 2006 г.). Тез. докл. – с. 42.
17. Жилиев В.А., Патраков Е.И. Роль углерода, азота и кислорода в безвольфрамовых твердых сплавах// VI семинар СО РАН – УрО РАН «Термодинамика и материаловедение» (Екатеринбург, 17-19 окт. 2006 г.). Тез. докл. – с. 43.
18. Жилиев В.А., Патраков Е.И. Механизм взаимодействия карбида и нитрида титана с расплавами на основе никеля // Физико-химические процессы в неорганических материалах (ФХП-10): Доклады Десятой международной конференции, 10-12 октября 2007 года: в 2 т. ГОУ ВПО «КемГУ». - Т.2 - Кемерово: Кузбассвуиздат, 2007. - С. 60-64.
19. Патраков Е.И., Жилиев В.А. Химические основы легирования азотсодержащих керметов // Материаловедение тугоплавких соединений (МТС-2008): Труды Международной конференции по материаловедению тугоплавких соединений, 27-29 мая 2008 г., Киев, Украина. - С. 61.