

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ АВТОНОМНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
**«БЕЛГОРОДСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ
ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»**
(Н И У « Б е л Г У »)

ИНСТИТУТ ИНЖЕНЕРНЫХ ТЕХНОЛОГИЙ И ЕСТЕСТВЕННЫХ НАУК

КАФЕДРА МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЯ И НАНОТЕХНОЛОГИЙ

**ЗАКОНОМЕРНОСТИ РОСТА БОРИДОВ ПРИ
ЖИДКОФАЗНОМ СПЕКАНИИ КЕРМЕТОВ**

Выпускная квалификационная работа
обучающейся по направлению подготовки
22.03.01 Материаловедение и технологии материалов
очной формы обучения
группы 07001415
Карпачевой Марины Олеговны

Научный руководитель:

Д.т.н.

Иванов Максим Борисович

БЕЛГОРОД 2018

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	4
ГЛАВА 1 АНАЛИЗ ЛИТЕРАТУРНЫХ ИСТОЧНИКОВ	4
1.1 ОБЩАЯ ИНФОРМАЦИЯ О КЕРМЕТАХ.....	5
1.2 ТЕОРИЯ ЖИДКОФАЗНОГО СПЕКАНИЯ	9
1.2.1 ОСНОВНЫЕ ДВИЖУЩИЕ СИЛЫ ПРОЦЕССА СПЕКАНИЯ.....	9
1.2.2 ТВЕРДОФАЗНОЕ СПЕКАНИЕ.....	9
1.2.3 ЖИДКОФАЗНОЕ СПЕКАНИЕ.....	11
1.3. ФАЗОВЫЙ ПЕРЕХОД СМАЧИВАНИЯ.....	14
1.4 ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРЫ НА МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СПЕЧЕННОГО МАТЕРИАЛА.....	18
1.5 КЕРМЕТ СИСТЕМЫ $\text{Mo}_2\text{FeB}_2\text{-Fe}$	20
1.5.1 ЛЕГИРОВАНИЕ И ЕГО ВЛИЯНИЕ НА СТРУКТУРУ И МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТВЕРДОГО СПЛАВА СИСТЕМЫ Mo-Fe-B	23
1.5.2 ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ СПЕКАНИЯ НА СТРУКТУРУ И МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КЕРМЕТОВ $\text{Mo}_2\text{FeB}_2\text{-Fe}$	27
ГЛАВА 2 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ	29
2.1 МАТЕРИАЛ ИССЛЕДОВАНИЯ.....	29
2.2 МЕТОДИКА МЕТАЛЛОГРАФИЧЕСКОГО ИССЛЕДОВАНИЯ.....	29
2.3 МЕТОДИКА ОПРЕДЕЛЕНИЯ СРЕДНЕГО РАЗМЕРА ЗЕРЕН.....	30
2.4 МЕТОДИКА ОПРЕДЕЛЕНИЯ СВЯЗНОСТИ ЗЕРЕН.....	30
2.5 МЕТОДИКА ИЗМЕРЕНИЯ ТВЕРДОСТИ.....	31
2.6 МЕТОДИКА ОПРЕДЕЛЕНИЯ ТРЕЩИНОСТОЙКОСТИ.....	31
ГЛАВА 3 РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ.....	33
3.1 ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ОТЖИГА НА МИКРОСТРУКТУРУ КЕРМЕТА СИСТЕМЫ $\text{Mo}_2\text{FeB}_2\text{-Fe}$	33
3.2 ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ РАЗМЕРА БОРИДОВ НА ТВЕРДОСТЬ И ТРЕЩИНОСТОЙКОСТЬ КЕРМЕТА СИСТЕМЫ $\text{Mo}_2\text{FeB}_2\text{-Fe}$	40
ВЫВОДЫ.....	48

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	49
------------------------	----

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время проводятся интенсивные исследования, связанные с разработкой ресурсосберегающих технологий получения материалов. В этой связи актуальность приобретают работы по созданию, исследованию и внедрению в промышленность специальных технологических процессов производства порошковых конструкционных материалов, которые бы обеспечивали возможность управления элементным составом материалов.

Керметы занимают ведущую отрасль в этом направлении. Создание керметов с разным фазовым составом способствует получению новых композиционных материалов с совокупностью свойств, делающими перспективными их внедрение и применение в разных областях техники.

Интерес к кермету системы $\text{Mo}_2\text{FeB}_2\text{-Fe}$ вызван тем, что в кермете может быть достигнуто сочетание прочности и высокой твердости, свойственной бориду, с пластичностью, характерной для железа.

Перспективным и весьма экономичным способом получения керметов системы Mo-Fe-B является жидкофазное спекание. Процесс спекания керметов зависит от параметров внутренних (межфазных и зеренных) границ и их подвижности, что оказывает большое влияние на эксплуатационные свойства керметов.

Цель работы – экспериментально исследовать изменения в микроструктуре кермета в процессе отжига и показать, какова роль границ раздела фаз в формировании микроструктуры, и какое влияние оказывают изменения в микроструктуре на такие механические свойства, как твердость и трещиностойкость.

Объект исследования – кермет системы $\text{Mo}_2\text{FeB}_2\text{-Fe}$.

Предмет исследования – твердость и трещиностойкость сплава системы $\text{Mo}_2\text{FeB}_2\text{-Fe}$.

Глава 1. Анализ литературных источников

1.1 Общая информация о керметах

Упрочнение металлическими дисперсными частицами керамики ведет к получению таких материалов, как керметы, устойчивых по отношению тепловых ударов, с повышенной износостойкостью и теплопроводностью [1]. Кермет – это гетерогенный композиционный материал, состоящий из связки (металлической матрицы) и наполнителя (тугоплавких керамических частиц). Металлы и неметаллы, в сочетании, обуславливают высокие эксплуатационные качества материала, сочетающие жаропрочность, износостойкость, твердость и тугоплавкость керамики, и пластичность, электро – и теплопроводность металлов. Тугоплавкие оксиды, карбиды, бориды используют в качестве неметаллов, их определяющей характеристикой являются высокие температуры плавления и химическая стойкость, в качестве металлов используют Ni, Co, Cr, Ti, Zr, Al, Fe, Mo, W, V. Металлическая матрица в керметах соединяет тугоплавкие твердые частицы в единый цельный каркас. Содержание керамической фазы в керметах варьируется от 15 до 85 %., Свойства керметов определяют свойства матрицы и включенных частиц, а также адгезия и объемное соотношение матрицы и наполнителя [2].

В зависимости от состава керамических частиц керметы делятся на[3]:

- карбидные (Cr_3C_2 , SiC, TiC);
- боридные(Cr_2B_2 , ZrB_2 , TiB_2),
- оксидные (ZrO_2 , Al_2O_3 , SiO_2 , Cr_2O_3 .);
- нитридные (TiN);
- керметы на основе кремния (MoSi) и других соединений.

По применению керметы делятся на [3]:

- высокоогнеупорные,
- жаропрочные,

- износостойкие,
- коррозионно-стойкие и др.

Микроструктура керметов может быть представлена [3]:

- металлической матрицей с обособленными керамическими частицами;
- керамической матрицей, в которой располагаются металлические включения;
- статистической смесью из металлических и керамических частиц;
- двумя равноправными каркасами из керамики и металла.

Выделяют такие методы порошковой металлургии [1]:

- жидкофазное спекание,
- прессование и твердофазное спекание,
- экструзия,
- пропитка,
- прокатка,
- горячее прессование,
- шликерное литье.

Эти методы, основаны на принципе, который заключается в стремлении системы к минимуму поверхностной и внутренней энергии. Благодаря этому принципу, порошок, включающий в себя, высокодисперсные металлические и керамические частицы формируется в компактную заготовку.

Прочностью связи между фазами можно управлять в широком диапазоне, вводя в расплав металла адгезионно-активные добавки.

Из всех соединений переходных металлов наиболее распространены в промышленности карбиды TiC, WC, ZrC и TaC [4]. Интерес, к карбидам переходных металлов, вызван их очень высокой твердостью (от 20 до 35 ГПа), жаропрочностью (твердость не снижается до температур свыше 1000 °С). Причина высокой твердости карбидов обусловлена высокой температурой плавления и малопластичностью самих металлов, образующих

карбиды, что вызвано сильными межатомными связями в данных металлах. Пластичность карбидов понижается, а прочность повышается из-за препятствий, образованных атомами углерода которые «заклинивают» плоскости скольжения в кристаллической решетке.

Наиболее распространены вольфрамовые твердые сплавы системы WC-Co [1]. В статье Шуберта и др.[5] приводятся данные, что в керmete с мелкозернистой структурой WC-Co, где связующим веществом является кобальт, а твердой фазой карбид вольфрама, наблюдается увеличение трещиностойкости при увеличении размера зерен. При проведении отжига, что неизбежно ведет за собой увеличение зерна, исследователи наблюдали увеличение трещиностойкости, что, как они объясняют, связано с понижением напряжения в материале и формированием равновесной структуры [5].

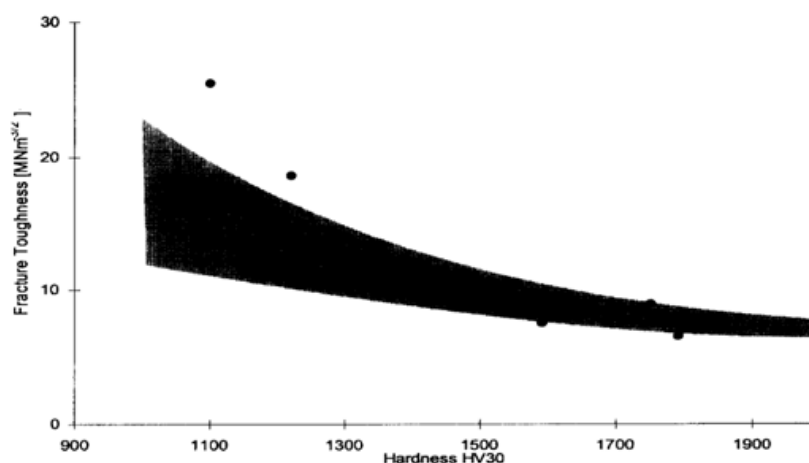


Рис. 1.1 Зависимость твердости от трещиностойкости сплавов [6]

При анализе свойств WC-Co, в частности трещиностойкости и твердости, наблюдается зависимость этих свойств, в виде полосы на графике [5].

Разнообразное применение находят керметы на основе карбида титана. Карбид титана, в отличие от карбида вольфрама, не отличается высокой ценой, менее дефицитен. Благодаря высокой окислительной устойчивости, низкой плотности и хорошей смачиваемости переходными металлами, карбид титана

часто используют при изготовлении твердых традиционных сплавов. Такие твердые сплавы мало склонны к диффузии, обладают высокой термостойкостью, позволяют повысить размерную точность и шероховатость готовой поверхности [1].

В чистом виде карбиды переходных металлов применяются очень редко. Ограниченное применение карбидов в чистом виде, в первую очередь, связано с трудоемкой технологией получения компактных изделий, требующей много затрат. Например, необходимая температура спекания изделия из TiC, составляет 2500 °C, в то время, как температура плавления около 3200 °C. Получаемые таким образом карбиды, не оправдывают затрат, так как весьма хрупки [4].

Если рассматривать нитриды переходных металлов, то среди них широко используются ZrN и TiN [4]. Для нитридов, так же, как и для карбидов, характерна высокая температура плавления. Твердость нитридов ниже, чем твердость карбидов, например, микротвердость ZrN составляет около 25 ГПа [4]. Твердость нитридов колеблется в зависимости от особенностей структур фаз внедрения.

Металлокерамика нашла себе применение во многих отраслях промышленности. Большинство огнеупорных, конструкционных, фрикционных, антифрикционных, эрозионностойких и абразивных материалов – металлокерамика. Керметы применяют, в составе изделий, применяют в деталях турбин, авиационных двигателей, режущих инструментов, фрикционных элементов, и деталей инструментов, эксплуатируемых при повышенных нагрузках. Керметы проявляют отличную работоспособность при высоких температурах, а также высокую сопротивляемость коррозии в агрессивных средах.

В частном случае, керметы применяют в электро- и радиотехнике для изготовления тонкопленочных резисторов [1]. Атомная промышленность тоже не обошлась без металлокерамики, керметы, в данном случае,

используют в качестве тепловыделяющих элементов атомных реакторов на основе оксида урана [1].

1.2 Теория жидкофазного спекания

1.2.1 Основные движущие силы процесса спекания

А. П. Савицкий [6] дает такое определение «спеканию»: « Под термином «спекание» по отношению к порошковому телу из смеси взаимодействующих друг с другом компонентов необходимо понимать совокупность процессов объемных изменений в порошковом теле и процессов сплавообразования, которые были вызваны совместным переносом вследствие действия капиллярных сил и сплавообразования».

Спекание сопровождается:

1. Объемной усадкой порошкового тела.
2. Формированием сплава.

Уменьшение поверхностной энергии в процессе усадки определяет основную движущую силу спекания однофазных порошковых тел. Основная движущая сила многокомпонентных систем – снижение межфазной энергии в процессе образования сплава. Большую роль в данном процессе играют химические реакции, которые стремятся перевести систему в равновесное положение. При сравнении процесса сплавообразования и процесса усадки двухфазных или многофазных систем, вклад от выделенной энергии сплавообразования на 2-3 порядка выше, нежели вклад от энергии, которая выделяется за счет устранения пор [6].

1.2.2 Твердофазное спекание

Выделяют шесть стадий протекания твердофазного спекания [7]:

- образование и формирование связей между частицами;

- рост «шеек» контактов между частицами;
- заполнение сквозных пор в объеме порошкового тела;
- сфероидизирование пор;
- усадка пор и уплотнение материала;
- коалесценция (объединение) пор.

Формирование связей между тугоплавкими частицами начинается одновременно с нагревом порошкового тела, то есть на самом первом этапе спекания. Образование связей - процесс, активируемый диффузией, приводящий к формированию и росту связей на границах раздела и, следовательно, приводящий к увеличению прочности спекаемого тела. В конце этой стадии, формируется структура из образовавшихся контактных поверхностей между частицами.

Формирование «шеек» между частицами – непосредственное продолжение процесса взаимодействия между частицами. Во время протекания этого процесса происходит массоперенос вещества в область контакта. Массоперенос может способствовать уплотнению порошкового тела, а может и не способствовать, в зависимости от различных его механизмов.

Заполнение сквозной пористости (сквозных каналов пор) – это результат развития роста «шеек», приводящих к появлению обособленных групп пор или изолированных пор. При этом суммарный (общий) объем пор уменьшается и повышается его плотность, сопровождаемая усадкой.

Сфероидизирование пор, связано с ростом «шеек» так же, как и предыдущая стадия: с разных локальных участков поверхности пор вещество перетекает в область границ раздела, а сами сообщающиеся и изолированные поры округляются, приобретая сферичную форму. При достаточно высокой температуре спекания и изотермической длительной выдержке можно получить идеальные поры сферической формы.

Усадка обособленных пор – стадия спекания, требующая большого времени (например, несколько сотен часов) и высоких температур выдержки.

Укрупнение (коалесценция) пор заключается в исчезновении мелких, изолированных пор, или уменьшении их размеров, за счет чего растут крупные поры. В процессе этой стадии суммарная пористость сохраняется неизменной, а количество пор уменьшается при увеличении их размера. На этой стадии спекания материал не уплотняется [7].

1.2.3 Жидкофазное спекание

Условие термодинамики жидкофазного эффективного спекания - стремление многокомпонентной системы достичь минимума поверхностной свободной энергии и снижения химического потенциала, как и при спекании без формирования жидкой фазы[6].

Процесс образования жидкой фазы происходит в таком порядке:

1. жидкость растворяется в твердой фазе, до такой степени, пока в поверхностном слое концентрация не достигнет равновесного положения;
2. твердая фаза растворяется в жидкой фазе.

Условием протекания второго процесса является наличие жидкой фазы в большем количестве, и ее малая растворимость в твердой фазе.

Различают два вида спекания[6]:

- спекание с жидкостью, присутствующей до завершения процесса спекания,
- спекание с жидкостью, исчезающей вскоре после появления.

Для того чтобы сформировалась плотная беспористая структура, жидкая фаза должна присутствовать вплоть до завершения процесса спекания.

Спекание жидкостью, которая исчерпывается вскоре после появления, происходит тогда, когда в системе образуется интерметаллид. В этом случае будет наблюдаться увеличение объема.

Жидкофазное спекание включает в себя три основных стадий спекания (рис.1.2):

- 1) стадию *перегруппировки* частиц, приводящую к формированию структуры с взаимно упорядоченным расположением порошковых частиц.

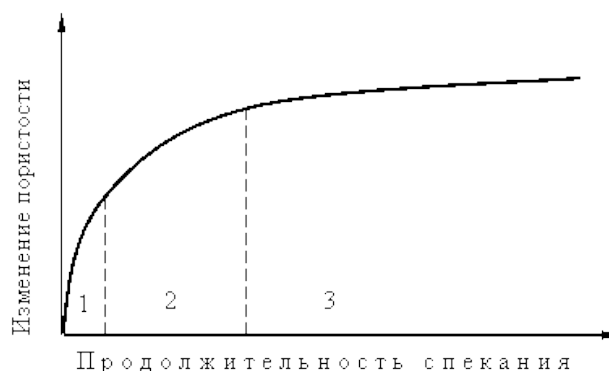


Рис. 1.2 Стадии жидкофазного спекания [8]

Перегруппировка частиц осуществляется за счет колебательных движений атомов при повышении температуры. Отклонение этих колебаний от равновесного состояния увеличивается с повышением температуры. Так как амплитуда колебаний растет, атомы становятся все больше неустойчивыми, появляется возможность атомам перескочить из занимаемых ими узлов кристаллической решетки в соседние узлы. Если атом перейдет из своего положения в соседнее положение израсходуется некоторая энергия, и атом на новом месте вновь будет совершать колебательные движения, до того времени, когда энергия атома опять не увеличится. Атомы совершают свои движения по пустотам, которые всегда содержатся в кристаллической решетке. Пустоты – это вакансии, не занятые атомами узлы в решетке или другие дефекты в кристаллической решетке [8].

Несмотря на одинаковую температуру по всему объему атомы и частицы не одинаково подвижны. Те атомы, которые обладают повышенной поверхностной энергией, находятся у поверхности частиц и на выступах

частиц, характеризуются большей подвижностью. Поэтому на начальном этапе спекания перемещаются атомы частиц, которые на поверхности, и атомы, которые размещаются на выступах частиц, так как такие атомы обладают самым большим значением поверхностной энергии. Эти атомы беспрепятственно покидают занимаемые ими места и стремятся перейти на более устойчивые равновесные положения во впадины частиц (рис. 1.3). Высокоподвижные перемещающиеся атомы концентрируются в узких участках пространства раздела фаз, становясь собственностью одновременно нескольких частиц.

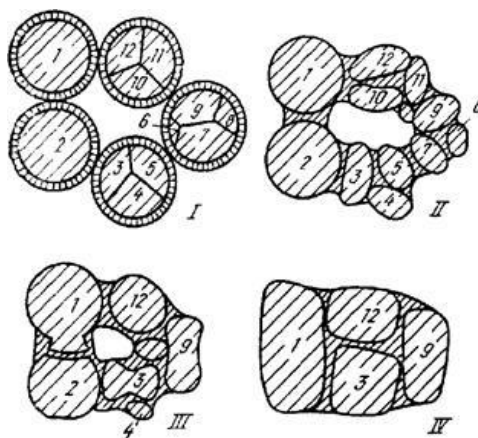


Рис. 1.3 Усадка при жидкофазном спекании порошкового тела (1-12 – зерна). Переориентация и перегруппировка порошковых частиц сопровождается уплотнением жидкой фазой пор [9]

2) стадию **растворения-осаждения**, которая заключается в перемещении через жидкость растворенных частиц фазы, с более высокой температурой плавления, с поверхности мелких частиц к поверхности крупных частиц. Данный процесс сопровождается растворением частиц небольшого размера в жидкости, перемещением растворенных атомов в жидкой фазе и их осаждении на поверхность частиц большего размера. Из рисунка 1.3 IV мы видим, при осаждении на крупных частицах растворенного вещества протекает процесс сфероидизации, частицы приобретают сферическую форму. Движущей силой данного процесса является минимизация поверхностной свободной энергии;

3) стадию *твердофазного спекания*. Данная стадия заключается в кристаллизации частиц тугоплавкой керамической фазы, с формированием скелета (жесткого каркаса). Данная стадия - заключительный этап жидкофазного спекания. Исчезновение жидкой фазы связано с растворением жидкости в твердой фазе и ее срастанию за счет обогащения керамическими тугоплавкими компонентами [9].

1.3. Фазовый переход смачивания

В двадцатом веке Саам [10], Эбнер и Кан пришли к выводу, что смачивание – это фазовый (поверхностный) переход, переход от полного смачивания, где контактный угол $\theta > 0$, (рис.1.4 а) к полному смачиванию, где $\theta = 0$, (рис. 1.4 б) жидкой фазой твердую поверхность[11]. Хотя информация о наличии процесса смачивания была представлена еще с давних времен. Подтверждающих экспериментом данных о протекании смачивания на внутренних границах зерен и фаз (границах раздела) в твердых телах существенно меньше, чем на внешних поверхностях[13]. Разница двух явлений заключается в количестве участвующих фаз, в первом случае в равновесном состоянии пребывают три фазы: две жидких и твердая, во втором случае: жидкая, твердая и газообразная (рис. 1.4 в, г).

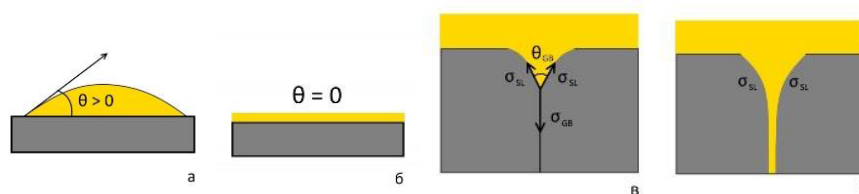


Рис.1.4 Разница в процессах смачивания, происходящих на поверхности (а, б) и на внутренней границе зерен (в, г)[14]

Поэтому величина контактного угла $\theta_{3Г}$ в месте выхода границы зерен на поверхность раздела твердой и жидкой фаз определяется тоже только

двумя значениями поверхностных энергий (энергией границы зерен $\sigma_{зг}$ и энергией межфазной границы раздела твердой и жидкой фаз $\sigma_{тж}$) [14].

Что же является движущей силой фазового перехода смачивания? Большую роль играет разница между энергией границы зерна $\sigma_{зг}$ и суммой энергий двух границ раздела жидкой и твердой фаз $2\sigma_{тж}$. В том случае, если эта разница отрицательная – границы зерен не полностью смочены жидкостью, так как контактный угол $\theta_{зг} > 0$ (рис. 1.4 в). Если разница положительная, то есть $\sigma_{зг}$ больше, чем $2\sigma_{тж}$, то контактный угол равен нулю $\theta = 0$, и граница раздела полностью смочена жидкостью (рис. 1.4 г). По этой причине нарушается равновесие в системе, и система, стремясь к минимизации энергии, рассекает границу зерен жидкой фазой, формируя жидкую прослойку. Структура после полного «смачивания» состоит из зерен окруженных сплошными прослойками второй фазы. После неполного «смачивания» наблюдаются несплошности, прослойка прерывистая в виде капель (жидкая фаза) или частиц (твердая фаза).

Фазовый переход смачивания наблюдается во всех системах, где пересекаются температурные зависимости межфазных границ и зеренных границ. Энергия границы зерна $\sigma_{зг}$ и энергия твердой и жидкой фаз $\sigma_{тж}$ повышаются со снижением температуры. При росте температуры контактный угол $\theta_{зг}$ постепенно понижается в области выхода границы зерен на границу раздела жидкой и твердой фаз, и приближается к нулю при температуре перехода от неполного к полному смачиванию. Контактный угол сохраняет нулевое значение при более высоких температурах, превышающих температуру фазового перехода смачивания [14].

Фактором, влияющим на смачивание жидкостью твердых частиц, является количество жидкой составляющей. На рис. 1.5 мы видим формирование сплошной прослойки по причине большого количества жидкости [14].

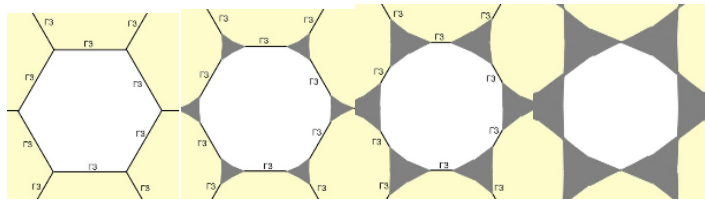


Рис. 1.5 Распределения расплава с увеличением доли жидкости при контактном угле больше нуля [14]

В случае, если прослойка смачивающей фазы тонкая, она называется пленкой [15]. В зарубежных статьях данному явлению дают определение - псевдонеполное смачивание [16].

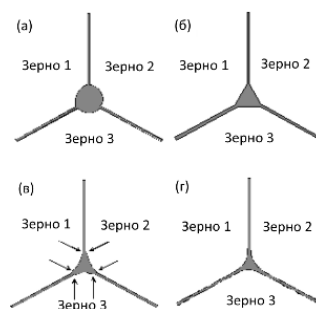


Рис. 1.6 Жидкая фаза в тройном стыке границ раздела и квазижидких тонких прослоек на границе:

а) псевдонеполное смачивание твердых частиц жидкостью (контактный угол более 60°); б) псевдонеполное смачивание (контактный угол равен 60°); в) псевдонеполное смачивание (контактный угол менее 60°); г) полное смачивание (контактный угол равен 0°). Стрелками показаны точки перехода между жидкостью в тройном стыке и квазижидкими (тонкими) прослойками на границе [14]

Структура, сформировавшаяся после псевдонеполного смачивания на границах раздела похожа на структуру полного смачивания кроме некоторых отличий. Первое отличие заключается в разной толщине прослоек «фазочки» и толщине прослоек жидкой фазы при смачивании, толщина во втором случае значительно больше. Толщина пленки - несколько атомных слоев (Рис. 1.7). В местах контакта объемных частиц второй фазы с тонкими прослойками, углы смачивания не равны нулю (Рис. 1.7).

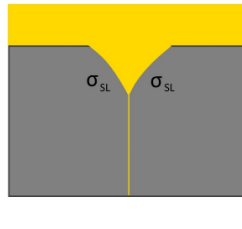


Рис. 1.7 Псевдонеполное смачивание (контактный угол не равен нулю), но на границе наблюдаются атомы второй фазы [14]

Конечные свойства материала прямо зависят от характера протекания процесса смачивания, который является – важным технологическим параметром спекания.

Несмотря на всю разнообразность и преимущество жидкофазного спекания, твердофазное спекание также заслуживает качественного анализа процессов, протекающих в поверхности раздела «твердое – твердое». Ведь почти все зафиксированные разрушения, происходили с твердыми телами, потому важно учитывать величину поверхностной энергии на границе «твердое – твердое» [16]. Как излагалось выше, рост температуры в ряде систем, способствует увеличению энергии границы зерен $\sigma_{зг}$ до значения, превышающего энергию двух границ раздела жидкой и твердой фаз $2\sigma_{тж}$. При обозначенных условиях граница раздела неустойчива и склонна заместиться на слой жидкости, проникающей между зёрнами, и отделяющей зёрна, друг от друга. Данное утверждение характерно и для твердофазного смачивания. Только в этом случае мы говорим не о твердой и жидкой фазе, а о α -фазе и β - фазе. Замена границы зерен в α -фазе на слой β -фазы будет осуществляться тогда , когда $\sigma_{\alpha\alpha}$ окажется ниже энергии межфазных границ раздела $2\sigma_{\alpha\beta}$. Такой процесс выгоден, так как система находится в термодинамически выигрышном положении. Выигрыш равен разности энергии границ зерен в α -фазе и двух энергий границ раздела β -фазы и α -фазы $\sigma_{\alpha\alpha}-2\sigma_{\alpha\beta}$. Такой процесс называется зернограничным фазовым переходом "смачивания твердой фазой» [14]. Важная особенность этого

перехода, заключается в том, что доля смоченных границ зерен может повыситься с понижением температуры [17], что касается и контактного угла, стремящегося к нулю с понижением температуры. Этот процесс контролируется зависимостью между скоростями роста температуры и уменьшением энергии границ раздела, которые могут понижаться медленнее, чем энергия границы зерен [14].

1.4 Влияние структуры на механические свойства спеченного материала

Долговечность и надежность сплавов и литых металлов зависит от их элементного состава, структуры (количественное соотношение и распределение фаз, форма и размеры зерен), уровня напряжений. Все это оказывает влияние и на свойства спеченных порошковых материалов. Однако в этом случае, следует учитывать недостаток порошковых тел – пористость. Пористость вносит ряд дополнительных факторов - состояние межзеренных границ, присутствие внутренних поверхностей раздела, сложную структуру, связанную с наличием пор разного вида и величины.

Наибольшее влияние на свойства спеченного материала оказывает положение и структура межфазных границ и границ зерен. Разориентировка межфазных углов в материале, полученном путем спекания, влияет на формирование, или равновесной мелкозернистой структуры, или неравновесной структуры с включением крупных кластеров соседних фаз. При деформации около крупных скоплений кластеров формируются области упругих локальных искажений, служащих источниками и стимуляторами роста трещин [18].

Следующий важный фактор, который определяет свойства спеченных материалов – пористость (расположение пор по всему объему, количество и форма пор). Вокруг пор формируются поля упругих искажений. Поры действуют, как эффективные концентраторы напряжений, аналогично

надрезам. Данные обстоятельства создают неоднородные распределения напряжений в объеме изделия, понижая, как прочность, так и пластичность. Ведь прочность спеченного материала определяется в целом прочностью контакта между матрицей и твердыми частицами.

Разница между спеченными материалами и материалами, полученными литьем, очевидно, выявляется на диаграмме растяжения, сказываясь на характере разрушения. Деформация образца в пористом спеченном материале имеет место уже при сравнительно небольших нагрузках. Начинают расти микротрещины, сливаясь в несколько больших, судя по характеру кривой упрочнения. Взаимосвязь между пределом прочности при растяжении и твердостью, которая наблюдается у литых металлов, в спеченных сплавах наблюдается лишь при определенных условиях спекания и при высокой плотности состава [18].

Негативно пористость сказывается и на ударную вязкость. Для компактных литых материалов характерен рост ударной вязкости с увеличением температуры. В отличие от этого, у порошковых спеченных материалов (с пористостью более восьми процентов) не наблюдается резкое повышение ударной вязкости с ростом температуры. Это является следствием влияния пористости на ход температурной зависимости.

Имеется существенное отличие и в механизме разрушения. Пористость компактных материалов развивается в процессе деформации, а в пористость в спеченных материалах имеется еще до начала деформирования. Следы разрушения образцов с высокой пористостью – шероховаты, для них характерно межкристаллитное разрушение. Степень шероховатости зависит от дисперсности порошковых частиц. При низкой пористости 3...5 % поверхность изломов имеет волнообразный рельеф с вытянутыми ямками. Зародыш трещины располагается в устьях пор, и на границах раздела.

Пористость влияет и на пластичность спеченных материалов. Удлинение образца является подтверждением протекания не только пластической и упругой деформации. Удлинение сопровождается

раскрытием микротрещин, которые соединяют отдельные поры, без видимой пластической деформации [18].

Формирование образца с высокой плотностью каркаса, без видимых пор, произойдет лишь при обильном смачивании всех частиц. Для этого следует подобрать оптимальную температуру спекания. Получив сплав с незначительной пористостью и высокой плотностью, мы не только приблизим его по свойствам к литому сплаву, но и облегчим технологический процесс получения спеченных материалов.

1.5 Кермет системы $\text{Mo}_2\text{FeB}_2\text{-Fe}$

Борид $\text{M}'_2\text{M}''\text{B}_2$ и матрица-связка представляют собой основные фазы в керметах на основе боридов $\text{M}'_2\text{M}''\text{B}_2$. M' и M'' обозначают металлы, которые обычно выбирают из Nb, Ti, Cr, Ta, Mo, Co, V, Hf и W. Матрица-связка - твердый раствор на основе металла M'' . Наибольшее распространение получили материалы с боридами $\text{Mo}_2\text{NiB}_2\text{-Ni}$ и $\text{Mo}_2\text{FeB}_2\text{-Fe}$ [19].

На рис. 1.8 изображена диаграмма состояния системы Mo-Fe-B. Как уже было показано в работе [20] возможно существование трех тройных боридов при температуре 1050 °C: Mo_2FeB_2 (упорядоченная фаза типа U_3Si_2), $\text{Mo}_{1-x}\text{Fe}_x\text{B}$ (типа CrB, $0.13 \leq x \leq 0.18$) с содержанием железа от 6 до 9 at% Fe при 50 at% B, $\text{Mo}_{1+x}\text{Fe}_{2-x}\text{B}_4$ (типа Ta_3B_4 , $0.08 \leq x \leq 0.76$) с содержанием молибдена от 13 до 25 at% Mo при 57 at% B.

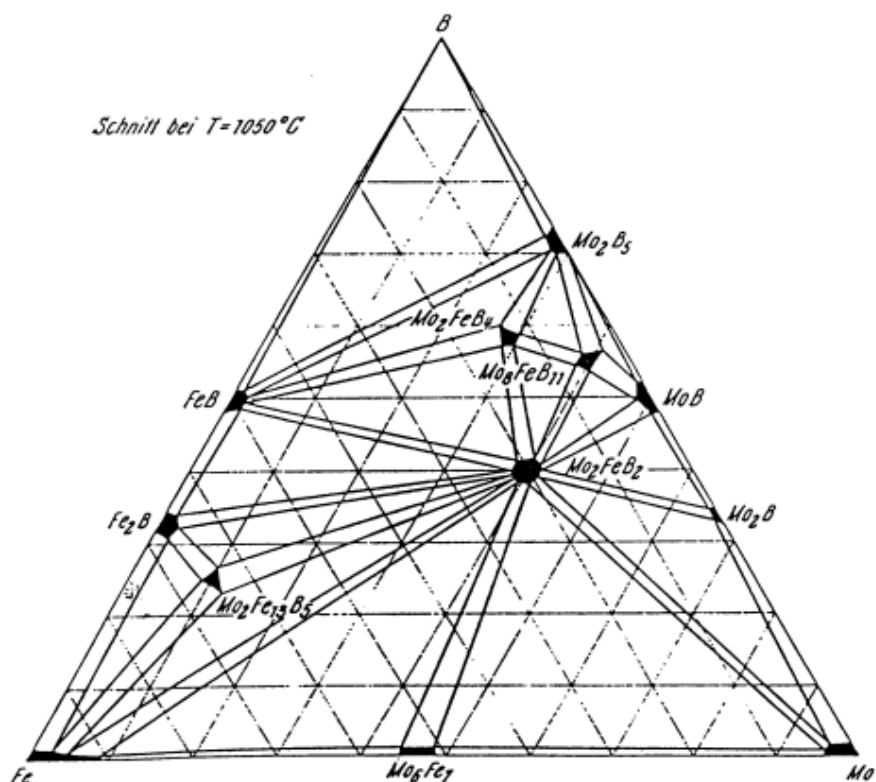
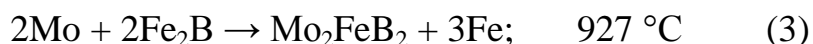
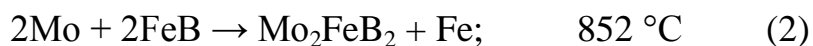


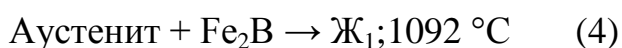
Рис. 1.8 Диаграмма состояния системы Мо-Fe-В при 1050 °С [20]

Синтез керметов системы $\text{Mo}_2\text{FeB}_2\text{-Fe}$ осуществляется путем последовательного протекания твердофазного и жидкофазного спекания в заготовках при нагреве.

В работе [19] было показано, что в процессе нагрева образцов сплава Fe-6В-48Мо наблюдаются фазовые превращения, которые нашли отражение на кривых дифференциального термического анализа (рис. 1.9). Методом рентгенофазового анализа было определено, что этап твердофазного синтеза можно описать следующими реакциями:



Жидкофазное спекание реализуется в две стадии в соответствии со следующими реакциями:



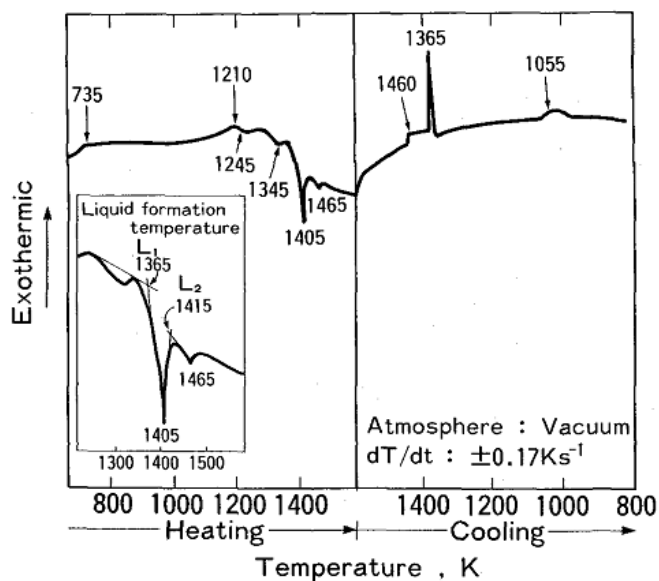
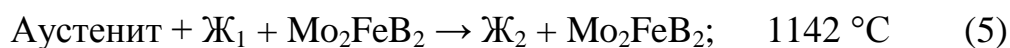


Рис. 1.9 Кривая дифференциального термического анализа для циклов нагрева и охлаждения сплава Fe-6B-48Mo [19]

Жидкая фаза спекания, формируется в двух случаях (жидкость 1, жидкость 2). Уплотнение спеченного сплава происходит вследствие усадки Ж_1 и Ж_2 .

На первом этапе формируется Ж_1 , на ее формирование и растекание оказывает большое влияние поверхностная энергия. Жидкость 1, реагируя с MoB, способствует образованию и осаждению Mo_2FeB_2 . Как только Ж_1 , начинает продвигаться по границам зерен, совершается перегруппировка частиц с более упорядоченном расположением.

Когда процесс перегруппировки завершается, Ж_1 вызывает процесс растворение/ осаждение, который обусловлен разной растворимостью между точками контакта частиц и другими твердыми поверхностями.

Затем формируется Ж_2 , богатая железом. Частицы, выпавшей в осадок Mo_2FeB_2 фазы, постепенно растворяются в жидкости 2, в присутствии Mo_2B и Fe_2B . Окончательная микроструктура состоит из игольчатых, мелких, кристаллизованных из жидкости 2 частиц - Mo_2FeB_2 , и матрицы.

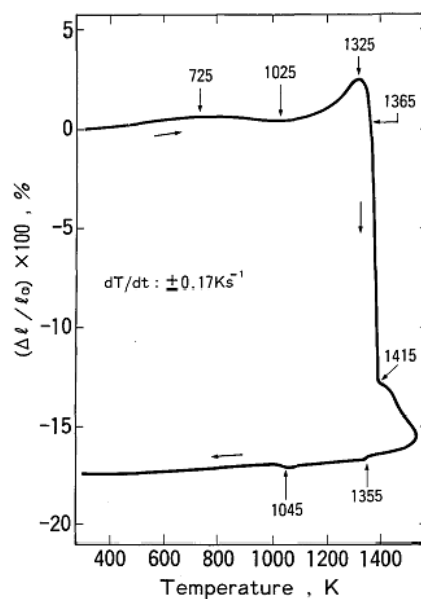


Рис. 1.10 Изменение размеров образца сплава Fe-6B-48Mo в процессе спекания [19]

1.5.1 Легирование и его влияние на структуру и механические свойства твердого сплава системы Mo-Fe-B

Исследование влияния легирования бором на микроструктуру, механизм спекания и механические свойства были проведены на примере кермета системы Mo_2FeB_2 . Было показано, что температура начала жидкофазного спекания для Mo_2FeB_2 существенно уменьшилась с увеличением содержания бора. Вследствие более низкой температуры жидкофазного спекания, предварительно сформированная жидкая фаза, которая способствовала лучшему смачиванию зерен Mo_2FeB_2 , в свою очередь привела к формированию однородной равновесной структуры, характеризующейся высокой плотностью кермета на основе Mo_2FeB_2 и более мелким зерном. Однако после введения в материал бора в количестве свыше 1.98 вес.% наблюдается уменьшение однородности и плотности микроструктуры а так же выделение фазы Fe_2B . Легирование бором оказывает благоприятное влияние на механические свойства кермета. Так

при добавлении 1.32 и 1.98 вес.% В были достигнуты максимальные значения твердости и предела прочности на изгиб (1400 и 2100 МПа соответственно). При этом полученные материалы показали превосходную износостойкость [21].

В работе [22] было исследовано влияние марганца на фазовый состав и структуру кермета на основе системы Mo-Fe-V. Было показано, что легирование марганцем улучшает смачиваемость кристаллов Mo_2FeV_2 жидкостью, вследствие чего уменьшается пористость и средний размер кристаллов борида. Анализ фазового состава показал, что добавление марганца не стимулирует выделение интерметаллидных фаз. Увеличение концентрации марганца приводит к росту значений предела прочности на изгиб. При легировании материала 5 вес.% Mn наблюдалось максимальное значение твердости - 90,7 HRA.

Легирование марганцем обуславливает формирование структуры с однородным равномерным распределением боридов [22]. Механические свойства керметов системы Mo-Fe-V растут при увеличении количества марганца, что исследователи связывают с реализацией твердорастворного упрочнения и измельчением зерен. Наилучшие трибологические характеристики проявляют керметы, содержащие 5 вес.% марганца. Основным механизмом износа при сухом трении, как было предсказано, это абразивный износ, который сопровождается образованием на поверхности оксидных фаз и адгезионным износом.

В работе [23] исследовалось влияние кобальта на фазовый состав и механические свойства сплава Fe-5V-44.4Mo-xCo. Содержание кобальта варьировалось в диапазоне от 0 до 10 вес.%. Было показано, что при увеличении содержания кобальта до 7.5 вес.% в материале происходит выделение фазы $\text{Mo}(\text{Fe},\text{Co})\text{V}$. В состоянии с содержанием кобальта 10 вес.% борид $\text{Mo}(\text{Fe},\text{Co})\text{V}$ полностью заменяет Mo_2FeV_2 . Изменение фазового состава оказывает влияние на механические свойства материала (Рис.1.11). Вплоть до 5 вес.% кобальта твердость сохраняет значения порядка 83 HRA,

при дальнейшем увеличении концентрации Co наблюдается рост твердости до 87.5 HRA. Предел прочности на изгиб при содержании кобальта 5 вес.% составляет 2000 МПа и далее значительно снижается при увеличении содержания кобальта.

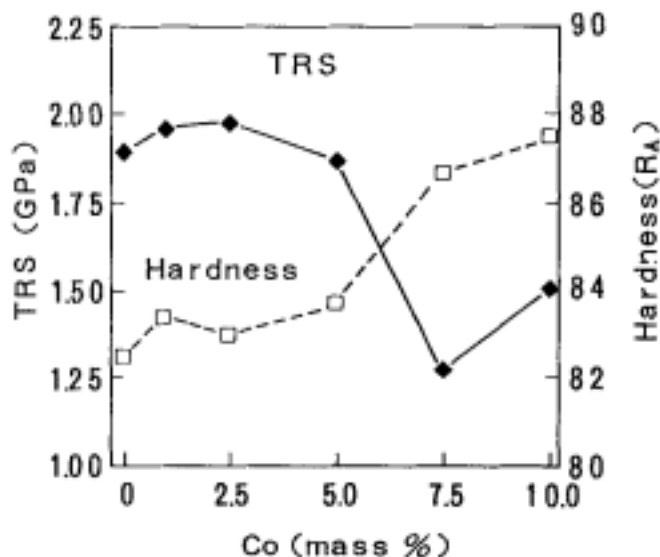


Рис. 1.11 Зависимость предела прочности на изгиб и твердости от содержания кобальта [23]

Детальное исследование влияния легирования ниобием и ванадием на механические свойства и микроструктуру кермета на основе системы $\text{Mo}_2\text{FeB}_2\text{-Fe}$, было проведено в работе [24] на примере серии сплавов с содержанием Nb/V в количестве 0-6 вес.%. Было показано, что при легировании ниобием уменьшается средний размер зерен. Однако при этом формируется большее количество пор по сравнению с материалом без ниобия. Легирование ванадием не оказывает влияние на размере зерен, но как и легирование ниобием способствует развитию пор в материале. Из рисунков 1.12 - 13 видно, что постепенное введение в состав ниобия и ванадия сначала способствуют росту значения твердости и предела прочности на изгиб, а затем обуславливают их снижение. Наибольшая износостойкость при испытаниях в условиях сухого трения характерна для сплавов, легированных 4 вес.% ниобия.

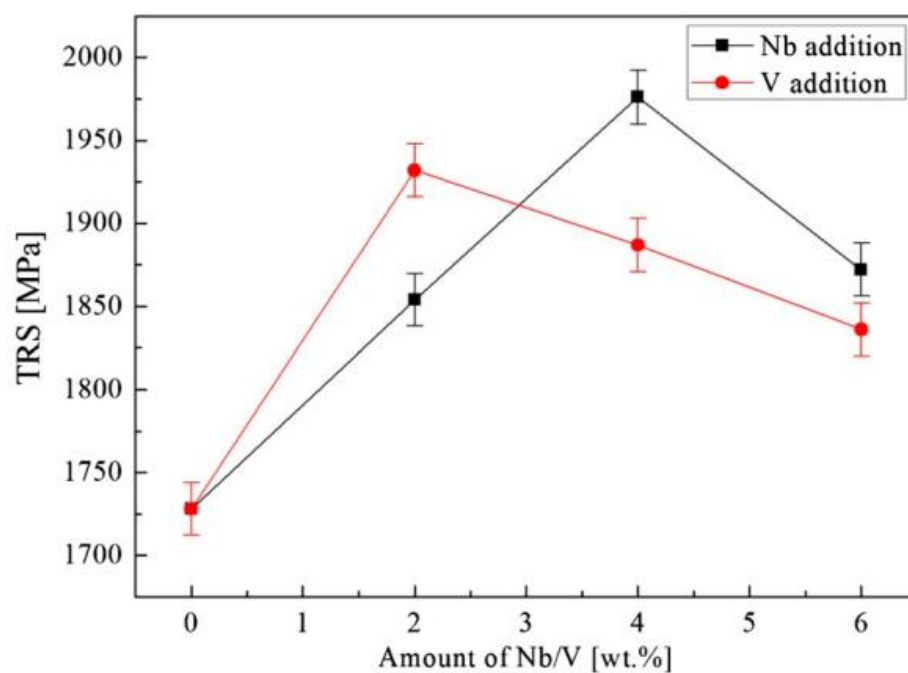


Рис. 1.12 Зависимость предела прочности на изгиб от содержания ниобия и ванадия [24]

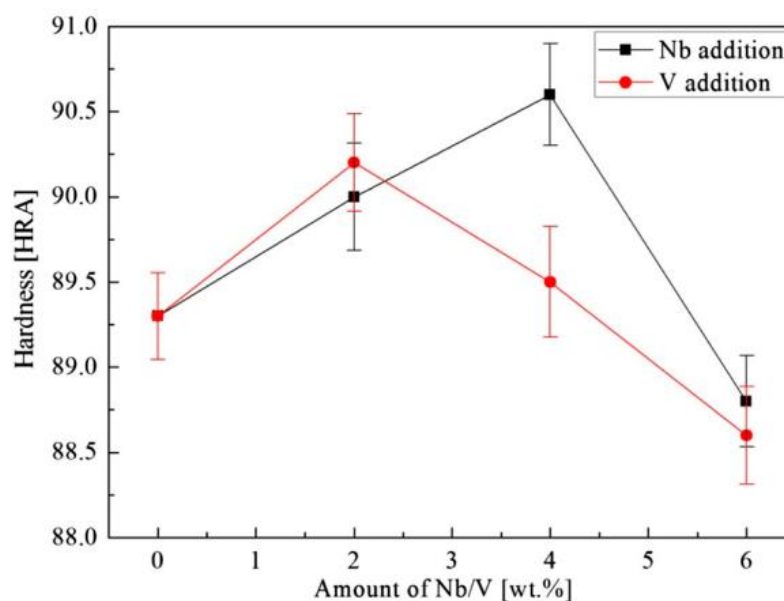


Рис. 1.13 Зависимость твердости от содержания ниобия и ванадия [24]

Как показано в работе [25] легирование никелем приводит к незначительному увеличению значений предела прочности на изгиб и твердости кермета на основе борида Mo_2FeB_2 с помощью улучшения свойств связки.

Введение хрома в состав кермета системы $\text{Mo}_2\text{FeB}_2\text{-Fe}$ способствует уменьшению среднего размера зерен боридов и, как следствие, увеличению значений предела прочности на изгиб и твердости [26]. Наибольшее значения предела прочности на изгиб наблюдаются в материале с содержанием хрома 10 вес.%.

Легирование углеродом кермета на основе борида Mo_2FeB_2 приводит к значительному снижению температуры образования жидкой фазы, что способствует уменьшению среднего размера боридов [27]. Как было показано в работе [27], увеличение концентрации углерода способствует развитию и росту пор. Было обнаружено, что введение в состав углерода приводит к значительному снижению значения предела прочности на изгиб. Значение твердости изменяется с увеличением концентрации углерода немонотонно: наибольшее значение 90.4 HRA достигается при концентрации 0.5 вес.% углерода и практически не изменяется до значения 1.0 вес.% углерода.

1.5.2 Влияние условий спекания на структуру и механические свойства керметов $\text{Mo}_2\text{FeB}_2\text{-Fe}$

В настоящее время существует незначительное количество работ, посвященных исследованиям влияния условий получения заготовок для спекания и самого спекания на получаемую микроструктуру и конечные механические свойства керметов на основе системы Mo-Fe-B.

В работах [26, 27] было показано на примере кермета Mo-Fe-B состава Fe-48Mo-6.0B-2.9-2.5Cr-0.5C (вес.%), что значение температуры жидкофазного спекания оказывает несущественное влияние на плотность конечного материала. Получение практически беспористого состояния наблюдается уже при 1080 °C без применения выдержки. Увеличение температуры синтеза обуславливает формирование однородной равномерной структуры, которая характеризуется увеличением размера удлиненных зерен

боридов Mo_2FeB_2 . Аномальный рост зерен можно обнаружить в состояниях синтезированных при 1320°C . Доля ограненных крупных зерен растет с увеличением времени выдержки при данной температуре. Наибольшие значения предела прочности на изгиб и трещиностойкости наблюдаются в состоянии после синтеза при 1250°C со временем выдержки 40 минут.

В статьях Г.С. Ападхайя и др. [28] были приведены результаты анализа влияния режимов спекания и атмосферы на пористость получаемых образцов кермета КН-С50. Как было показано, спекание в атмосфере водорода приводит к увеличению пористости по сравнению со спеканием в условиях вакуума с 0,3 до 16,7 %. Вследствие этого ухудшаются механические свойства получаемых образцов. Было обнаружено, что снижение скорости спекания оказывает положительное влияние на прочностные характеристики кермета на основе системы $\text{Mo}_2\text{FeB}_2\text{-Fe}$.

Глава 2. Экспериментальная часть

2.1 Материал исследования

Образцы кермета состава 55Mo-32Fe-3Ni-7B-3Cr системы $\text{Mo}_2\text{FeB}_2\text{-Fe}$, легированного никелем и хромом, были получены следующим способом: исходный порошок подвергался предварительному дроблению и последующему измолу в вихревой мельнице, заготовки, еще в порошковом виде, подвергались предварительному прессованию при 300 МПа. Спекание образцов кермета проводилось в вакууме 10^{-5} торр при температуре 1250 °С в течение 0,5 часа.

Проводилась термическая обработка, которая заключалась в отжиге образцов кермета в вакууме 10^{-5} торр при температуре 1120 °С, 1140 °С, 1160 °С и 1200 °С в течение 10 минут. Температуры выбирались выше температуры появления жидкой фазы (около 1090 °С) [19] с тем учетом, чтобы проследить процесс увеличения зерен боридов за счет переноса легирующих элементов через жидкую фазу.

2.2 Методика металлографического исследования

Подготовка образцов для металлографических исследований осуществлялась следующим образом: шлифовка на дисках СТ10СW (абразив - карбид кремния) с постепенным уменьшением зернистости на шлифовально-полировальных станках LaboPol-5 фирмы StruersA/S (Дания), механическая полировка на сукне с использованием алмазной суспензии с размером частиц от 9 до 1 мкм.

Исследование микроструктуры, полученных керметов, проводилось методом растровой электронной микроскопии на приборе Quanta 200 3D. Съемку проводили в режиме обратно-рассеянных электронов при ускоряющем напряжении 20 kV.

2.3 Методика определения среднего размера зерен

Измерения размеров зерен проводились с помощью программы Digimizer. Digimizer - эффективное программное обеспечение для анализа изображений, которое позволяет проводить точные измерения вручную и автоматическое обнаружение объектов по их характеристикам.

Для определения среднего размера зерен/структурных элементов был использован метод подсчета пересечений границ зерен/структурных элементов, который состоит в подсчете зерен/структурных элементов, пересеченных отрезком прямой, и определении среднего условного диаметра.

Для определения среднего размера зерен/структурных элементов на изображениях, полученных при помощи растрового электронного микроскопа, проводили вертикальные и горизонтальные линии. Было посчитано количество пересечений границ зерен/структурных элементов с проведенными секущими линиями. На основании данных результатов был оценен средний размер зерен/структурных элементов по формуле:

$$D_{cp}=L/N \quad (2.1)$$

где L – длина секущей линии (мм);

N – количество пересечений границ зерен с секущей линией.

2.4 Методика определения связности зерен

Определение связности зерен проводились с помощью программы Digimizer. Для определения связности зерен на изображениях, полученных при помощи растрового электронного микроскопа, проводили вертикальные и горизонтальные линии. Для определения связности зерен был использован метод подсчета пересечений границ зерно/зерно и зерно/матрица по формуле:

$$C_{SS} = \frac{2N_{SS}}{2N_{SS}+N_{SL}} \quad (2.2)$$

где C_{SS} – связность зерен между собой;

N_{SS} - количество пересечений границ зерно/зерно с секущей линией;

N_{SL} - количество пересечений секущей линией границ зерно/матрица [29].

2.5 Методика измерения твердости

Измерение твердости по Роквеллу с использованием шкалы измерения А осуществлялось на приборе 600 MRD Instron Wolpert Wilson Instruments согласно ГОСТ 9013-59.

Измерения твердости по Виккерсу осуществлялось на микротвердомере, с последующим определением размера отпечатков. Сущность метода заключается во вдавливании в испытуемый материал правильной четырёхгранной алмазной пирамиды с углом 136° между противоположными гранями. Твёрдость по Виккерсу вычисляли путём деления нагрузки P на площадь поверхности полученного пирамидального отпечатка по формуле:

$$HV = 1,8544 \cdot P \cdot \left(\frac{d_1+d_2}{2} \right)^{-2} \quad (2.3)$$

где P – нагрузка (кг);

d_1 и d_2 – диагонали отпечатка (мм) [30].

2.6 Методика определения трещиностойкости

Трещиностойкость вычисляли путем деления нагрузки P на длину трещины, полученной в результате вдавливания в испытуемый материал правильной четырёхгранной алмазной пирамиды с углом 136° между противоположными гранями.

Трещиностойкость W_K , вычисляли по формуле:

$$W_K = A \cdot \sqrt{H} \cdot \sqrt{W_G} \quad (2.4)$$

где A – эмпирическая величина 0,0028;

H – твердость, вычисленная по формуле;

$$H = 1,8544 \cdot P \cdot \left(\frac{d_1 + d_2}{2}\right)^{-2} \quad (2.5)$$

P – нагрузка (Н), d_1 и d_2 – диагонали отпечатка (мм);

$$W_G = \frac{P}{T} \quad (2.6)$$

– отношение нагрузки P к длине трещины T ;

P - нагрузка (Н);

$$T = l_1 + l_2 + l_3 + l_4 \quad (2.7)$$

- длина трещины (мм) [30].

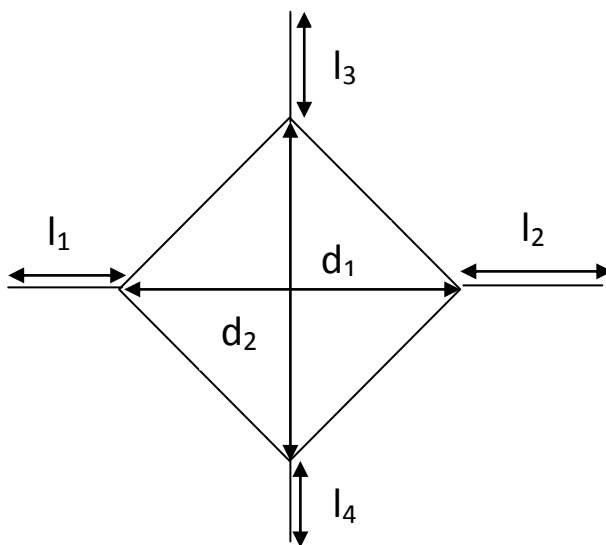


Рис. 2.1 Схематический вид отпечатка и трещин для удобства расчета трещиностойкости [30]

Глава 3. Результаты исследования

3.1 Исследование влияние отжига на микроструктуру кермета

Изображения микроструктуры, полученные методом РЭМ, свидетельствуют о том, что во всех исследованных состояниях кермета системы Mo-Fe-V можно выделить две основные фазы - двойной борид Mo_2FeV_2 (светлые области) и металлическую связку на основе железа (темные области) (рис. 3.1-3.4).

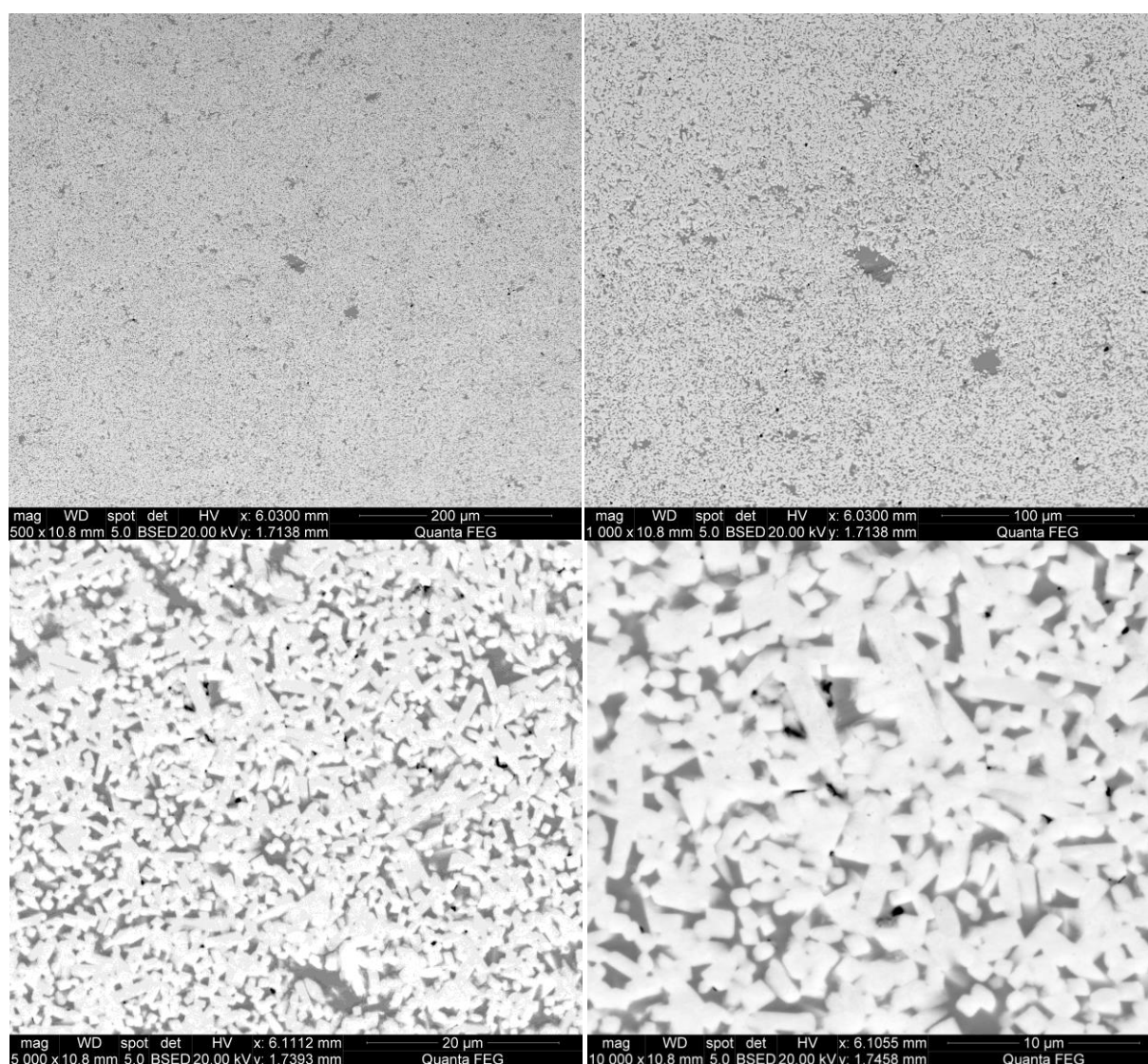


Рис. 3.1 Микроструктура образца в состоянии после отжига при 1120 °С в течение 10 минут

В процессе отжига при 1120 °С сформировалась неравномерная структура (рис. 3.1). Частицы боридов распределены неравномерно по объему, вследствие этого наблюдаются «островки» металлической фазы.

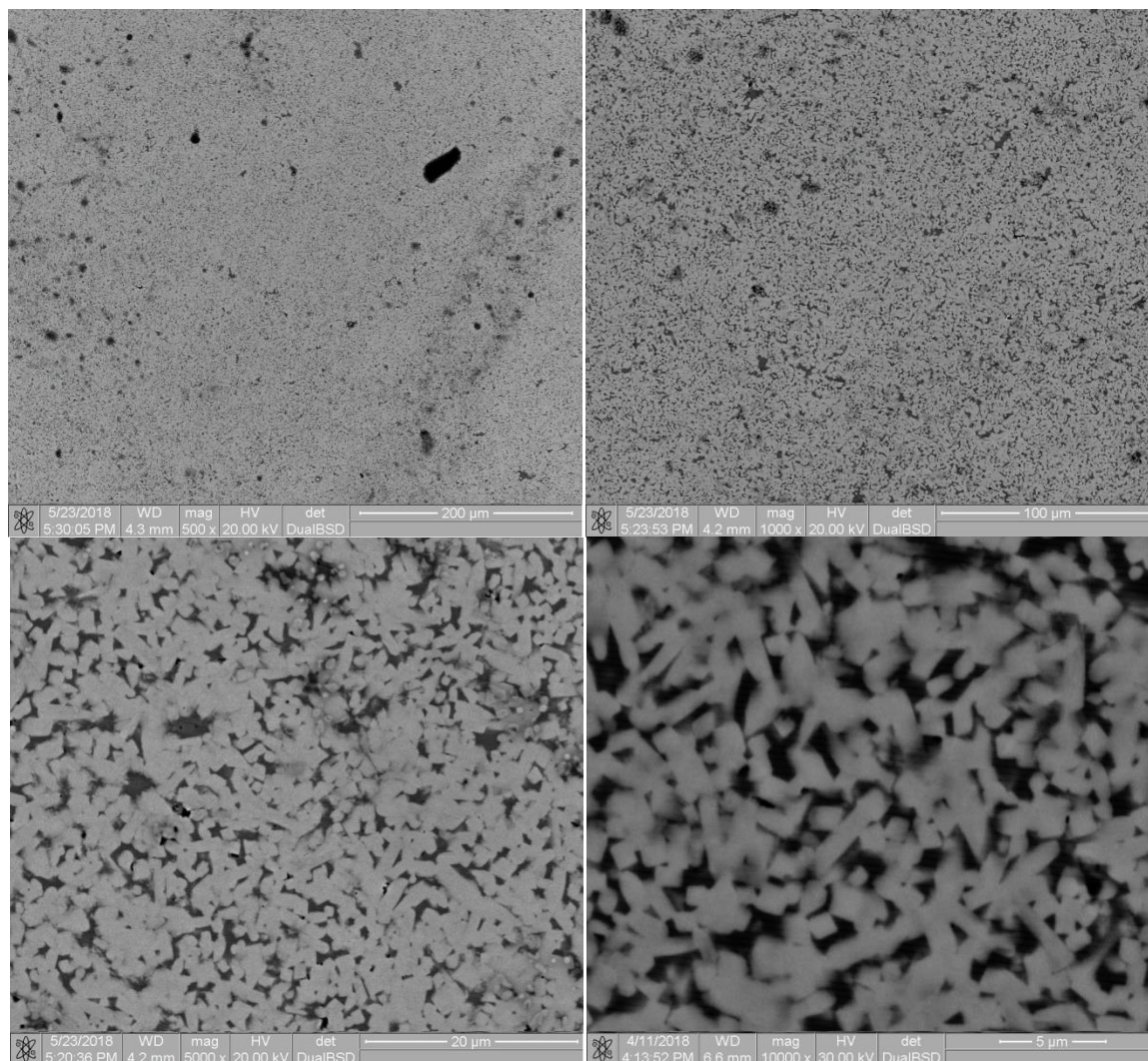


Рис. 3.2 Микроструктура образца в состоянии после отжига при 1140 °С в течение 10 минут

Микроструктура образца после отжига при 1140 °С визуально мало отличается от предыдущей. Все еще наблюдаются «островки» металлической фазы, хотя уже меньшего размера, немного увеличился размер зерен боридов.

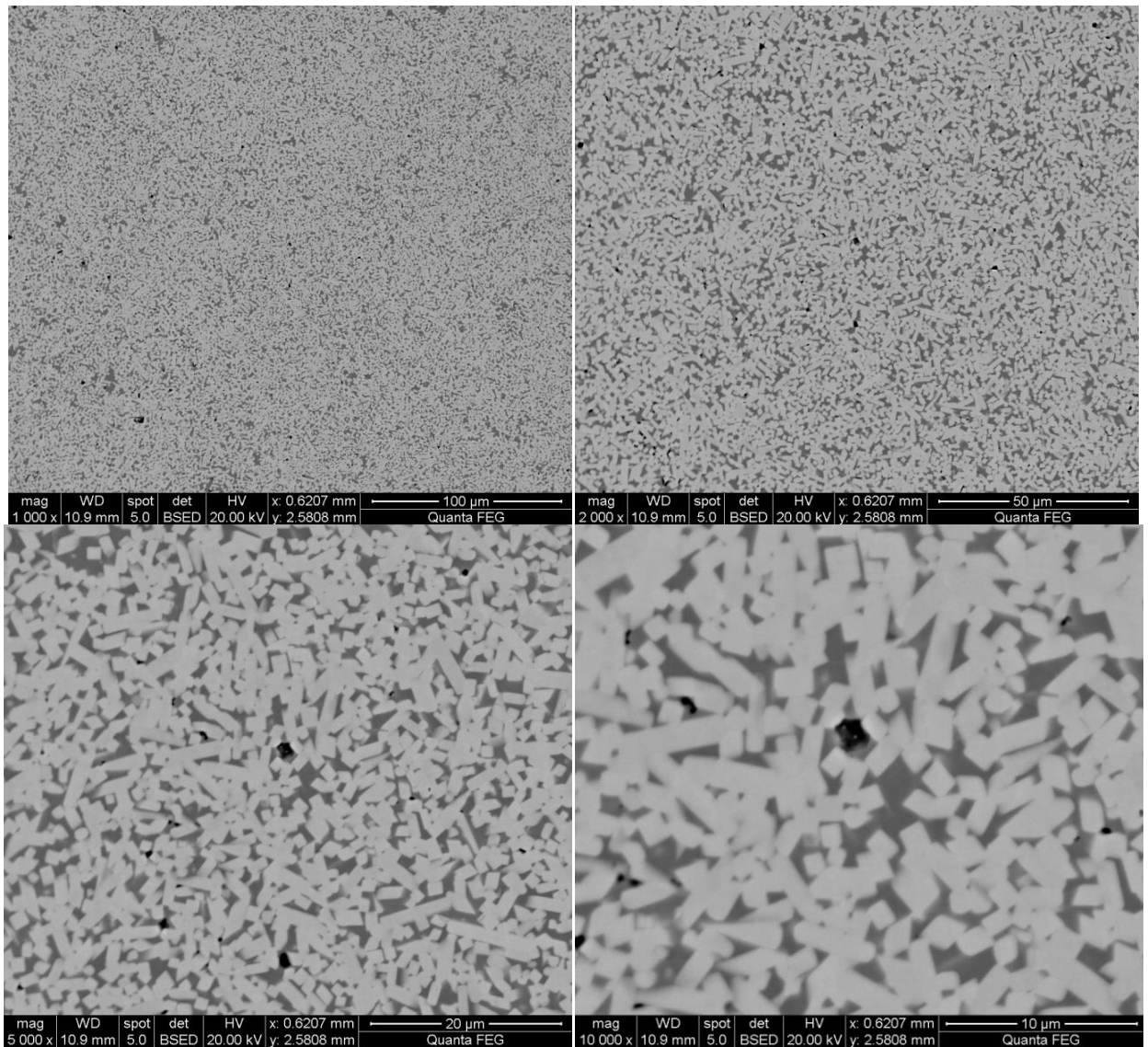


Рис. 3.3 Микроструктура образца в состоянии после отжига при 1160 °С в течение 10 минут

Сформировавшаяся в процессе отжига при 1160 °С структура характеризуется равномерным распределением боридов. Наблюдаются лишь незначительные отклонения от равновесной структуры.

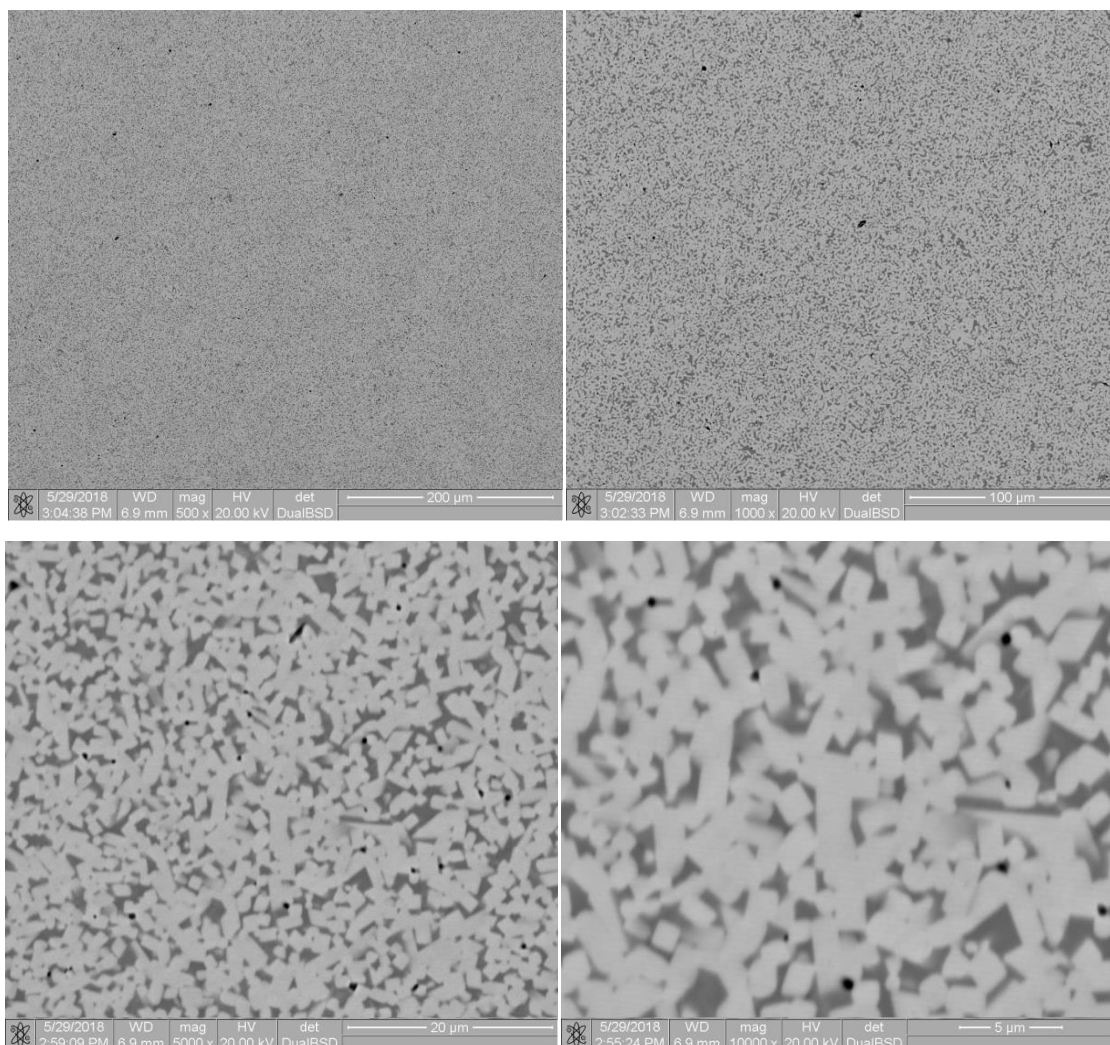


Рис. 3.4 Микроструктура образца в состоянии после отжига при 1200 °С в течение 10 минут

Микроструктура образца после отжига при 1200 °С – однородная, «островки» металлической фазы не наблюдаются, зерна боридов увеличились в размере.

Размеры боридов увеличиваются с повышением температуры отжига (см. таб.3.1).

Размеры боридов

Состояние	Среднее значение, мкм	Минимальное значение, мкм	Максимальное значение, мкм
1120 °С	1,4±0,2	0,25	4,35
1140 °С	1,5±0,2	0,28	5,41
1160 °С	1,9±0,2	0,46	6,84
1200 °С	2,1±0,2	0,54	8,01

Крупные частицы образуются за счет переноса через жидкость растворенного в ней вещества более тугоплавкой фазы Mo_2FeB_2 с поверхности зерен меньшего размера к поверхности более крупных зерен. Этот процесс сопровождается растворением мелких частиц Mo_2FeB_2 , поверхностная энергия которых превышает критическую величину, в жидкой фазе, диффузией растворенных атомов в жидкости и осаждении частиц Mo_2FeB_2 на поверхности более крупных зерен. Форма частиц при осаждении на них растворенного вещества становится более равноосной, как мы видим из рисунков 3.2 - 3.4, при этом минимизируется свободная поверхностная энергия. Чем выше температура отжига, тем больше формируется жидкой фазы, и тем крупнее зерна, как мы видим из (рис.3.2-3.4).

Движущая сила данного процесса обусловлена стремлением системы перейти в более равновесное состояние с меньшей суммарной поверхностью раздела фаз.

На рисунке 3.5 мы наблюдаем нелинейную зависимость размера боридов от температуры спекания. Вероятной причиной этого является фазовый переход при температуре выше 1140 °С, при котором согласно работам Цунзюки [19] расплавляется остаточный аустенит.

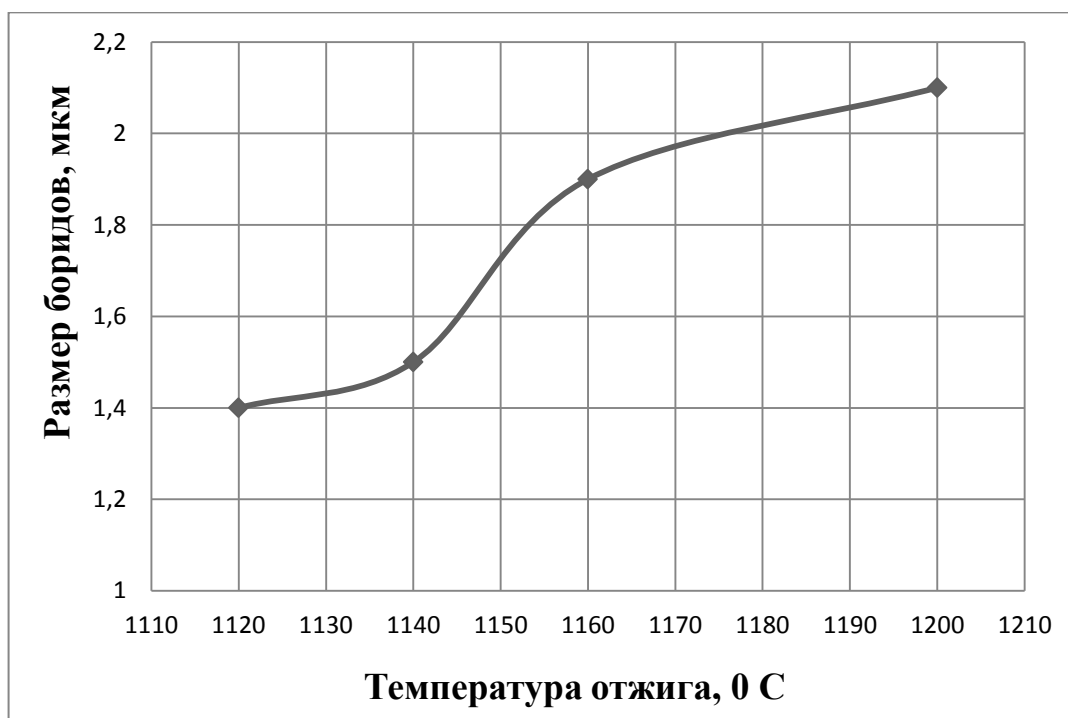


Рис. 3.5 Зависимость размеров боридов от температуры отжига

Доля «смоченных» границ увеличивается с увеличением температуры отжига (см. таб. 3.2, рис. 3.6)

С помощью методики определения связности зерен были полученные такие результаты (таб.3.2).

Таблица 3.2

Зависимость связности зерен от температуры отжига

Температура отжига	Связность зерен
1120 °С	0,42±0,09
1140 °С	0,33±0,09
1160 °С	0,31±0,09
1200 °С	0,23±0,09

Как мы видим из рисунка 3.6, существует обратная зависимость между температурой отжига и связностью зерен, с повышением температуры отжига параметр связности падает. Наименьшего значения параметр

связности достигает при температуре отжига 1200 °С.

Связность зерен между собой является фактором определяющим долю границ раздела твердое/твердое. Исходя из данного параметра, мы можем судить о процессе смачивания зерен. Как излагалось выше [14], рост температуры в ряде систем, способствует увеличению энергии границы твердое/твердое $\sigma_{ЗГ}$ до значения, превышающего энергию двух границ раздела жидкой и твердой фаз $2\sigma_{ТЖ}$, в результате происходит фазовый переход смачивания. Система, стремясь к минимизации энергии, рассекает границу зерен жидкой фазой, формируя жидкую прослойку. В результате уменьшается количество границ раздела твердое/твердое и увеличивается количество границ раздела твердое/жидкое.

Полное смачивание всех зерен произойдет в том случае, когда параметр связности достигнет значения нуля. Структура после полного «смачивания» будет состоять из зерен окруженных сплошными прослойками второй фазы.

Процесс смачивания оказывает влияние на свойства материала, так как способствует формированию равновесной структуры. В результате понижаются структурные напряжения в материале.

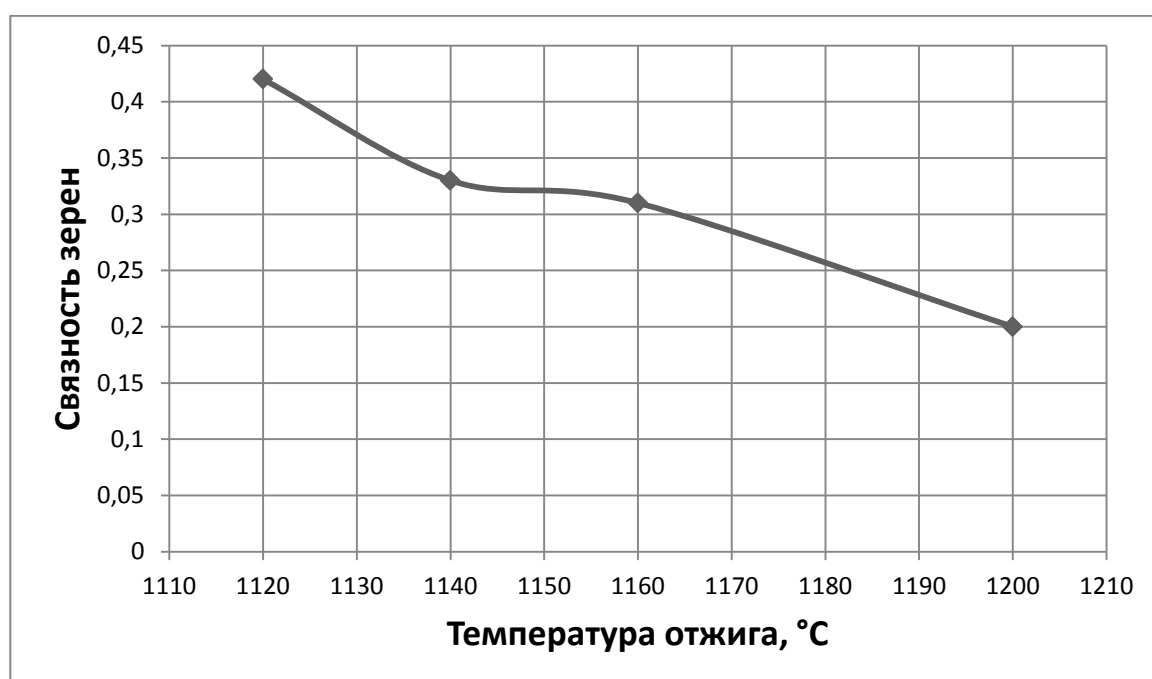


Рис. 3.6 Зависимость параметра связности от температуры отжига

3.2 Исследование влияния размера боридов на твердость и трещиностойкость кермета системы $\text{Mo}_2\text{FeV}_2\text{-Fe}$

Изменение микроструктуры в процессе отжига сказывается на показатели твердости (таб. 3.3).

Таблица 3.3

Зависимость твердости от размеров боридов

Размер боридов, мкм	Твердость, HV
$1,4 \pm 0,2$	1470 ± 30
$1,5 \pm 0,2$	1400 ± 30
$1,9 \pm 0,2$	1390 ± 30
$2,1 \pm 0,2$	1410 ± 30

Небольшое повышение твердости в образце после отжига при $1200\text{ }^\circ\text{C}$ (рис. 3.7) может быть связано с армированием микроскопическими частицами боридов, сформировавшимися в процессе охлаждения пересыщенного бором металлического расплава. Однако это увеличение находится практически в пределах разброса.

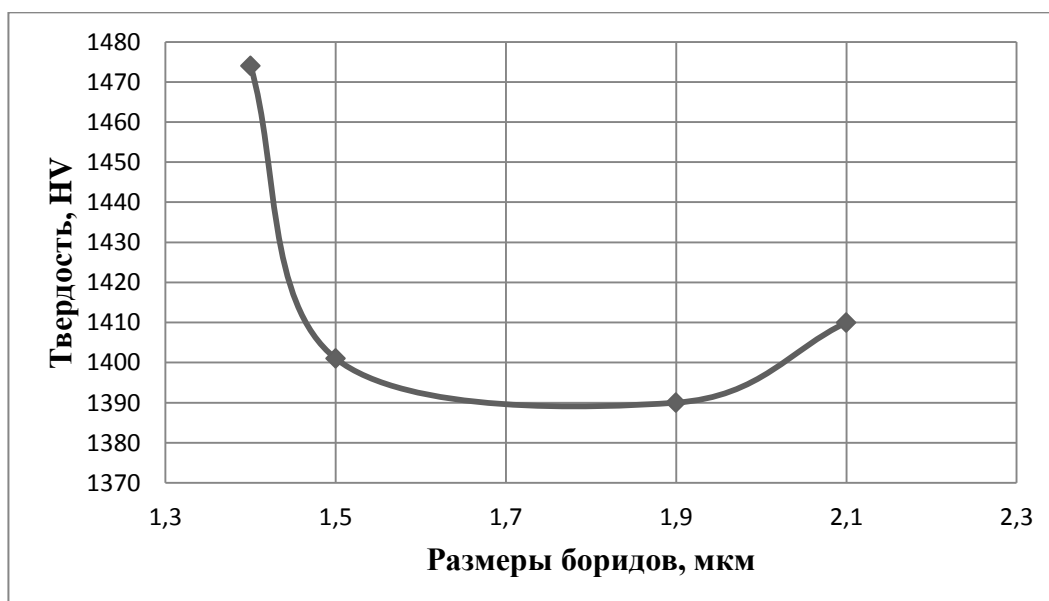


Рис. 3.7 Зависимость твердости от размеров боридов

Таблица 3.4

Трещиностойкость, кермета после отжига при 1120 °С, 1140 °С, 1160 °С и 1200 °С

Температура отжига	Трещиностойкость, МПа·м ^{1/2}
1120°С	10,9±0,4
1140°С	14,0±0,4
1160°С	14,5±0,4
1200°С	11±0,4

Как мы видим из расчетов, изменение микроструктуры оказывает значительное влияние на трещиностойкость кермета (таб.3.4) .

Трещиностойкость кермета увеличивается с повышением температуры отжига от 1120 °С до 1160 °С, что связано с увеличением размера боридов и толщины прослоек металлической связки (рис. 3.8).

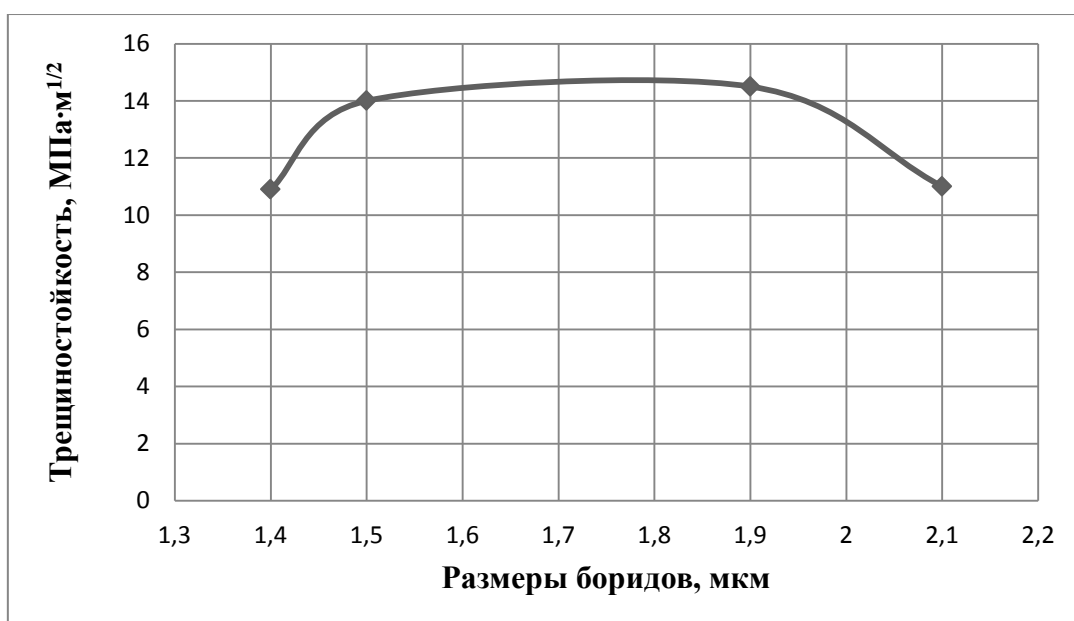


Рис. 3.8 Зависимость трещиностойкости от размеров боридов

После отжига при 1200 °С больше не наблюдаются «островки» металлической фазы, которые могут значительно влиять на распространение трещины.

Распространению трещины всегда предшествует стадия ее зарождения. Как известно, для зарождения трещины нужна избыточная энергия, которая накапливается в местах локальной концентрации напряжений — на границах зерен. Концентрация напряжений обусловлена геометрической природой и связана с несоответствием деформации на внутренних границах раздела. В нашем случае наибольшая концентрация напряжений сконцентрирована в месте контакта металлической связки и зерен боридов, поэтому зарождение трещин происходит преимущественно на межфазной границе.

Связи между атомами в тугоплавкой фазе Mo_2FeB_2 обусловлены электростатическим притяжением двух разнородно заряженных ионов, и потому эти связи жесткие. Для фазы железа характерна металлическая связь, когда в узлах кристаллической решетки расположены положительно заряженные ионы, которые окружают металлический газ.

Трещина может распространиться в тугоплавкой фазе Mo_2FeB_2 лишь, когда в устье дефекта напряжения превзойдут некоторую величину. Но так как модуль упругости этой фазы намного больше, чем металлической фазы, то трещине легче распространится в металлической фазе. В большинстве случаев трещина петляет между зёрнами боридов, огибая их. Поэтому трещиностойкость материала будут определять свойства металлической фазы. С увеличением толщины прослойки металлической связи, увеличится длина свободного пробега трещины в металлической связке. Угол вершины трещины будет затупляться по причине пластической деформации, протекающей в процессе продвижения трещины.

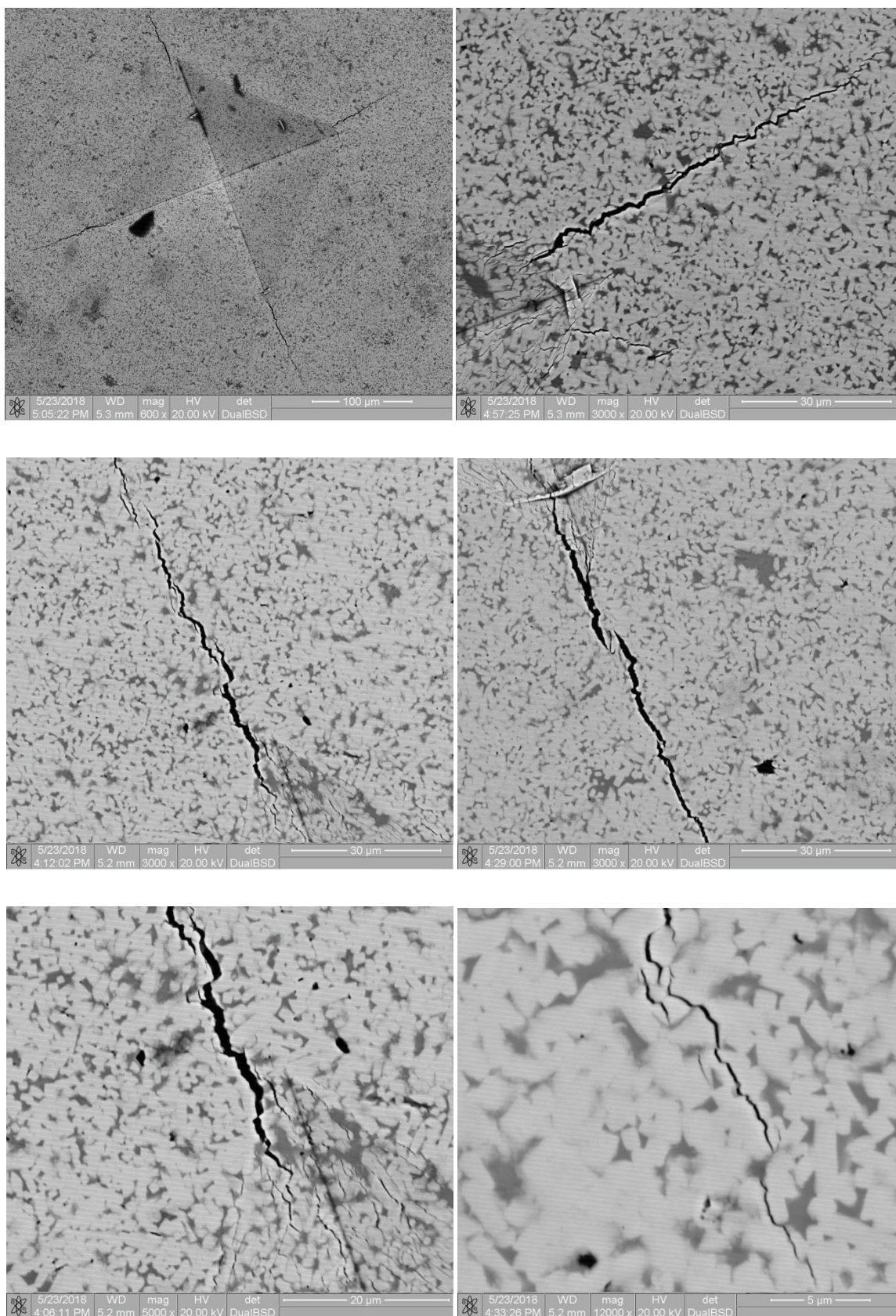


Рис. 3.9 Микроструктура образца в состоянии после отжига при 1140 °С и внедрения в поверхность индентора под нагрузкой 588 Н

Как видно из рис. 3.9, происходит преимущественно межкристаллитное разрушение. Местами трещина ветвится, разделяясь на несколько других. Ветвление трещины связано с ее высокой чувствительностью к изменению упругого поля, вследствие остаточных напряжений, возникающих за счет разницы коэффициентов термического расширения материала связки, и тугоплавкой составляющей. Избыток поступающей энергии от напряженного объема используется на формирование поверхностей, то есть упругая энергия компенсируется за счет поверхностной энергии. В случае ветвления трещины, формируются не две поверхности, а четыре, и более, запас упругой энергии существенно снижается и трещина замедляет свой рост.

Ветвление зависит от размера зоны пластической деформации. В нашем случае, если толщина прослойки металлической фазы меньше, чем размер зоны - ветвление неизбежно. Произвести расчет можно, исходя из формулы Ирвина -

$$r = \frac{K^2}{2\pi\sigma_{0,2}^2} \quad (3.1)$$

где r – размер зоны пластической деформации, м,

K – трещиностойкость $\text{МПа}\cdot\text{м}^{-1/2}$, $\sigma_{0,2} = 196 \text{ МПа}$ – предел текучести для стали 12Х18Н10Т.

Подставив значения, получим размер зоны пластической деформации

$$r = \frac{K^2}{2\pi\sigma^2} = \frac{1,4^2}{2 \times 3,14 \times 196^2} = \frac{1,96}{241252,48} = 8,12 \cdot 10^{-6} \text{ м} = 8,12 \text{ мкм} \quad (3.2)$$

Сравним полученную величину с размером боридов в образце, подвергнутому отжигу при $1140 \text{ }^\circ\text{C}$ – $1,5 \text{ мкм}$. Можно сделать вывод, что размер зоны пластической деформации значительно превосходит толщину металлической прослойки, и потому трещина ветвится. Разбившись на более мелкие трещины, трещина теряет свою скорость и останавливается.

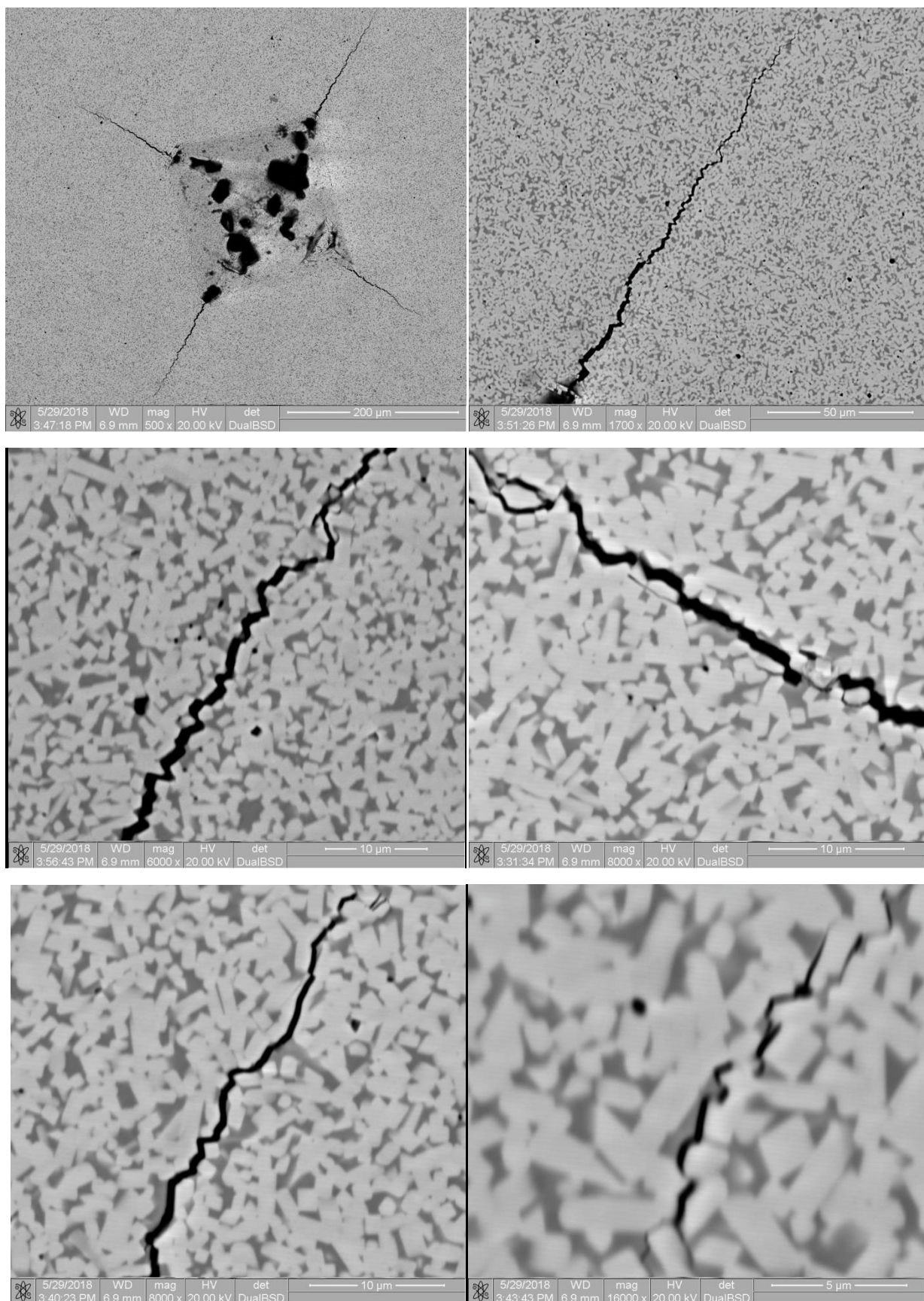


Рис. 3.10 Микроструктура образца в состоянии после отжига при 1200 °С и после внедрения в поверхность индентора под нагрузкой 588 Н

Траектория движения трещины в образце, полученном после отжига при 1200 °С, мало отличается от предыдущей (рис. 3.10), зато длина пути пробега заметно увеличивается. Падение трещиностойкости в образце связано с упрочнением металлической фазы, вследствие ее насыщения бором и формированием микроскопических частиц боридов. Равномерное распределение частиц боридов в матрице ведет к локальному уменьшению длины свободного пробега трещины в металлической фазе, что приводит к снижению трещиностойкости.

На рис. 3.11 мы наблюдаем обратно пропорциональную зависимость значения трещиностойкости от твердости. Такая зависимость свидетельствует об одновременном влиянии укрупнения зерен: отрицательно на твердость материала и положительно на трещиностойкость.

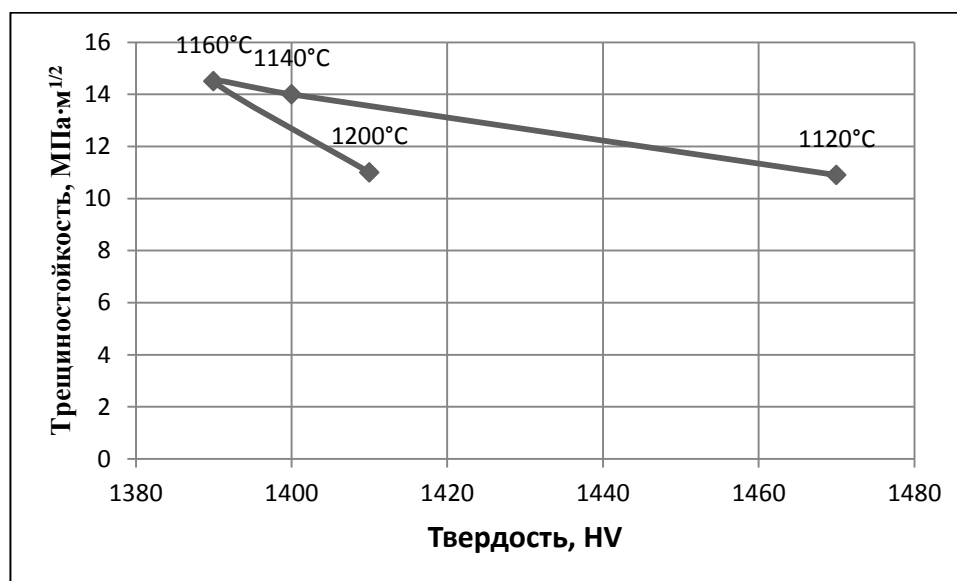


Рис. 3.11 Зависимость значения трещиностойкости от параметров твердости при разных температурах спекания.

ВЫВОДЫ

Исследование влияния отжига на структуру кермета системы Mo_2FeB_2 , показало, что в процессе отжига в температурном интервале 1120-1200°C происходит увеличение размеров боридов за счет переноса легирующих элементов через жидкую фазу. С повышением температуры увеличивается доля смоченных жидкой фазой зерен боридов.

Исследовано влияние размера боридов на трещиностойкость и твердость кермета системы Mo_2FeB_2 . Было показано, что при увеличении размера боридов снижаются значения твердости и повышаются значения трещиностойкости, что связано с увеличением прослойки металлической фазы и вязкости кермета.

Однако зависимость величины трещиностойкости от размеров боридов (и твердости) не является линейной и имеет максимум, при этом при увеличении температуры отжига до 1200 С и соответствующего роста боридов до значения $2,1 \pm 0,2$ мкм трещиностойкость снижается. Предполагается, что это связано с формированием пересыщенной бором эвтектики, при кристаллизации которой выделяются вторичные дисперсные бориды, снижающие пластичность металлической связки.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Матренин С.В., Слосман А.И. Техническая керамика: Учебное пособие. – Томск: Изд-во. ТПУ, 2004. 75 с.
2. Либесон, Г. А Процессы порошковой металлургии / Г. А. Либесон, В. Ю. Лопатин, Г. В. Комарницкий. – М.: Мисис, 2002. - 320 с.
3. Megabook .ru: универсальная энциклопедия Кирилла и Мефодия [Электронный ресурс].- Режим доступа: <http://www.megabook.ru/article/Керметы>, свободный. – Загл. с экрана.
4. Порошковая металлургия [Электронный ресурс]:курс лекций/Чапала Ю.И, Горелик Н.Е.-Электрон.дан.-Метотехника, 2017.-156с.
5. Schubert W.D., Neumeister H., King G., Lux B. Hardness to toughness relationship of fine-grained WC-Co hardmetals, Int. J. Refract. Met. hard mater., No. 16, pp. 133-142 (1998).
6. Савицкий, А. П. Жидкофазное спекание систем с взаимодействующими компонентами /А. П. Савицкий. – Новосибирск: Наука. сиб. отд-ние, 1991.-184 с
7. Осокин Е.Н., Верхотуров А.Г. Процессы порошковой металлургии. Лекции. ВУЗ: НМетАУ.
8. Электронный ресурс. Режим доступа: libraryno.ru/5-3-spekanie-proekt_and_proizv_zagot/
9. Электронный ресурс. Режим доступа: https://studopedia.ru/15_132041_zhidkofaznoe-spekanie.html
10. Cahn J. W., Chem J. Critical point wetting, Phys., No. 8, pp. 36-67 (1977).
11. Ebner C., Saam W.F. New Phase-Transition Phenomena in Thin Argon Films. Phys. rev. mater, No. 25, pp. 1486–1489 (1977).
12. Rabkin E.I., Shvindlerman B.B, Straumal L.S. Grain boundaries phase transition and critical phenomena, Int. J. mod. phys., No. 19, pp. 2989–3028 (1991).

13. Boinovich L., Emelyanenko A. Wetting behaviour and wetting transitions of alkanes on aqueous surfaces, *Advances in Colloid and Interface Science*, pp. 44–55 (2009).
14. Страумал, А. Б. Полное, неполное и псевдонеполное смачивание границ зерен твердой и жидкой фазой [Электронный ресурс]: диссертация.- /А.Б. Страумал.-Электронные данные.-Москва: МИСиС, 2017. –Режим доступа: http://Straumal_dis.pdf.ru
15. Moon J., Garoff S., Wynblatt P., Suter R. Pseudopartial wetting and precursor film growth in immiscible metal systems *langmuir*. No 2, pp. 402–408 (2004).
16. Dalgleish B.J., Saiz E., Tomsia A.P., Cannon R.M., Ritchie R.O. Interface formation and strength in ceramic-metal systems. *Scripta Metallurgica et Materialia*. No 8, pp. 1109–1114 (1994).
17. Когтенкова, О.А. Фазовые переходы смачивания границ зерен в перитектических сплавах медь– кобальт/ А.Б. Страумал, Н.С. Афоникова, А.А. Мазилкин, К.И. Колесникова, Б.Б. Страумал// *Физика твердого тела*.- 2016.-№4.- С. 721-724.
18. Лалазарова Н. А. Технология изготовления изделий из порошков и пластмасс [Электронный ресурс]: лекция.-/ Н. А. Лалазарова.- Электронные данные. – Харьков:ХНАДУ.
19. Tsuneyuki I. Tsuneyuki I., Teiichi A. Reaction sintering of an Fe-6 wt pct B-48 wt pct Mo alloy in the presence of liquid phases. *Metallurgical transactions*. 1989. Pp.18-24.
20. Haizhou Y., Wenjun L., Ping F., Yong Z. Synthesis and microstructure evolution during vacuum sintering of Mo_2FeB_2 based cermets. *Journal of Refractory Metals and Hard Materials*.. No. 45, pp. 48–52 (2014)
21. Xianhu R., Liming Y., Yongchang L., Huijun L., Jiefeng W., Zhihong L. Effects of extra boron addition on the liquid-state sintering process and properties of hard Mo_2FeB_2 -based cermets. *Journal of Refractory Metals and Hard Materials*. No. 61, pp. 207–214 (2016).

22. Haizhou Y., Haizhou Y., Yong Z., Wenjun L., Jianzhi Z., Weihao X. Effect of Mn content on the microstructure and mechanical properties of Mo₂FeB₂ based cermets. *Journal of Refractory Metals & Hard Materials*. No. 28, pp. 286–290 (2010).
23. Komai M., Ken-ichi T., Tadao W., Yoshikazu K. Effects of cobalt on the properties and phase formation of Mo₂FeB₂ complex boride base hard alloys. *The American Institute of Physics*. Pp. 578-581 (1991).
24. Ke D., Pan Y., Xu Y., Yang L., Wu R., Lu Z. Microstructure and mechanical properties of Mo₂FeB₂ ceramic-steels with Nb/V addition. *Advances in applied ceramics* (2016).
25. Qingfang W., Qingfang W., Yingjun P., Bing H., Lei Z. Effects of alloys on Microstructure and Properties of Mo₂FeB₂-based Cermets. *Advanced Materials Research Vols*. Pp. 399-402 (2012).
26. Abenojar J., Martínez M.A., Velasco F. Study of the system Mo-Fe-B for wear-resistant materials. *Materials Science Forum Vols*. Pp. 591-593 (2008).
27. Haizhou Y., Wenjun L., Yong Z. Effect of carbon content on the microstructure and mechanical properties of Mo₂FeB₂ based cermets. *Journal of Refractory Metals and Hard Materials*. No. 29, pp. 724–728 (2011).
28. Palanisamy B., Upadhyaya A. Phase Evolution in Boride-Based Cermets and Reaction Bonding onto Plain Low Carbon Steel Substrate. *Journal of Materials Engineering and Performance*. No. 4, pp. 508-515 (2012).
29. Randan M. G., Pavan S., Seong J. P. Review: liquid phase sintering. *J. mater*. Pp. 1-39 (2008).
30. B. Roebuck, E. G. Bennett. Hardmetal toughness tests: Vamas interlaboratory exercise. *Technical working area 21 mechanical tests for hardmetals*. Pp. 7-10 (2005) .