

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

ИНСТИТУТ ИНЖЕНЕРНЫХ И ЦИФРОВЫХ НАУК
КАФЕДРА МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЯ И НАНОТЕХНОЛОГИЙ

**ВЛИЯНИЕ ЛЕГИРОВАНИЯ НА МЕХАНИЧЕСКИЕ
СВОЙСТВА КЕРМЕТОВ НА ОСНОВЕ БОРИДОВ**

Выпускная квалификационная работа
обучающегося по направлению подготовки 22.03.01 Материаловедение и
технологии материалов
очной формы обучения, группы 12001516
Николаева Алексея Игоревича

Научный руководитель
к.ф.-м.н., с.н.с.
Вершинина Т.Н.

БЕЛГОРОД 2019

Оглавление

Введение.....	3
Глава 1 Обзор литературы.....	4
1.1 Общие сведения о керметах.....	4
1.2 Жидкофазное спекание	8
1.3 Керметы на основе боридов $\text{Mo}_2\text{NiB}_2\text{-Ni}$	16
1.4 Влияние легирования Cr на микроструктуру и механические свойства керметов на основе $\text{Mo}_2\text{NiB}_2\text{-Ni}$	23
Глава 2 Материал и методика исследования.....	25
2.1 Материал исследования	25
2.2 Методика подготовки образцов к металлографическим исследованиям	26
2.3 Растровая электронная микроскопия.....	26
2.4 Методика определения твердости.....	27
2.5 Методика определения трещиностойкости	28
2.6 Методика проведения рентгенофазового анализа.....	29
2.7 Определение среднего размера боридов по методу случайных секущих	30
Глава 3 Результаты исследования и их обсуждения	31
3.1 Влияние соотношения Mo/V и углерода на микроструктуру и фазовый состав керметов $\text{Mo}_2\text{NiB}_2\text{-Ni}$	31
3.2 Влияние соотношения Mo/V и углерода на твердость и трещиностойкость.....	36
3.3 Влияние температуры на микроструктуру и фазовый состав керметов $\text{Mo}_2\text{NiB}_2\text{-Ni}$	37
3.4 Исследование влияния легирования Cr на микроструктуру, фазовый состав и механические свойства	42
3.5 Экономическая целесообразность	44
Выводы	46
Список использованной литературы.....	47

Введение

В последние десятилетия для производства современных режущих инструментов интенсивно применяют твердые сплавы и керметы. Они состоят из карбидов, боридов, нитридов скрепленных кобальтовой, никелевой или молибденовой связкой. Данные материалы обладают высокой твердостью, износостойкостью и жаропрочностью. Инструменты, оснащенные твердыми сплавами и керметами, хорошо сопротивляются истиранию сходящей стружкой и материалом заготовки и не теряют своих режущих свойств при температуре нагрева до 1100°C. Скорость резания инструментами, оснащенными твердыми сплавами и керметами, в 3-4 раза превосходит скорость резания инструментами из быстрорежущей стали. Твердосплавные инструменты пригодны для обработки закаленных сталей, а также неметаллических материалов, таких как стекло, фарфор. Применение керметов позволяет вести обработку металлов со сверхвысокими скоростями резания, так как они обладают очень высокой твердостью, износоустойчивостью и красностойкостью.

Одними из перспективных материалов являются керметы на основе боридов Mo_2NiB_2 , которые привлекают большое внимание вследствие их отличной коррозионной стойкости, теплостойкости, вязкости разрушения, высокой прочности и твердости. Эти керметы были успешно применены в условиях износа, например, в качестве материалов для изготовления деталей машин для литья под давлением, материалов для изготовления фильер для экструзии меди [9]. В качестве связки в данном материале выступает никель. Керметы на основе системы $\text{Mo}_2\text{NiB}_2\text{-Ni}$ показывает превосходные механические свойства и экономические преимущества по сравнению с другими типами керметов.

Несмотря на более чем тридцатилетнюю историю исследований этого типа керметов на основе тройных боридов, в литературе встречаются единичные работы, посвященные изучению механических свойства данного типа материалов. Настоящая работа посвящена исследованию влияния легирования на механические свойства керметов на основе боридов $\text{Mo}_2\text{NiB}_2\text{-Ni}$.

Глава 1 Обзор литературы

1.1 Общие сведения о керметах

Керметы (керамико-металлические, металлокерамические материалы), композиционные материалы, содержащие металлы (сплавы) и один или несколько видов керамики. Представляют гетерогенную композицию с относительно малой взаимной растворимостью фаз. Керметы сочетают свойства керамических материалов высокие твёрдость и сопротивление износу, тугоплавкость, жаропрочность и др. и металлов теплопроводность, пластичность.

По свойствам и применению различают:

1) высокотемпературные керметы, используемые для изготовления деталей газовых турбин, арматуры электропечей, в ракетной и реактивной технике и так далее. К этой группе керметов относят, например, материалы из Al_2O_3-Cr , $Al_2O_3-ThO_2-Cr-Mo$, Al_2O_3-W-Cr , а также большую группу керметов на основе карбида Ti , Ni , Co , Cr , Mo , W , Al и их сплавами;

2) твердые износостойкие керметы, используемые для получения деталей, работающих на износ, а также в качестве режущих инструментов. К этой группе керметов относят материалы на основе карбидов и нитридов Ti , Te , Nf и др.; кермет металлический сплав резание

3) керметы, используемые в специальных областях техники:

- в атомных реакторах (тепловыделяющие элементы и др. детали из композиций UO_2-Al , $MgO-Ni$, Al_2O_3-Cr),
- в электротехнике и электронной технике ($C-Cu$ для электрощеток, ThO_2-Mo или ThO_2-W для усиления эмиссионной способности катодов и др.),
- в тормозных устройствах (некоторые фрикционные материалы, содержащие металлические и неметаллические компоненты - Cu , Fe , Ni , Co , Al_2O_3 , SiO_2 и др.).

Свойства керметов зависят от свойств наполнителя и матрицы, а также объемного соотношения и адгезии между ними. Неметаллические фазы в керметах придают им требуемые эксплуатационные характеристики, так как обладают ими в свободном состоянии. Содержание керамической фазы в керметах колеблется от 15 до 85% (по объему). Металлическая матрица в керметах объединяет твердые частицы в единый композиционный материал, обеспечивая изделиям необходимую прочность и пластичность. В качестве металлических компонентов используют — Cr, Ni, Al, Fe, Co, Ti, Zr и сплавы на их основе.

По природе керамической составляющей керметы делят на:

- оксидные (Al_2O_3 , Cr_2O_3 , SiO_2 , ZrO_2),
- карбидные (SiC , Cr_3C_2 , TiC)
- нитридные (TiN),
- боридные (NiB_2 , Cr_2B_2 , TiB_2 , ZrB_2),
- керметы на основе силицидов ($MoSi$) и других тугоплавких соединений и др.

По применению — жаропрочные, износостойкие, высокоогнеупорные, коррозионностойкие и др.

Микроструктура керметов может представлять собой:

- керамическую матрицу, внутри которой расположены металлические включения;
- металлическую матрицу с изолированными между собой керамическими частицами;
- два равноправных каркаса из металла и керамики;
- статистическую смесь керамических и металлических частиц.

Керметы делятся на два класса:

1. Собственно керметы (Al_2O_3 и металлическая связка до 10%).
2. Карбидно-оксидная керамика (Al_2O_3 и карбиды тугоплавких элементов).

Оба класса отличаются теплостойкостью и твердостью (на уровне чистой минералокерамики) и имеют увеличенную в 1,5...3,0 раза прочность. При этом стоимость их значительно превышает стоимость чистой керамики, которая является самым дешевым инструментальным материалом.

Также как керамика, керметы химически инертны к черным металлам. В нашей стране разработаны керметы ВЗ, ВОК60 и др. В настоящее время освоен выпуск керамики ЛЦК20 (TiCN), легированной цирконием, на никель-молибденовой связке, кортинита и оксидно-нитридной минералокерамики ОНТ (20 (Al₂O₃ + TiN). Твердость кортинита HRC 92...94, предел прочности при изгибе 650...750 МПа, при сжатии 2000...2500 МПа, теплопроводность 30 Вт/м², модуль упругости 395 ГПа.

Различные марки керметов разработаны рядом зарубежных фирм. В США фирма Carborundum выпускает пластины из кермета, содержащего 89...93% Al₂O₃ и 7...11% металлической связки. Он имеет $\sigma_i = 300...600$ МПа и HRA 93...94. Другой кермет этой фирмы, названный Cemented Carbide, имеет прочность $\sigma_i = 550...700$ МПа. Карбидно-оксидная керамика американского производства содержит: 88,5% Al₂O₃; 10,8% TiC; 0,4% WO₃ и 0,3% MgO. Она характеризуется следующими свойствами: плотность 4,16 г/см³, $\sigma_i = 700$ МПа, $\sigma_c = 3150$ МПа, теплостойкость 1090°C, HRA 92. Керметы, в отличие от чистой керамики, имеют темный цвет.

В Японии выпускаются квадратные и треугольные пластины из кермета ТК со следующими характеристиками: $\sigma_i = 500...7000$ МПа $\sigma_c = 3000...4000$ МПа, HRA 92...93, теплостойкость 1200°C.

Целый ряд марок керметов разработан в Германии. Карбидно-оксидные керамики С40 и Д25 содержат в своем составе, соответственно, 60 и 75% Al₂O₃, 40% (WC + Mo₂C) и 25% (Mo₂C + TiC).

Кермет НС2ОМ состоит из 75% Al₂O₃ и 25% твердого раствора TiC + WC + Mo₂C. Он выпускается в форме квадратных, треугольных и ромбических пластин с длиной стороны 12 мм и толщиной 5...8 мм.

Все исследования показали, что керметы химически инертны к железу и углероду и поэтому не подвержены диффузионному износу. Нарост при резании сталей керметами не образуется. Обеспечивается более высокое, чем при обработке твердым сплавом, качество поверхности. Повышается производительность и стойкость инструмента. Как, собственно, керметы, так и карбидно-оксидная керамика значительно дешевле твердых сплавов и быстрорежущих сталей.

Малая склонность к диффузии в сочетании с низкой окисляемостью могут обеспечить при использовании керметов на чистовых и финишных операциях лучшее качество поверхности, чем при резании твердыми сплавами с покрытиями. Указанные свойства керметов обеспечили работу на более высоких скоростях резания, чем это позволяют обычные твердые сплавы. Расширение диапазона скоростей резания представляет новые возможности для оптимизации процесса обработки по таким параметрам, как качество обработанной поверхности, износ инструмента, стружкообразование.

Обычно керметы выпускаются в виде пластин различной формы и предусматривают механическое крепление их к державкам. Возможно их использование по принципу неперетачиваемых пластин. Экономически это даже выгоднее, так как пластина кермета гораздо дешевле пластины твердого сплава, значит, стоимость отходов минимальна.

В настоящее время применяется способ наклейки пластин на державки специальным теплостойким клеем, выдерживающим температуру до 100 С. Исследования, показали, что при резании стали со скоростью 400 м/мин ввиду очень низкой теплопроводности кермета опорная поверхность пластины толщиной 5 мм нагревается не более чем до 80 С. Прочность клеевого шва составляет 60 МПа.

1.2 Жидкофазное спекание

Спекание с участием жидкой фазы имеет широкое техническое применение при производстве различных типов порошковых композиционных материалов.

Термодинамическим условием эффективного жидкофазного спекания является стремление многокомпонентной системы к минимуму свободной поверхностной энергии и химического потенциала, как и при твердофазном спекании. Но в отличие от твердофазного при жидкофазном спекании из-за большей подвижности системы жидкое – твердое более наглядно проявляется действие основных движущих сил объемного уплотнения порошкового тела – сил капиллярного стягивания. Также при жидкофазном спекании в порошковом теле возникает своего рода капиллярная система, состоящая из твердой, жидкой и газообразной фаз.

Некоторые закономерности, характерные для спекания в присутствии жидкой фазы:

1. Образование жидкой фазы при спекании, как правило, сопровождается интенсификацией усадки, что в принципе позволяет получить спеченный материал с очень высокой плотностью и малой остаточной пористостью при относительно коротком времени процесса.

2. Эффект увеличения усадки зависит как от физико – химических характеристик компонентов, так и от количества жидкой фазы, размера частиц тугоплавкой составляющей и начальной пористости брикетов. Увеличение количества легкоплавкой составляющей способствует усадке, но при наличии некоторой взаимной растворимости компонентов изменение плотности при жидкофазном спекании может осложняться процессами гетеро-диффузии.

3. В некоторых случаях жидкая фаза присутствует при спекании лишь в течение ограниченного времени. Протекание процессов реактивной диффузии приводит к образованию других более тугоплавких фаз или к растворению жидкой фазы в твердой, и спекание осуществляется в основном в

твердой фазе. Жидкая фаза должна существовать вплоть до завершения процесса спекания для того, чтоб сформировалась беспористая структура.

Если в материале в процессе спекания наблюдается выделение интерметаллида, то будет наблюдаться исчезновение жидкой фазы, и в этом случае будет наблюдаться увеличение объема.

Процесс жидкофазного спекания часто приводит к получению металлических структур, обладающих особыми механическими свойствами; если та фаза, которая во время спекания была жидкой, сохраняет свои особенности в спеченном материале, то она очень часто придаёт ему уникальные свойства.

Можно выделить следующие стадии жидкофазного спекания [5] (Рисунок 1.2.1):

- 1) Стадия *перегруппировки* частиц. На этой стадии формируется структура, в которой частицы порошка взаимно упорядочиваются.

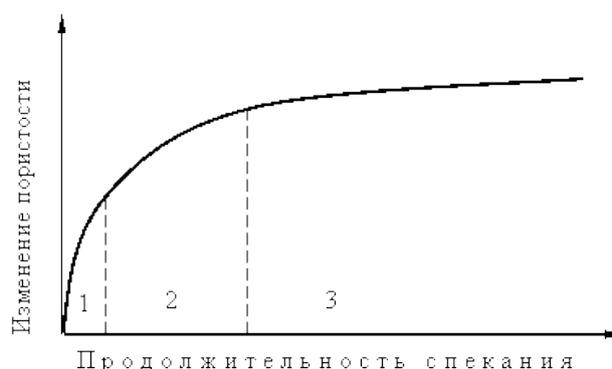


Рис. 1.2.1 Стадии жидкофазного спекания [5]

За счет совершения колебательных движений атомов, которые имеют место при повышении температуры, осуществляется перегруппировка частиц. С повышением температуры наблюдается увеличение отклонение этих колебаний от равновесного состояния. В связи с тем, что амплитуда колебаний растет, атомы становятся все больше неустойчивыми, и у них появляется возможность перескочить в соседние узлы из занимаемых ими узлов кристаллической

решетки. Атомы совершают свои движения по вакансиям и другим дефектам, которые всегда содержатся в кристаллической решетке [5].

Наибольшей подвижностью обладают те атомы, которые находятся у поверхности частиц и на выступах частиц, так как обладают повышенной поверхностной энергией. Вследствие этого, на начальном этапе спекания перемещаются именно те атомы частиц, которые располагаются на поверхности и на выступах частиц. Эти атомы беспрепятственно покидают занимаемые ими места (рисунок 1.2.2). Затем они концентрируются в узких участках пространства раздела фаз и становятся собственностью одновременно нескольких частиц.

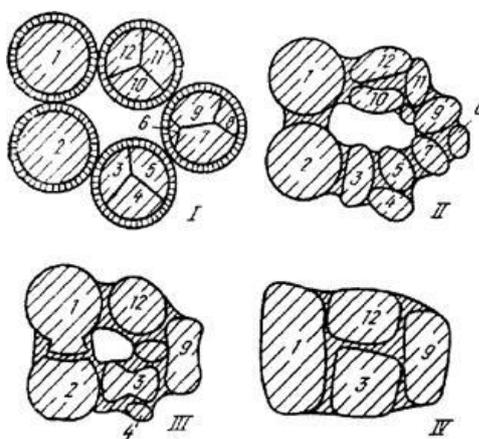


Рис. 1.2.2 Усадка при жидкофазном спекании порошкового тела (1-12 – зерна). Переориентация и перегруппировка порошковых частиц сопровождается уплотнением жидкой фазой пор [6]

2) Стадия **растворения-осаждения**. Данная стадия заключается в перемещении через жидкость атомов частиц фазы, с более высокой температурой плавления, с поверхности мелких частиц к поверхности крупных частиц. Этот процесс сопровождается растворением частиц небольшого размера и ростом частиц большего размера (Рисунок 1.2.2). Движущей силой данного процесса является минимизация поверхностной свободной энергии;

3) Стадия **твердофазного спекания**. Данная стадия заключается в выделении кристаллов частиц тугоплавкой керамической фазы, с формированием

жесткого каркаса (скелета). Это заключительный этап жидкофазного спекания. Исчезновение жидкой фазы связано с растворением жидкости в твердой фазе и ее кристаллизацией за счет увеличения концентрации тугоплавких элементов [6].

На долговечность и надежность сплавов и литых металлов существенным образом влияют множество факторов: элементный состав, микроструктура (количественное соотношение и распределение фаз, морфология и размеры зерен), уровень остаточных напряжений. В случае спеченных материалов указанные выше факторы играют все ту же определяющую роль. Но особо необходимо выделить такой параметр микроструктуры как остаточная пористость. При пористости вносятся изменения в состояние межзеренных границ, внутренних поверхностей раздела, связанных с наличием пор разной морфологии и размеров [7].

Наибольшее влияние на свойства спеченного материала оказывает структура границ между фазами и зернами. На характер формирующейся в процессе спекания микроструктуры (равновесной мелкозернистой структуры, или неравновесной структуры с включением крупных кластеров соседних фаз) влияет спектр углов разориентировки межфазных границ зерен. Вблизи крупных скоплений кластеров при воздействии напряжений наблюдается формирование областей упругих локальных искажений, которые впоследствии служат источниками и стимуляторами роста трещин [7].

Следующий по степени важности фактором, который определяет механические и физические свойства спеченных материалов, является остаточная пористость. Необходимо учитывать характер расположения пор по объему, материала, количество и форму пор. Вокруг пор наблюдается формирование поля упругих напряжений, и они аналогично надразам действуют, как эффективные концентраторы напряжений, что приводит к снижению как прочности, так и пластичности.

В отличие от литого состояния деформация образца в пористом спеченном материале происходит уже при сравнительно небольших нагрузках. Трещины образуясь под воздействием напряжений распространяются и местами сливаются в одну. Сравнимые результаты при испытаниях на растяжение и измерении твердости наблюдаются лишь в том случае, когда спеченный материал обладает высокой плотностью, близкой к литому состоянию [7].

Отрицательное влияние пористость оказывает и на ударную вязкость. Если для компактных литых материалов характерен рост ударной вязкости с увеличением температуры, то в случае пористых спеченных материалов не наблюдается резкое повышение ударной вязкости с ростом температуры.

Для высокопористых образцов при разрушении характерно формирование шероховатой поверхности, связанной с межкристаллитным разрушением. При этом степень шероховатости зависит от того насколько дисперсными были частицы порошка. Если пористость относительно низкая и составляет 3-5 %, то поверхность изломов имеет волнообразный рельеф с вытянутыми ямками. Зарождение трещин наблюдается в устьях пор и на границах фаз и зерен.

Пластичность спеченных материалов так же зависит от уровня пористости. Удлинение образцов сопровождается раскрытием микротрещин, которые соединяют отдельные поры, без видимой пластической деформации [7].

Формирование образца, характеризующегося с высокой плотностью, происходит лишь при хорошем смачивании всех частиц твердой фазы. Для этого следует подобрать оптимальные режимы спекания. Конечные свойства материала прямо зависят от характера протекания процесса смачивания, который является – важным технологическим параметром спекания.

Смачивание – это фазовый (поверхностный) переход, при котором наблюдается переход от неполного смачивания (контактный угол $\theta > 0$, (Рисунок 1.2.3а) к полному смачиванию ($\theta = 0$, (Рисунок 1.2.3 б) жидкой фазой твердой поверхности [8]. Смачивание протекает как на внешней поверхности, так и на внутренней границе раздела. Разница двух явлений заключается в том,

что в первом случае в равновесном состоянии пребывают три фазы: жидкая, твердая и газообразная, а во втором: жидкая и твердая (Рисунок 1.2.3 в, г).

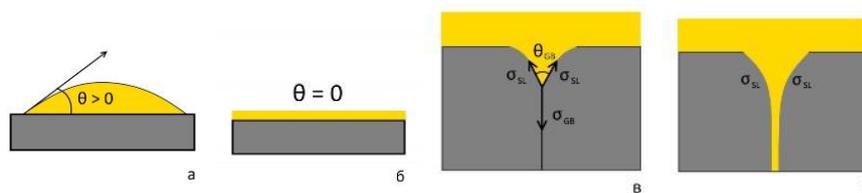


Рис.1.2.3 Смачивание. На поверхности (а, б) и на внутренней границе зерен (в, г)[8]

В этой связи величина контактного угла $\theta_{ГЗ}$ в месте выхода границы зерен на поверхность раздела твердой и жидкой фаз определяется двумя значениями поверхностных энергий: энергией границы зерен $\gamma_{ГЗ}$ и энергией межфазной границы раздела твердой и жидкой фаз $\gamma_{ТЖ}$ [9].

Движущей силой фазового перехода смачивания является разница между энергией границы зерна $\gamma_{ГЗ}$ и суммой энергий двух границ раздела жидкой и твердой фаз $2\gamma_{ТЖ}$. Если эта разница отрицательная, то границы зерен не полностью смочены жидкостью, так как контактный угол $\theta_{ГЗ} > 0$ (Рисунок 1.2.3 в). Если разница положительная, то есть $\gamma_{ГЗ}$ больше, чем $2\gamma_{ТЖ}$, то контактный угол равен нулю $\theta = 0$, и граница раздела полностью смочена жидкостью (Рисунок 1.2.3 г). Так как система стремится к минимуму энергии, то на границе раздела твердой фазы образуется прослойка из жидкой фазы. Структура после протекания полного «смачивания» при спекании состоит из зерен, окруженных сплошными прослойками второй фазы. Если реализуется неполное «смачивание», то образующаяся на границе раздела прослойка прерывистая в виде капель (жидкая фаза) или частиц (твердая фаза).

Энергия границы зерна $\gamma_{ГЗ}$ и энергия границы между твердой и жидкой фаз $\gamma_{ТЖ}$ повышаются со снижением температуры спекания. При росте температуры контактный угол $\theta_{зг}$ постепенно уменьшается 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 [9].

Количество жидкой компоненты является одним из факторов, влияющих на смачивание жидкостью твердых частиц. Так на рисунке 1.2.4 мы видим формирование сплошной прослойки по причине большого количества жидкости [9].

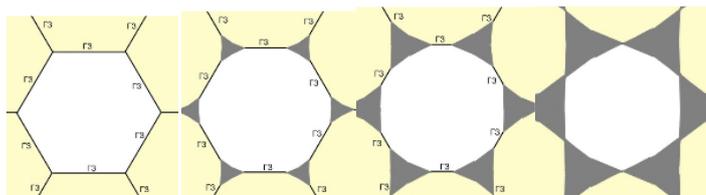


Рис. 1.2.4 Влияние количества жидкости на смачивание частицы твердой фазы при контактном угле больше нуля [9]

Если прослойка смачивающей фазы тонкая, она называется пленкой [10], а само явление носит название псевдонеполное смачивание [11].

Существуют некоторые отличия в структуре, сформировавшаяся после псевдонеполного смачивания от структуры, полученной в результате полного смачивания. Во-первых, разная толщина прослоек жидкой фазы. Толщина пленки, образующейся при псевдосмачивании составляет всего несколько атомных слоев. Во-вторых, в местах контакта объемных частиц второй фазы с тонкими прослойками, углы смачивания не равны нулю (Рисунок 1.2.5).

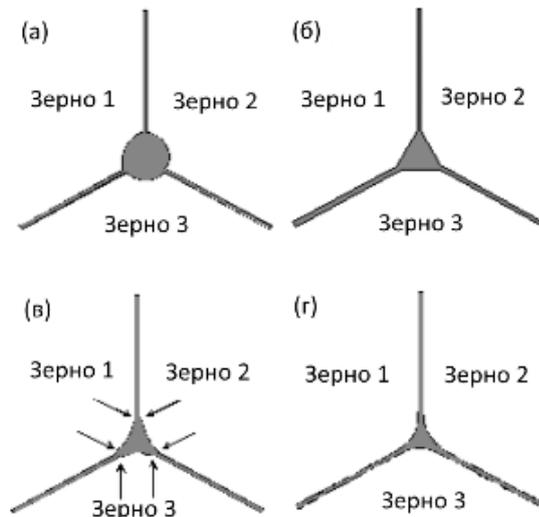


Рис. 1.2.5 Жидкая фаза в тройном стыке границ раздела и квазижидких тонких прослоек на границе:

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 [11]

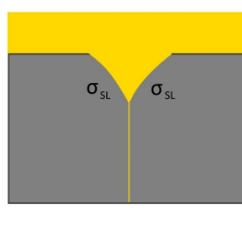


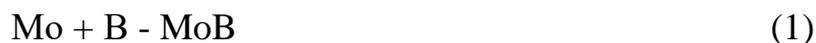
Рис. 1.7 Псевдонеполное смачивание (контактный угол не равен нулю), но на границе наблюдаются атомы второй фазы [11]

1.3 Керметы на основе боридов $\text{Mo}_2\text{NiB}_2\text{-Ni}$

Основными фазами в керметах на основе боридов Mo_2NiB_2 являются непосредственно борид Mo_2NiB_2 и матрица-связка никеля. Ni и Mo обозначают металлы, которые обычно выбирают из Cr, Mo, W, Ti, V, Nb, Ta, Hf и Co. Матрица связка представляет собой твердый раствор на основе металла.

На рисунке 1.3.1 представлена диаграмма состояния системы Mo-Ni-B. Из данной диаграммы можно видеть, что Mo_2NiB_2 может стабильно сосуществовать с металлической матрицей Ni или Mo. На этом основании учеными из Японии был предложен метод «реакционного спекания боридов» с использованием диборидов металлов и связующих металлов в качестве исходных материалов. Результатом этого спекания становился описанный выше кермет системы $\text{Mo}_2\text{NiB}_2\text{-Ni}$.

В работе [12] было показано, что при спекании при температуре до 700°C все компоненты находились в исходном состоянии (Рисунок 1.3.2). Бор в образцах не был обнаружен потому, что он добавлялся в аморфном состоянии. Когда температура спекания была увеличена до 800°C рентгенофазовый анализ показал (Рисунок 1.3.4) выделение фазы MoB, увеличение температуры до 850°C привело к снижению объемной доли моноборида молибдена и к появлению в структуре материала борида Mo_2NiB_2 , кристаллическая решетка которого изображена на рисунке 1.3.3. Большая часть фазы Mo_2NiB_2 была сформирована, а промежуточный продукт MoB исчез при 900°C . Таким образом, процесс реакционного спекания боридов ниже 900°C может быть описан протеканием следующих реакций:



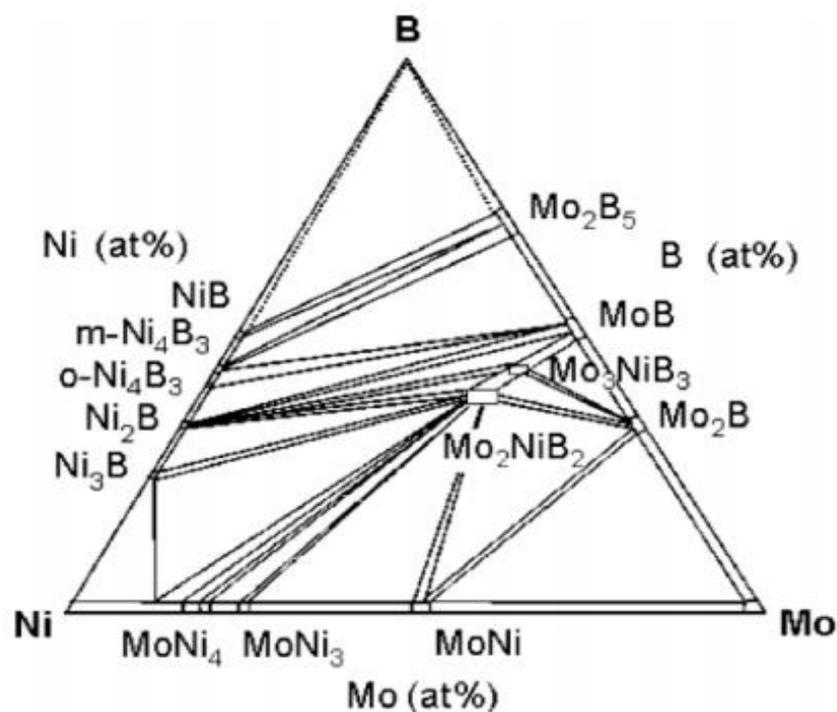
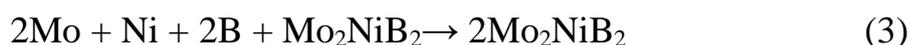


Рис.1.3.1 Фазовая диаграмма Mo – Ni – B при 1050 С [12].

Так же авторами работы было сделано заключение, что при дальнейшем росте температуры спекания появившиеся при 900°С бориды Mo_2NiB_2 становятся зародышами для дальнейшего роста данной фазы непосредственно из исходных компонент, которые еще остались в заготовке по реакции:



Изучение кривых термогравиметрического - дифференциального термического анализа (ТГА-ДТА) (Рисунок 1.3.5), проведенное в работе [13], показало, что жидкая фаза образуется при 1100°С. Благодаря этому имеет место рост плотности кермета при спекании. Наиболее эффективный рост плотности наблюдается в диапазоне температур 1100-1200°С. Аналогичные результаты были получены авторами работы [13].

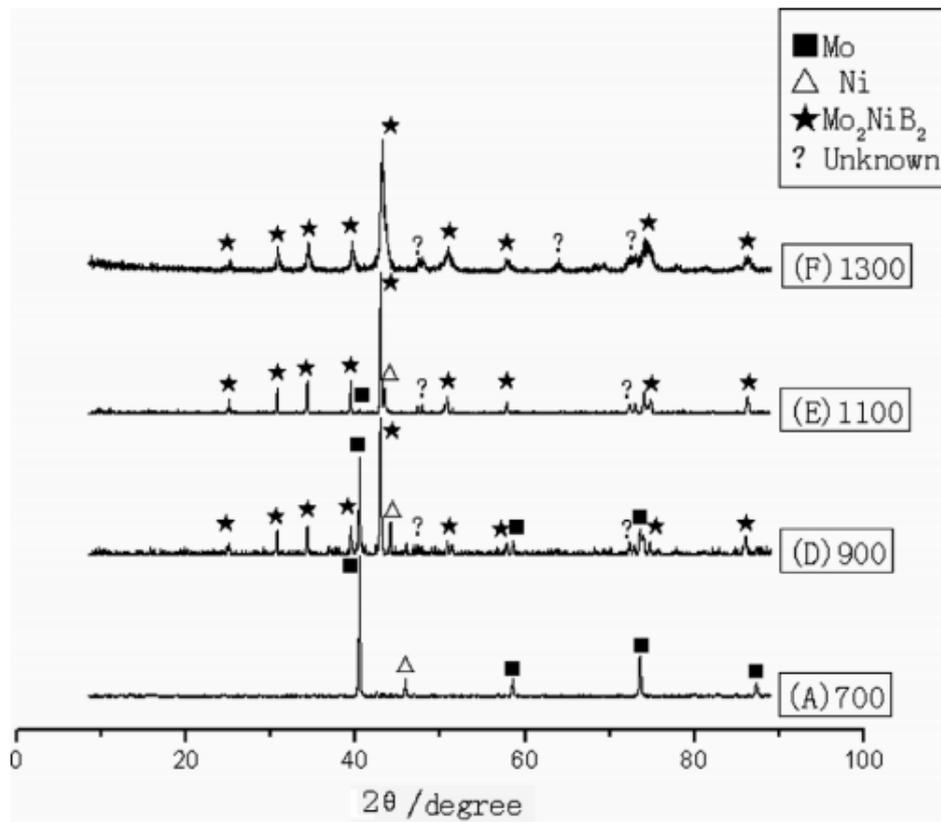


Рис.1.3.2 Рентгенограммы образцов спекаемых при 700, 900, 1100, 1300 °С

[12]

Orthorhombic-M₃B₂ : a=0.70945 b=0.45746 c=0.31733nm α=β=γ=90°

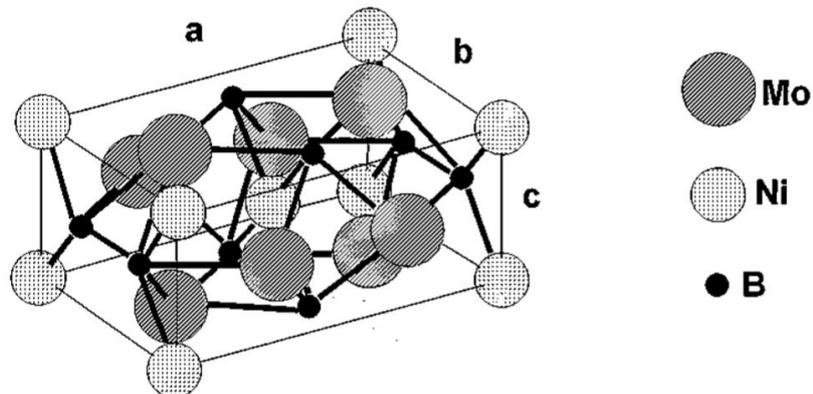


Рис.1.3.3 Кристаллическая решетка борида Mo₂NiB₂ [14]

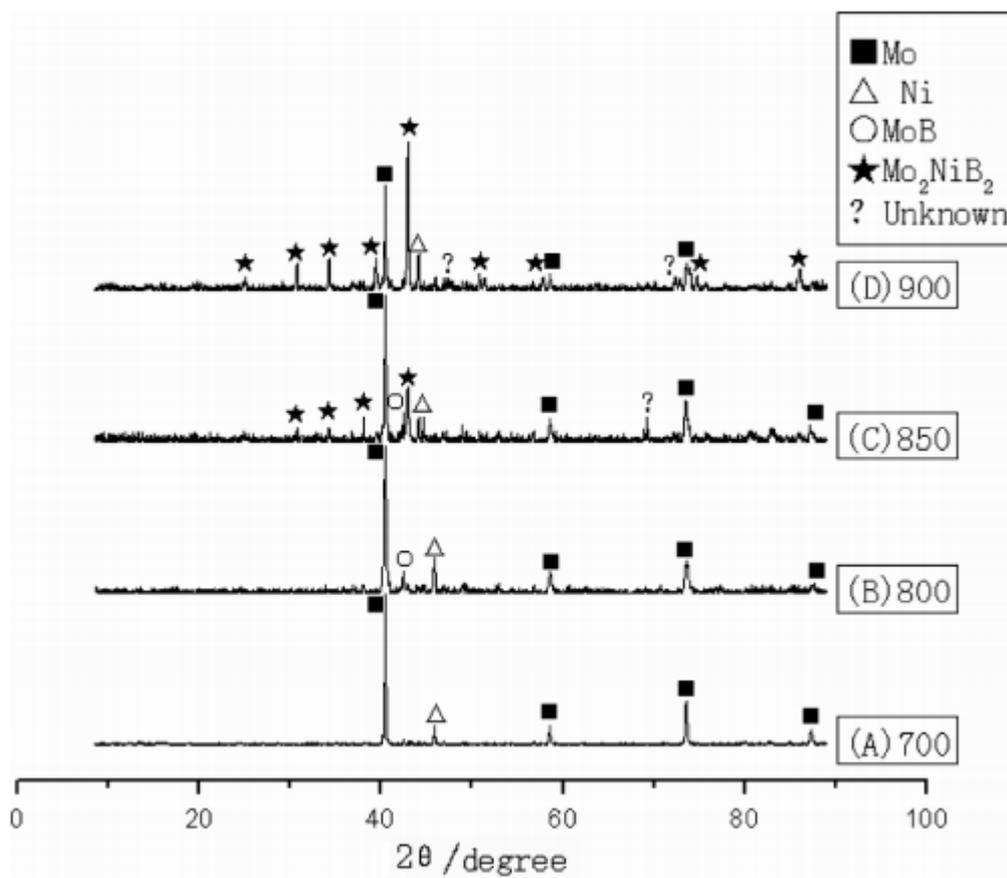


Рис. 1.3.4 Рентгенограммы образцов спекаемых при 700, 800, 850, 900°C [12]

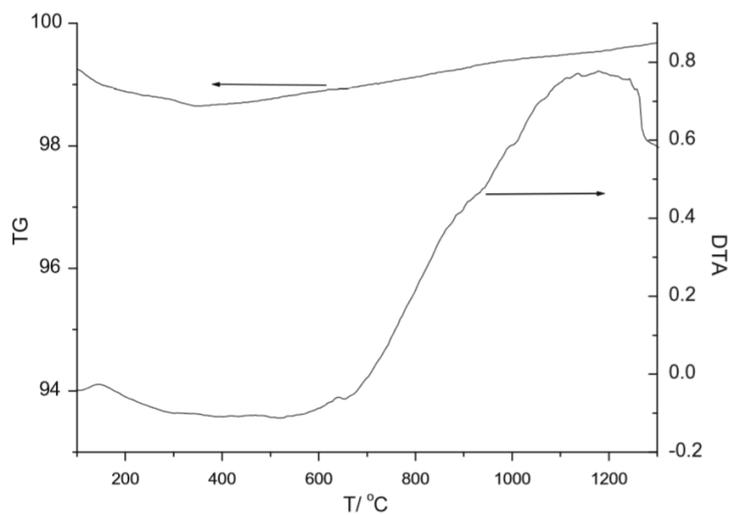


Рис.1.3.5 Кривая ТГА-ДТА анализа исходного материала, нагретого до 1300°C в атмосфере аргона [13]

В работе [15] было проведено исследование влияния времени размола на структуру и фазовый состав керметов системы Mo-Ni-B. Было показано, что вследствие механического взаимодействия исходных порошков с размольным стаканом, в составе конечного продукта размола появлялись такие элементы как углерод, кремний и фтор. С увеличением времени размола концентрация данных элементов в порошке увеличивалась. Исследование спеченных образцов кермета $\text{Mo}_2\text{NiB}_2\text{-Ni}$ показало, что в микроструктуре материалов присутствует не только борид Mo_2NiB_2 и твердый раствор на основе никеля, но и неизвестная фаза, которую авторы обозначили как Mo-Ni (Рисунок 1.3.6). При этом наибольшая ее объемная доля согласно рентгенофазовому анализу наблюдается в состоянии, спеченном из порошка, претерпевшего наиболее длительный размол в течение 15 часов (Рисунок 1.3.7), то есть соответствует состоянию, характеризующемуся с высоким содержанием углерода. При этом авторы отмечают, что в фазе Mo-Ni отсутствуют бор и углерод. Как можно видеть из рисунка 1.3.6 б, в микроструктуре спеченного кермета присутствуют мелкодисперсные частицы, их выделение авторы никак не комментируют.

Исследования влияния соотношения Mo/B на микроструктуру и механические свойства были проведены на примере кермета $\text{Mo}_2\text{NiB}_2\text{-Ni}$, дополнительно легированном ванадием, в работе [16]. Диапазон атомного соотношения Mo/B лежал в пределах от 1,0 до 1,3. Была обнаружена прямая зависимость механических свойств от фазового состава, сформированного в результате жидкофазного реакционного спекания. В частности, было показано, что предел прочности на разрыв (Рисунок 1.3.8) увеличивается с ростом Mo/B, показывает максимальное значение 3,25 ГПа при Mo/B=1,2 и при дальнейшем росте наблюдается ее спад. Такое поведение материала связано, во-первых, с тем, что состояние с Mo/B=1,2 имеет двухфазную структуру, характеризующуюся гомогенным распределением в связке очень дисперсного борида Mo_2NiB_2 (Рисунок 1.3.9). Во-вторых, в данном состоянии наблюдается наименьший коэффициент связности, что свидетельствует о хорошем смачивании боридом

жидкой фазой в процессе спекания (Рисунок 1.3.8). Твердость растет линейно с ростом Мо/В (Рисунок 1.3.6).

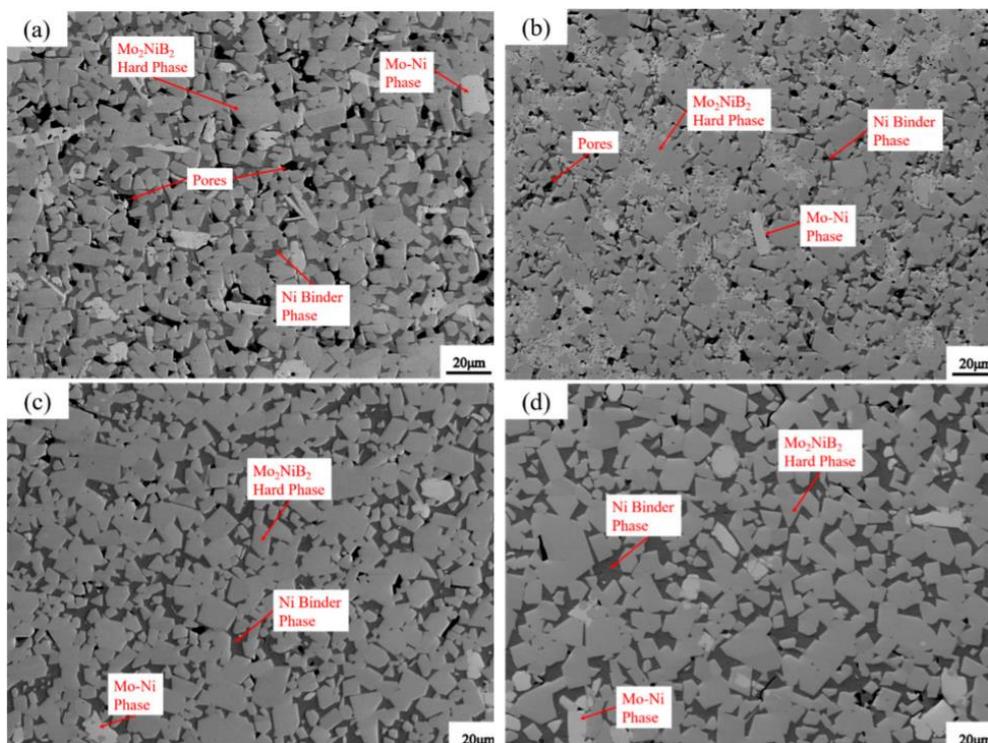


Рисунок 1.3.6 Изображение микроструктуры керметов $\text{Mo}_2\text{NiB}_2\text{-Ni}$, спеченных из порошков, подвергшихся размолу в течение: а – 1 час, б – 7 часов, с – 11 часов, д – 15 часов [15].

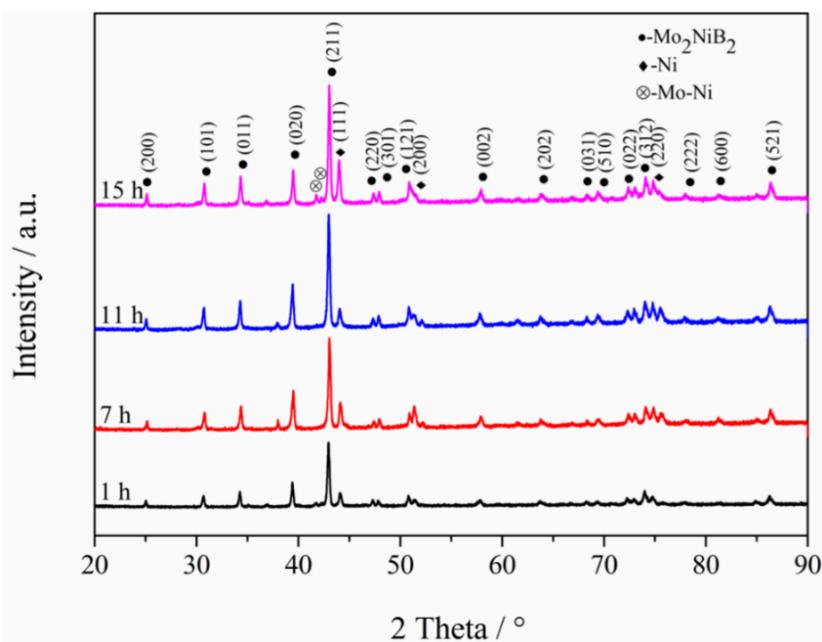


Рис. 1.3.7 Рентгенограммы керметов $\text{Mo}_2\text{NiB}_2\text{-Ni}$, спеченных из порошков, подвергшихся размолу в течение 1-15 часов [15].

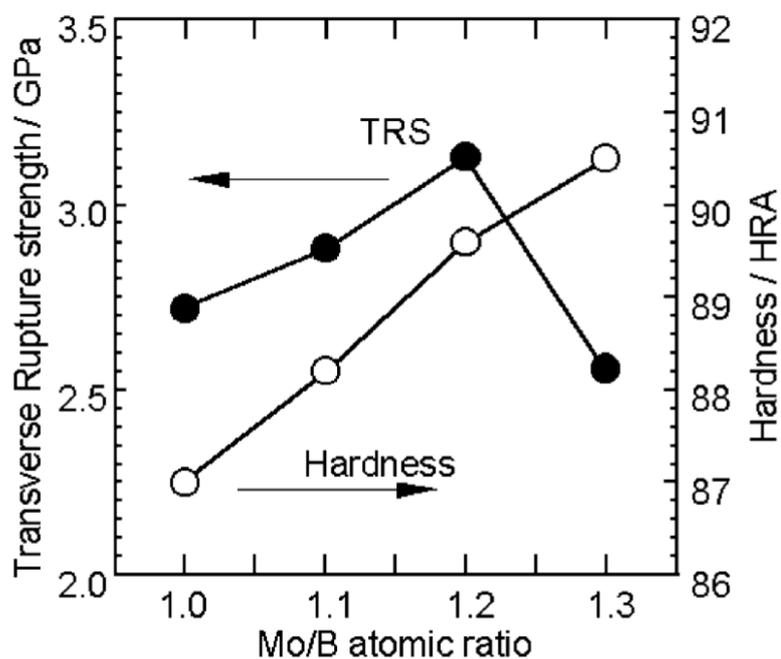


Рис. 1.3.8 Зависимость предела прочности на разрыв и твердости кермета Ni-5B-xMo-12.5V-2.5Mn от атомного соотношения Mo/B [16].

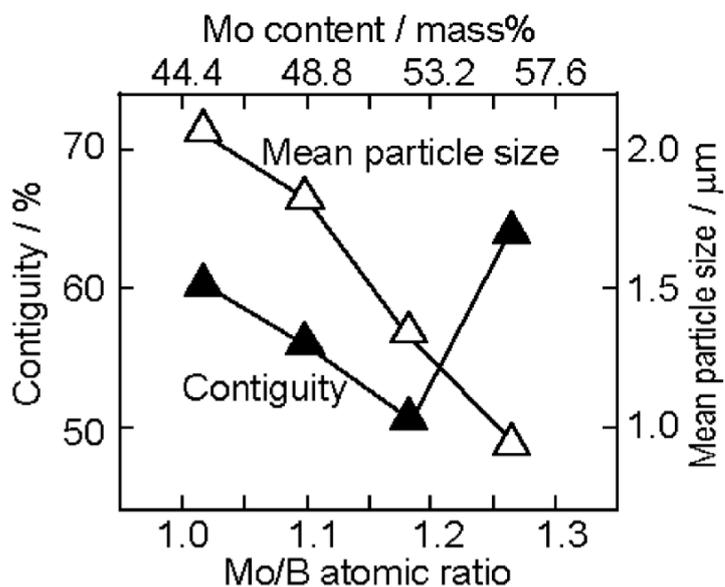


Рис 1.3.9 Зависимость среднего размера кристаллов борида Mo₂NiB₂ в кермете кермете Ni-5B-xMo-12.5V-2.5Mn от атомного соотношения Mo/B [16].

1.4 Влияние легирования Cr на микроструктуру и механические свойства керметов на основе $\text{Mo}_2\text{NiB}_2\text{-Ni}$.

Анализ влияния легирования хромом был проведен на примере сплавов $\text{Mo}_2\text{NiB}_2\text{-Ni}$ с содержанием хрома 5, 10 и 15 вес. %. Было обнаружено, что уже при 5 вес. % хрома происходит частичное превращение орторомбического борида Mo_2NiB_2 в тетрагональный, а при 15 вес. % имеет место его полная замена. Наибольший рост предела прочности на изгиб показало состояние, легированное 10 вес. % хрома, дальнейшее увеличение его концентрации приводит к незначительному уменьшению прочности (Рисунок 1.4.1). Твердость же монотонно растет при росте содержания хрома в материале (Рисунок 1.4.2) [17].

Исследование влияния легирования хромом и ванадием было проведено в работе [12]. Как было обнаружено, введение в состав V и Cr привело к тому, что часть боридов Mo_2NiB_2 с орторомбической кристаллической решеткой претерпели превращение в борид типа $\text{M}'_2\text{M}''\text{B}_2$ (где M' – атомы молибдена, а M'' – Ni, Cr или V) с тетрагональной кристаллической решеткой. Так же в работе было показано, что формирование тетрагональной фазы приводит к росту предела прочности на изгиб.

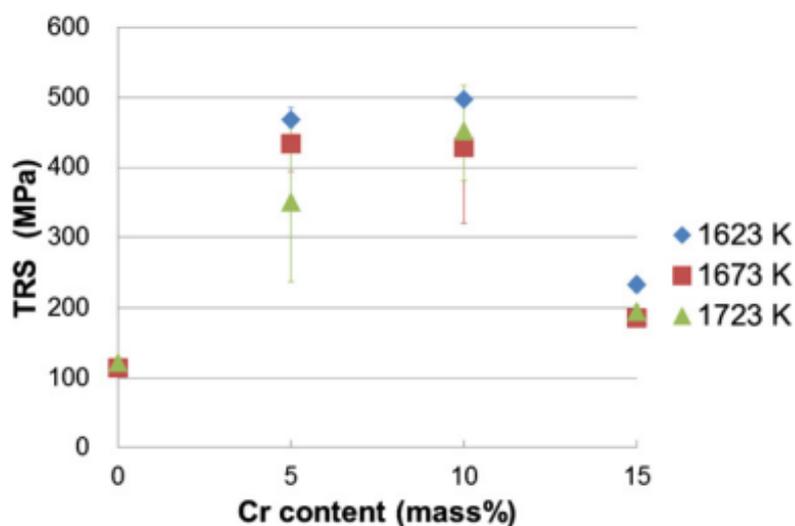


Рис. 1.4.1 Прочность на изгиб кермета на основе тройного борида Mo_2NiB_2 в зависимости от содержания Cr [15].

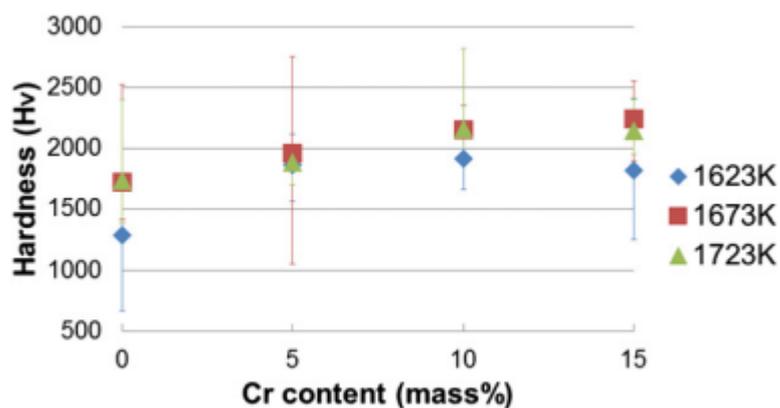


Рис. 1.4.2 Твердость по Виккерсу кермета на основе тройного борида Mo_2NiB_2 в зависимости от содержания Cr [15].

Глава 2 Материал и методика исследования

2.1 Материал исследования

Анализ влияния легирования и температуры спекания на структурно-фазовое состояние и механические свойства керметов системы Mo-Ni-B производился на примере материалов, элементный состав которых приведен в таблице 1. В качестве исходных компонентов использовались порошки молибдена, никеля и карбида бора (B_4C) высокой чистоты. В связи с тем, что бор вводился в виде карбида, увеличение или уменьшение его содержания для получения необходимого соотношения Mo/B приводило к соответствующему увеличению или уменьшению содержания углерода.

Образцы диаметром 22 мм и высотой 8 мм формировались осевым пресованием при давлении 100 МПа. Спекание проводили в вакууме 10^{-4} торр при температурах, указанных в (таблица 2.1.1).

Таблица 2.1.1

Химический состав образцов, вес. %

Кермет	T, °C	Mo/B, Атомное отноше- ние	Mo, вес.%	B, вес.%	Ni, вес.%	C, вес.%	Cr, вес.%
1.	1320 °C	1,3	67,6	5,9	24,9	1,6	
2.	1280 °C	1,5	69,9	5,3	23,3	1,5	
3.	1320 °C	1,5	70,4	5,2	23	1,4	
4.	1280 °C	1,6	67,6	4,9	26,1	1,4	
5.	1320 °C	1,6	67,6	4,9	26,1	1,4	
6.	1320 °C	1,7	59,8	3,9	35,2	1,1	
7.	1280 °C	1	52,7	6	25,3	1,7	14,3

2.2 Методика подготовки образцов к металлографическим исследованиям

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 Struers A/S (Дания), с использованием шлифовальных кругов с абразивностью 320, 500, 800, 1000. Механическая полировка осуществлялась с помощью диска MD-Allegro, с использованием алмазного абразива DiaPro содержащим мелкие частицы размером 9 мкм [19].

2.3 Растровая электронная микроскопия

Для получения информации о структуре поверхности применяется растровая электронная микроскопия, в ней используются детекторы вторичных и/или отражённых (обратно-рассеянные) электронов. Контраст во вторичных электронах сильнее всего зависит от рельефа поверхности, тогда как отражённые электроны несут информацию о распределении электронной плотности (области, обогащённые элементом с большим атомным номером, выглядят ярче). Поэтому обратно-рассеянные электроны, которые генерируются одновременно с вторичными, кроме информации о морфологии поверхности содержат дополнительную информацию и о составе образца. Облучение образца пучком электронов приводит не только к образованию вторичных и отражённых электронов, а также вызывает испускание характеристического рентгеновского излучения. Анализ этого излучения позволяет определить элементный состав микрообъёма образца.

Для изучения микроструктуры был использован сканирующий электронный микроскоп FEI Quanta 600. Съёмку проводили в режиме дифракции обратно отраженных электронов при ускоряющем напряжении 30kV. Перед проведением исследований фазового контраста в сканирующем электронном

микроскопе, на объектив устанавливается детектор обратных электронов, который определяет распределения фаз в исследуемом образце. Исследуемый образец помещается в вакуумную камеру и закрепляется в держателе. Далее создается вакуум ($\sim 10^{-3} \div 10^{-4}$ Па) в камере, и выбираются режимы съёмки. Затем выбирается рабочее напряжение и ток пучка. После этого осуществляется калибровка пучка, выбирается место съёмки и производится обзорная съёмка микроструктуры. Проведение детального анализа структурных составляющих сплава проводилось при больших увеличениях. [20]

Техника безопасности при работе на электронном микроскопе: Работа студента проводится под присмотром персонала, имеющего право работать на установках с ионизирующим облучением. При работе с микроскопом следует помнить, что применяемые в нем напряжения являются опасными для жизни. Схема и конструкция прибора предусматривают защиту оператора от попадания под высокое напряжение и рентгеновское излучение. Необходимо соблюдать температурный режим в помещении, а также контролировать влажность воздуха. При работе на микроскопах необходимо соблюдать правила электробезопасности и требования по обеспечению безопасности на рабочих местах ГОСТ 12.2.061. Рабочие места должны быть аттестованы по условиям труда в соответствии с требованиями трудового законодательства.

2.4 Методика определения твердости

При измерении твердости по Роквеллу [21] индентором является алмазный конус с углом при вершине 120° и радиусом закругления 0,2 мм или стальные шарики диаметром 1,5875 мм (1/16 дюйма) либо 3,174 мм (1/8 дюйма). Сначала индентор вдавливаются в поверхность образца на глубину h_0 предварительной нагрузкой P_0 , которая не снимается до конца испытаний. Затем к предварительной нагрузке P_0 добавляется основная P_1 , и глубина вдавливания увеличивается. В результате общая нагрузка составит $P=P_0+P_1$. Окончательная глубина вдавливания h определяется после снятия основной нагрузки.

При использовании в качестве индентора алмазного конуса твердость по Роквеллу определяют по трем шкалам А, С и D, для которых установлены различные величины нагрузок. Наименование шкалы указывается в числе твердости: HRA, HRC и HRD. Твердость по Роквеллу измеряется в условных единицах, их мерой является глубина вдавливания индентора. Каждое следующее число твердости соответствует перемещению индентора на 0,002 мм (цена деления индикатора твердомера Роквелла). Величина твердости выражается формулой:

$$\text{HRA (HRC, HRD)} = 100 - (h - h_0) / 0,002, \quad (4)$$

где глубины вдавливания индентора h и h_0 измеряются в мм. Числа твердости по Роквеллу записываются так же, как и HB и HV: 65 HRC, 80 HRA и т. д.

Шкала А часто используется для определения твердости тонких (0,5-1,0 мм) поверхностных слоев и очень твердых материалов. Шкала С применяется для твердых материалов (свыше 450 HB), например, для закаленных сталей.

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

Техника безопасности при работе с твердомером: При работе с твердомером следует соблюдать меры безопасности, соответствующие мерам, принимаемым при эксплуатации электроустановок напряжением до 1000 В. Оператор должен соблюдать правила эксплуатации и калибровки прибора со стандартным блоком до и после испытания. Если твердомер используется редко, необходимо провести несколько замеров, которые не учитывать в результате, для стабильной работы прибора. И только потом проводить рабочие замеры. На мере твердости следует проводить замеры только на рабочей плоскости. С периодичностью в год необходимо проводить осмотр и калибровку прибора.

2.5 Методика определения трещиностойкости

Метод Палмквиста был использован для определения трещиностойкости исследуемых материалов. Для этого на полированной поверхности были сделаны 7 отпечатков пирамидкой Виккерса под нагрузкой 60 кгс. Расстояние между отпечатками составляло 1 мм, чтобы избежать перекрытия тещин. Длина трещин (L) измерялась с помощью светового оптического микроскопа (Olympus GX71). Коэффициент интенсивности напряжений оценивали согласно соотношению [22]:

$$K_{Ic} = A N^{0.5} (P / \Sigma L)^{0.5} \quad (5)$$

где N - это твердость в (Н/мм²), P - это приложенная нагрузка в (Н), ΣL - это сумма длин трещин в (мм), A - это константа со значением 0.0028.

Техника безопасности при работе с оптическим микроскопом:

При работе с микроскопом с осветителем следует соблюдать меры безопасности, соответствующие мерам, принимаемым при эксплуатации электроустановок напряжением до 1000 В. После работы на микроскопе с осветителем необходимо отключить его от сети. Не рекомендуется оставлять без присмотра включенный в сеть микроскоп.

2.6 Методика проведения рентгенофазового анализа

Рентгенофазовый анализ (РФА) выполнялся на дифрактометре ARL X'TRA на Cu-K α излучении в режиме фокусировки Брегга-Брентано. В диапазоне углов $2\theta = 20 \div 100^\circ$. Количественный фазовый анализ осуществлялся с использованием программного обеспечения PowderCell 2.4 и базы данных Национального института материаловедения Японии. Перед проведением исследований был пройден инструктаж по охране труда при работе на рентгеновском дифрактометре ARL X'TRA.

Техника безопасности при работе с рентгеновским дифрактометром: Работа студента проводится под присмотром персонала, имеющего право работать на установках с ионизирующим облучением; Должна быть организована защита от действия на организм радиации; Должна быть организована

защита от поражения высоким напряжением; Должна быть организована необходимая вентиляция помещения.

2.7 Определение среднего размера боридов по методу случайных сечений

Для определения среднего размера частиц твердой фазы использовался метод измерения отрезков, соответствующих области расположения частиц боридов, лежащих на прямой, проведенной случайным образом на изображении микроструктуры кермета. Количество проведенных измерений варьировалось в пределах от 100 до 200 измерений.

Техника Безопасности при работе за компьютером: Запрещается работать за компьютером при наличии внешних повреждений корпуса или изоляции силовых кабелей. В этом случае необходима замена кабелей. При работе за компьютером не следует включать его в розетки без заземления. Розетки и вилки должны быть цельными, без повреждений. Влажность воздуха в помещении должна соответствовать норме. Не рекомендуется включать компьютер в помещении с высокой влажностью. Провода и силовые кабеля компьютера должны быть расположены так, чтобы не было возможности наступить на них или поставить что-то тяжелое. При включенном компьютере не следует открывать корпус системного блока.

Глава 3 Результаты исследования и их обсуждения

3.1 Влияние соотношения Мо/В и углерода на микроструктуру и фазовый состав керметов $\text{Mo}_2\text{NiB}_2\text{-Ni}$

Анализ влияния соотношения Мо/В на микроструктуру и фазовый состав керметов, легированных углеродом, проводился на примере состояний 1, 3, 5 и 6. Как показывает анализ фазового состава (рисунки 3.1.1, 3.1.2), в состоянии с $\text{Mo/V}=1.3$ наблюдаются три фазы: борид Mo_2NiB_2 , ГЦК твердый раствор на основе никеля и карбид типа Mo_2C с орторомбической кристаллической решеткой. Рост значения Мо/В приводит к тому, что в структуре материала увеличивается доля связки, уменьшаются объемные доли борида Mo_2NiB_2 и карбида Mo_2C и происходит выделение вторичной фазы, которая согласно данным РСА обладает гексагональной кристаллической структурой аналогичной фазе $\text{Co}_3\text{W}_9\text{C}_4$ (пространственная группа 194, параметры решетки $a=7.802\text{\AA}$, $c=7.859\text{\AA}$). Поскольку в тройных системах Мо-Ni-В и Мо-Ni-С данная фаза ранее не обнаруживалась, то опираясь на результаты энергодисперсионного микроанализа, можно предположить, что в случае системы Мо-Ni-В-С данное соединение можно обозначить как карбоборид $\text{Mo}_9\text{Ni}_3(\text{C}, \text{B})_4$. При проведении количественного фазового анализа кристаллическая решетка карбоборида $\text{Mo}_9\text{Ni}_3(\text{C}, \text{B})_4$ строилась аналогично решетке $\text{Co}_3\text{W}_9\text{C}_4$, только места, занимаемые атомами кобальта, соответствовали положению атомов никеля, а места, занимаемые атомами вольфрама – положению атомов молибдена. Получаемые количественные оценки фазового состава носят ориентировочный характер, так как элементный состав и характер распределения атомов в кристаллической решетке требуют более детального изучения. Тем не менее можно отметить, что с ростом соотношения Мо/В от 1.6 до 1.7 карбид Mo_2C полностью замещается карбоборидом $\text{Mo}_9\text{Ni}_3(\text{C}, \text{B})_4$.

Металлографические исследования показывают (Рисунок 3.1.3), что в кермете 1 поры обладают неправильной формой, на их поверхности четко различаются выступающие ограниченные частицы боридов (Рисунок 3.1.4). Такая морфология свидетельствует о том, что в процессе спекания наблюдался недостаток жидкой фазы. С увеличением значения Мо/В и ростом концентрации углерода наблюдается уменьшение пористости керметов (Таблица 3.1.1). Следовательно, можно предположить, что с ростом Мо/В в процессе спекания в исследуемых материалах происходит увеличение объемной доли жидкой фазы.

Оценка средних размеров боридов в исследованных материалах показала, что их значения практически не меняются с ростом соотношения Мо/В (Рисунок 3.1.5).

Таблица 3.1.1

Пористость керметов

Образец	Пористость, %			
	<10 мкм	10-30 мкм	30-50 мкм	Общая
1	5,17	0,6	0,09	5,86
3	0,38	0,04		0,42
5	0,005			0,005
6	0,006			0,006

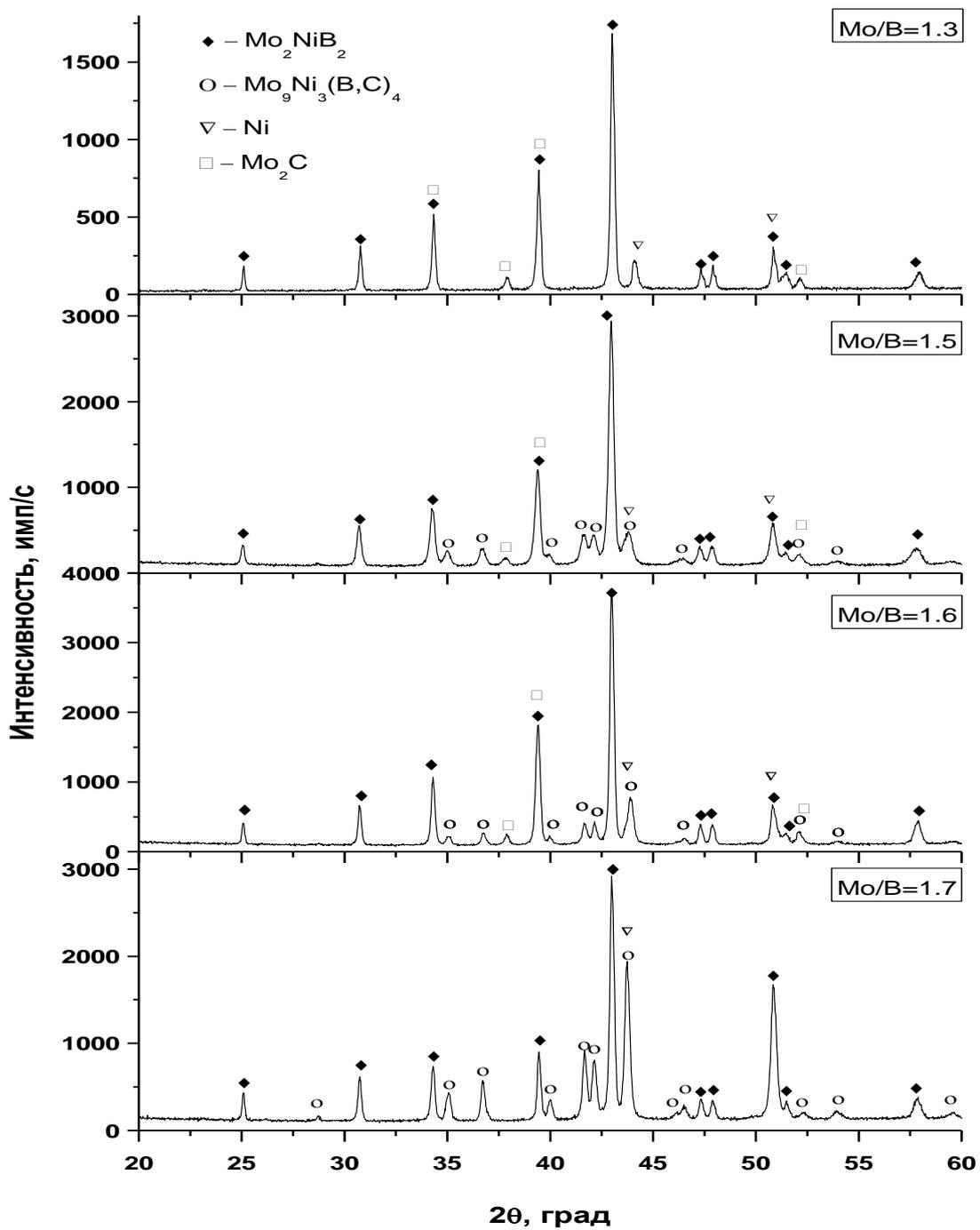


Рис. 3.1.1 Рентгенограмма фазового состава керметов системы $\text{Mo}_2\text{NiB}_2\text{-Ni}$

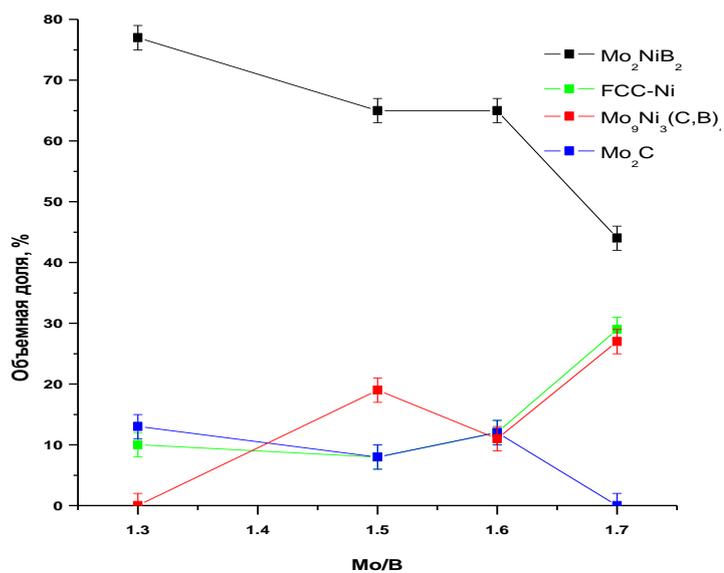


Рис. 3.1.2 Изменение фазового состава керметов 1,3,5,6 с изменением соотношения Mo/B

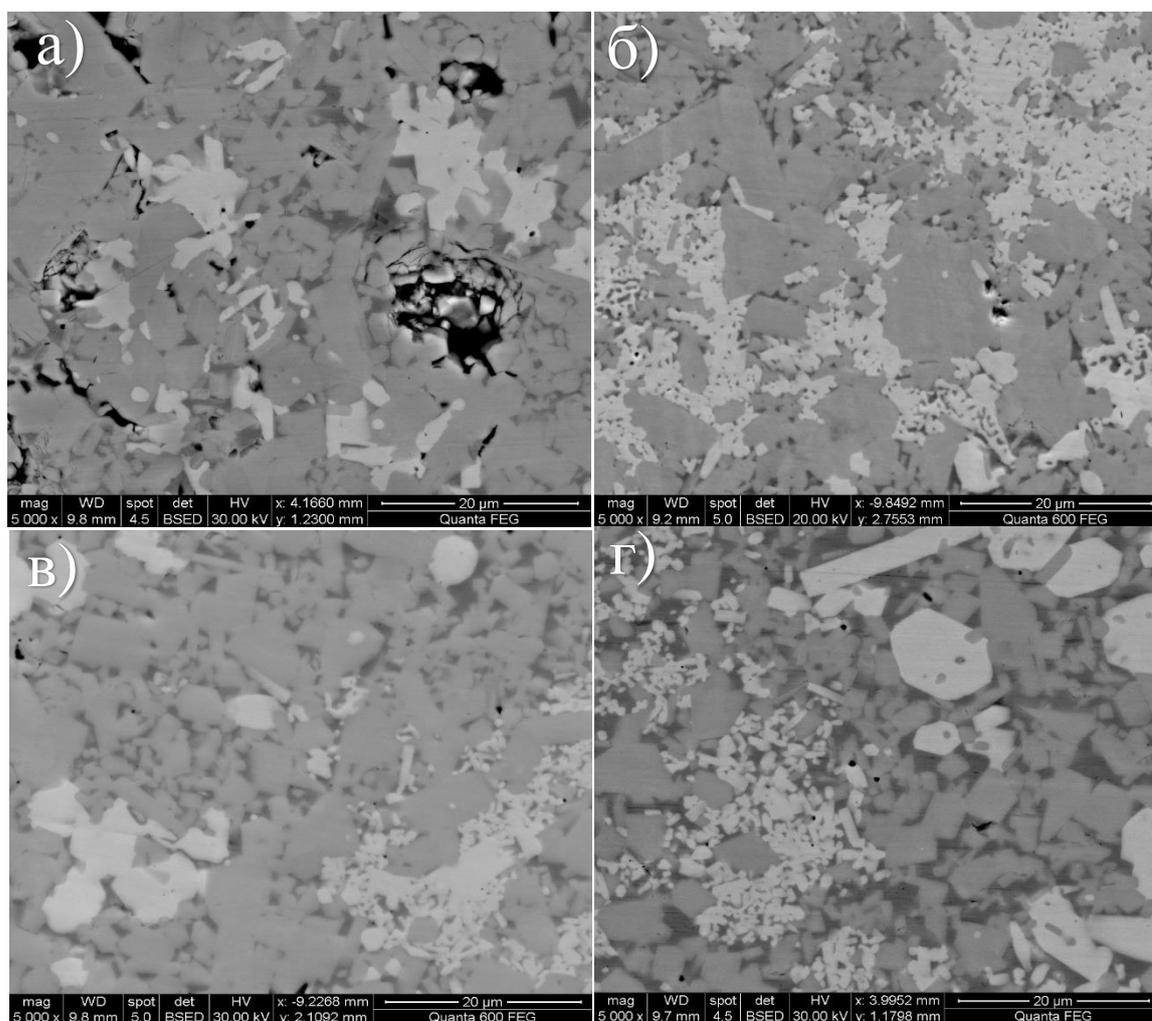


Рис. 3.1.3 РЭМ изображение микроструктуры керметов а) 1, б) 3, в) 5, г) 6

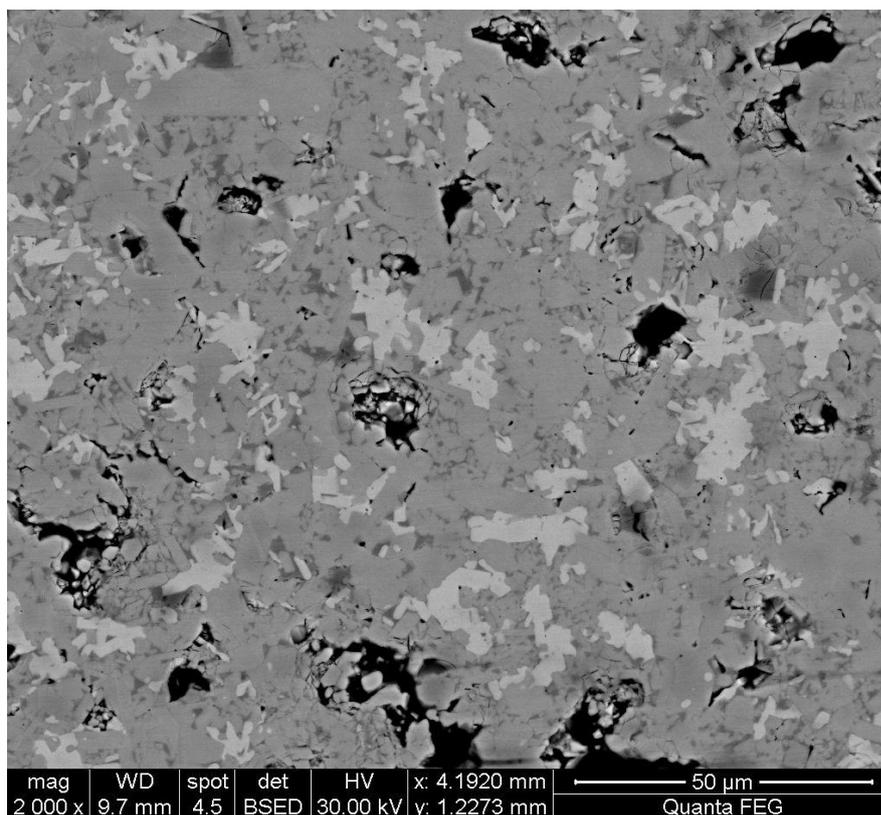


Рис. 3.1.4 РЭМ изображение микроструктуры кермета состава 1

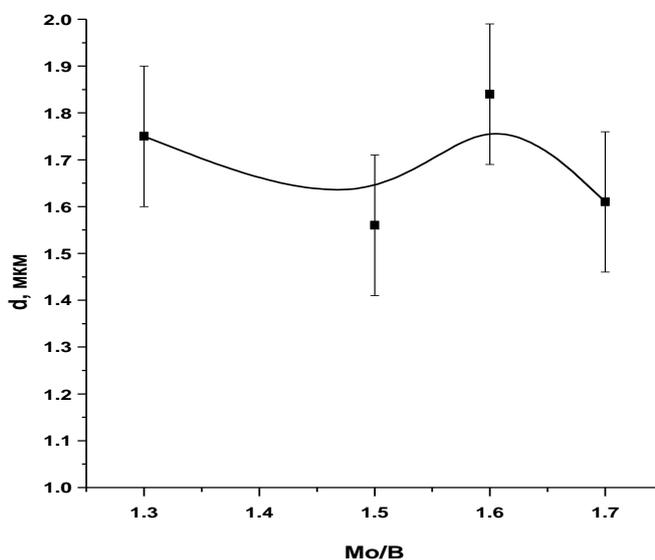


Рис. 3.1.5 Зависимость среднего размера частиц борида от соотношения Mo/B

3.2 Влияние соотношения Mo/B и углерода на твердость и трещиностойкость

Сформировавшиеся в процессе жидкофазного реакционного спекания структура и фазовый состав напрямую влияют на значения твердости и трещиностойкости кермета $\text{Mo}_2\text{NiB}_2\text{-Ni}$ (Рисунок 3.2.1). Наибольшее значение твердости соответствуют состоянию с $\text{Mo/B}=1,5$, в котором высокое содержание боридов сочетается с низким значением пористости (Таблица 3.1.1). Уменьшение объемной доли боридов в состоянии 5 приводит к закономерному снижению твердости при сохранении значения коэффициента интенсивности напряжений.

Наиболее высокая трещиностойкость соответствует состоянию 6 с наиболее высокой объемной долей фазы связки.

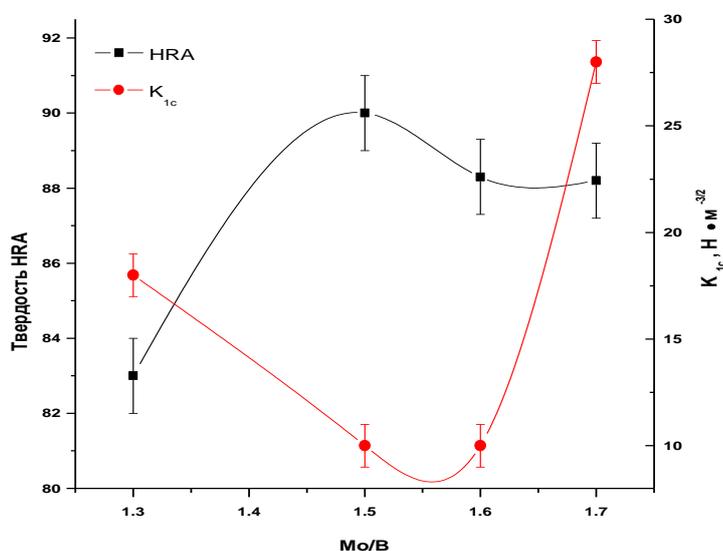
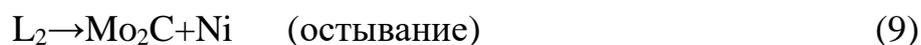


Рис. 3.2.1 Зависимость твердости и трещиностойкости от соотношения Mo/B

3.3 Влияние температуры на микроструктуру и фазовый состав керметов $\text{Mo}_2\text{NiB}_2\text{-Ni}$

Анализ влияния температуры спекания на фазовый состав керметов с различным соотношением Mo/V проводился на примере сравнения состояний 2 и 3, а также 4 и 5.

Данные РФА (Рисунок 3.3.1) показывают, что в структуре материала с соотношением Mo/V=1.5, спеченного при более высокой температуре происходит выделение двух типов вторичных фаз: карбида Mo_2C и карбоборида $\text{Mo}_9\text{Ni}_3(\text{C}, \text{B})_4$. В состоянии, спеченном при 1280°C , фаза $\text{Mo}_9\text{Ni}_3(\text{C}, \text{B})_4$ обнаружена не была. Так же следует отметить, что, состояние 3 несмотря на более высокую температуру спекания характеризуется большей по сравнению с состоянием 2 пористостью (Таблица 3.3.1, Рисунки 3.3.2). Морфология пор свидетельствует о том, что в процессе жидкофазного спекания при более высокой температуре наблюдался недостаток жидкой компоненты. Можно предположить, что синтез карбоборида $\text{Mo}_9\text{Ni}_3(\text{C}, \text{B})_4$ при данном соотношении Mo/V и концентрации углерода происходит на стадии нагрева, вследствие этого происходит уменьшение жидкости в процессе спекания и ее объема становится недостаточно, для затягивания оставшихся пор. Морфология карбида Mo_2C (Рисунок 3.3.2) в обоих состояниях, которая характеризуется формой границ неправильной формы и свидетельствует о смачивании им частиц боридов, говорит о том, что данная фаза выделялась при кристаллизации жидкой фазы при остывании. Таким образом можно предположить следующую последовательность реализации реакций в керметах системы Mo-Ni-B-C:



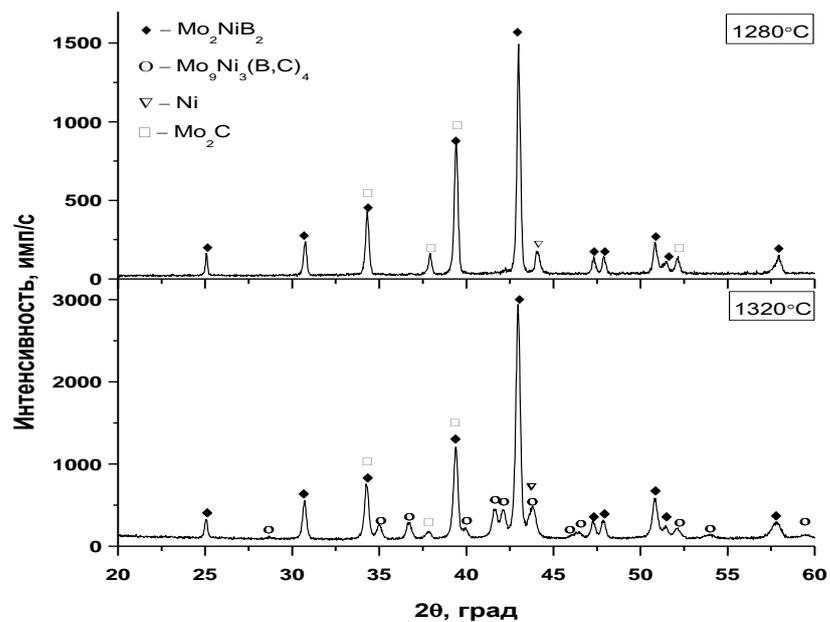


Рис. 3.3.1 Рентгенограмма фазового состава керметов с соотношением Mo/V=1.5, спеченных при разных температурах

Таблица 3.3.1

Пористость керметов с соотношением Mo/V=1.5

Образец	Пористость, %			
	<10 мкм	10-30 мкм	30-50 мкм	Общая
2	0,02			0,02
3	0,38	0,04		0,42

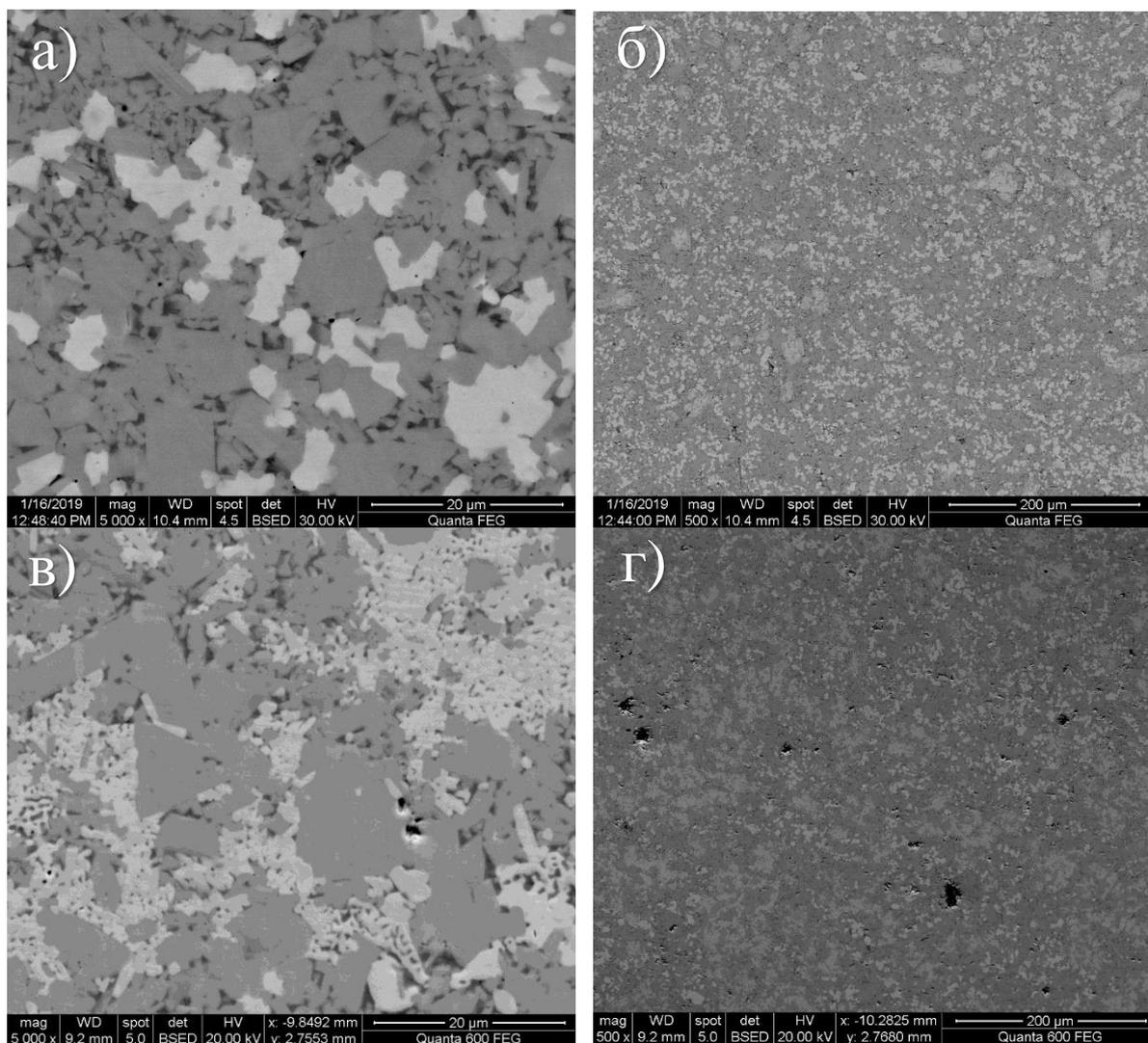


Рис. 3.3.2 РЭМ изображение микроструктуры керметов а, б) состав 2; в, г) состав 3

При увеличении Mo/V до значений 1.6, а также соответственно при увеличении концентрации углерода, выделение карбоборидной фазы $Mo_9Ni_3(B, C)_4$ наблюдается уже при $1280^\circ C$ (Рисунок 3.3.3). Ее объемная доля при росте температуры до $1320^\circ C$ не изменяется, и микроструктура обоих состояний 4 и 5 практически не имеет отличий кроме значений пористости. Необходимо отметить, что пористость образцов существенно меньше чем в состоянии 3. Это может быть связано с тем, что в керметах с $Mo/V=1.6$ выделяется меньше борида Mo_2NiB_2 и карбоборида $Mo_9Ni_3(B, C)_4$, а, следовательно, на конечных этапах жидкофазного спекания сохраняется достаточное количество жидкости, для практически полного заполнения пор. Как можно видеть

из (таблица 3.3.2, рисунок 3.3.4), с ростом температуры уменьшается и пористость керметов, что является закономерным следствием улучшения смачиваемости твердых частиц жидкой фазой.

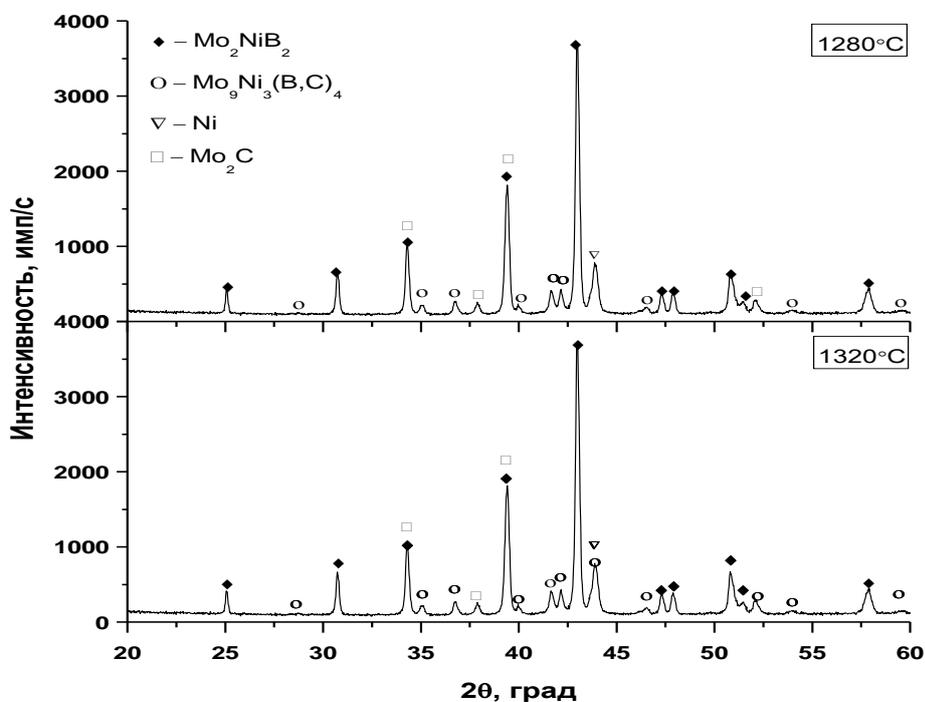


Рис. 3.3.3 Рентгенограмма фазового состава керметов 3, 2 с соотношением Mo/V=1.6

Таблица 3.3.2

Пористость керметов с соотношением Mo/V=1.6

Образец	Пористость			
	<10 мкм	10-30 мкм	30-50 мкм	Общая
4	0,04		0,04	0,04
5	0,005		0,005	0,005

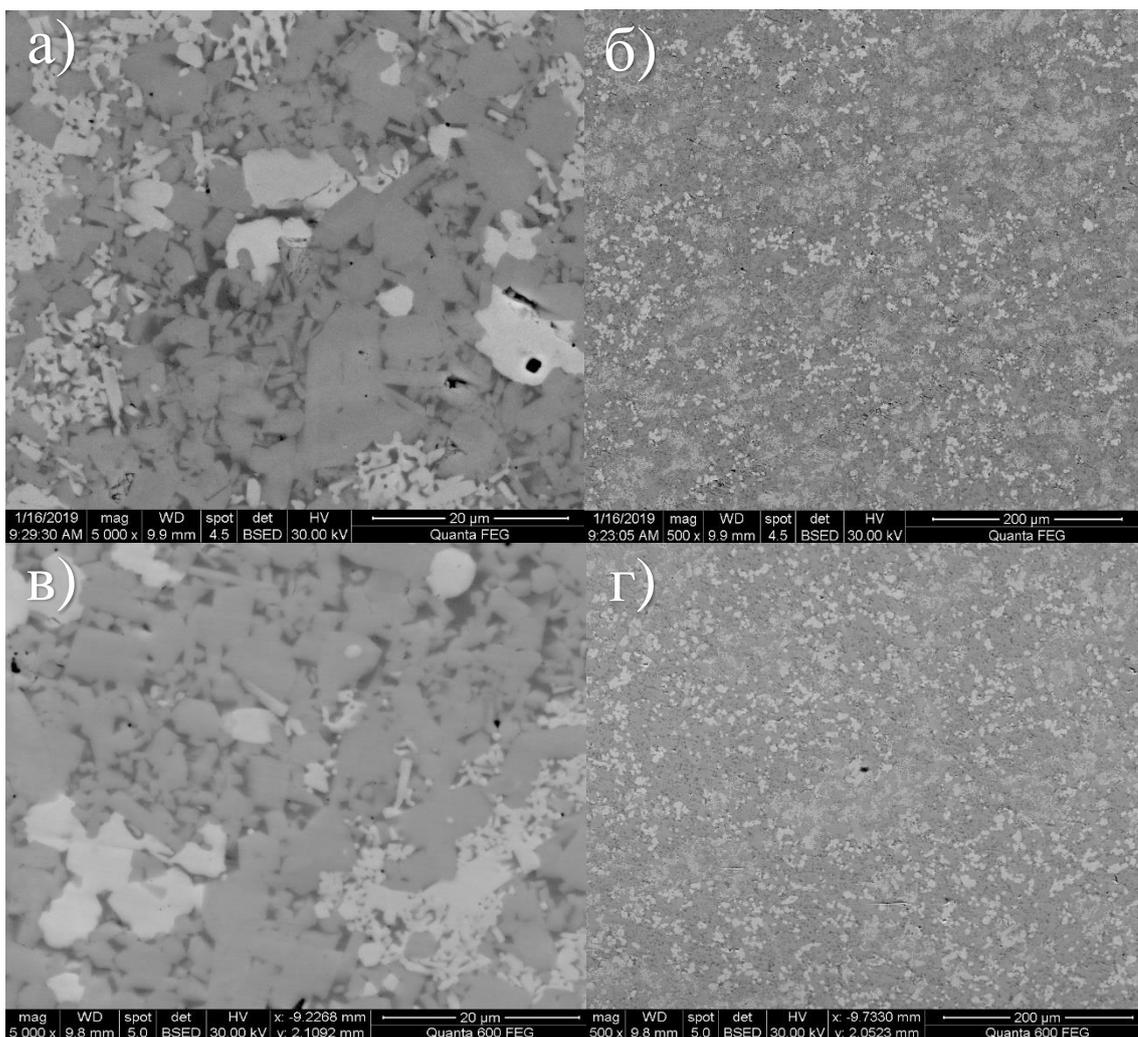


Рис. 3.3.4 РЭМ изображение микроstructures керметов а, б) состав 4; в, г) состав 5

Как следствие реализации вышеизложенного характера формирования фазового состава и микроstructures, кермет с $Mo/V=1.5$, спеченный при температуре $1320^{\circ}C$, обладает более низким значением твердости 90 HRA по сравнению с 92 HRA состояния, спеченного при $1280^{\circ}C$. Значения коэффициента интенсивности напряжения у обоих образцов сравнимы и составляют $\sim 9,8 \text{ МНм}^{-3/2}$.

Для состояний 4 и 5 твердость и трещиностойкость одинаковы и составляют 89 HRA и $10,4 \text{ МНм}^{-3/2}$ соответственно.

3.4 Исследование влияния легирования Cr на микроструктуру, фазовый состав и механические свойства

Анализ влияния легирования Cr на микроструктуру, фазовый состав и механические свойства, проводился на примере состояния 7. Как показывает анализ фазового состава (рисунок 3.4.1), в состоянии 7 помимо выделения фазы Mo_2NiB_2 происходит выделение борида с кристаллической решеткой типа Mo_2CrB_2 , обладающего тетрагональной кристаллической решеткой (пространственная группа 71), а также карбида Mo_2C (пространственная группа 194). В результате легирования хромом наблюдается увеличение количества фазы Mo_2NiB_2 , что приводит к уменьшению объемной доли фазы связки, в качестве которой в данном состоянии выступает ОЦК твердый раствор на основе хрома. ГЦК твердый раствор никеля методом рентгенофазового анализа не обнаруживается.

Как можно видеть из (таблица 3.4.1, рисунок 3.4.2), пористость образца достаточно высокая и в микроструктуре встречаются поры размерами до 30 мкм. Причиной сохранения в процессе спекания пор может быть существенное уменьшение объёмной доли жидкой фазы в процессе спекания, а также плохая смачиваемость боридов жидкой фазой.

Таблица 3.4.1

Пористость кермета состава 8

Образец	Пористость, %			
	<10 мкм	10-30 мкм	30-50 мкм	Общая
8	0,27	0,02		0,29

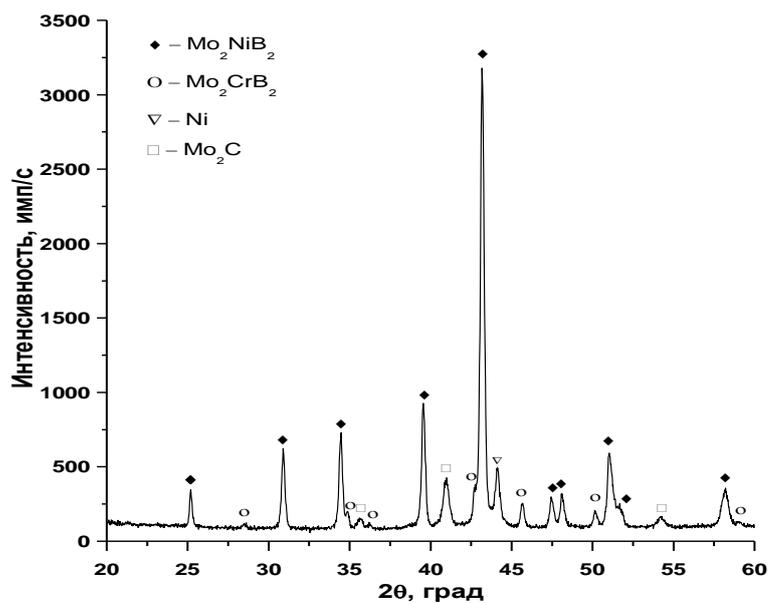


Рис 3.4.1 Рентгенограмма фазового состава кермета состояния 7

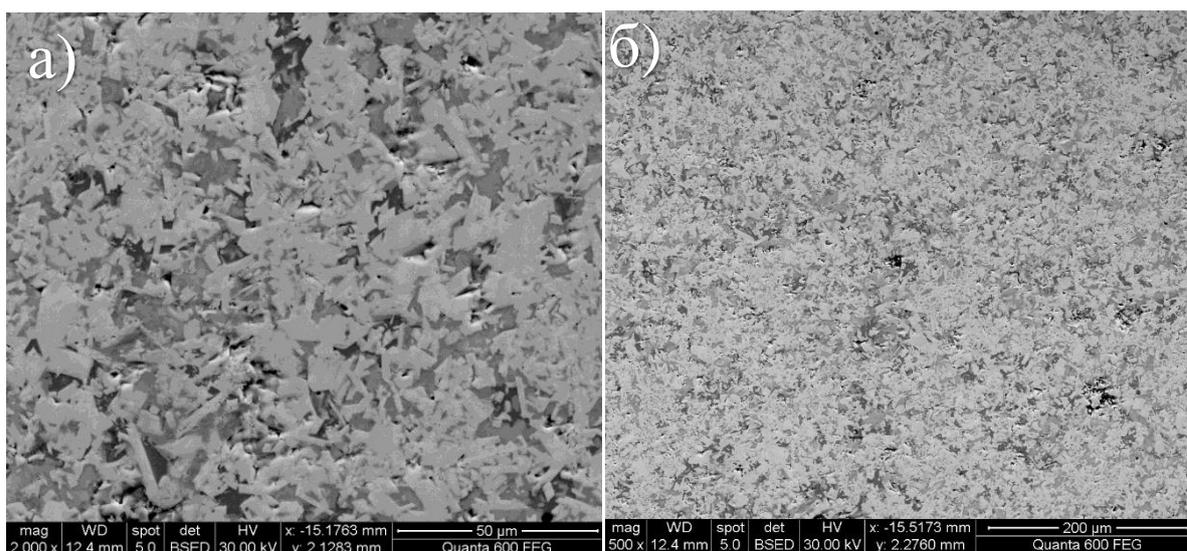


Рис. 3.4.2 РЭМ изображение микроструктуры керметов а, б) состав 7

Как следствие реализации вышеизложенного характера формирования фазового состава и микроструктуры, кермет легированный хромом, спеченный при температуре 1280°C, обладает относительно низким значением твердости 88 НРА и коэффициентом интенсивности $\sim 11,1 \text{ МНм}^{-3/2}$.

3.5 Экономическая целесообразность

Износостойкие материалы с высокой твердостью широко используются в изготовлении режущих инструментов, наиболее распространенными материалами для них, являются твердые сплавы на основе WC и TiC в качестве твердой фазы и Co, Ni, Fe в качестве связующей фазы. Тем не менее, наиболее широкое распространение получили вольфрамсодержащие твердые сплавы, для изготовления которых требуются W и Co. Как показано на (рисунке 3.5.1), основным производителем вольфрамовой руды является Китайская Народная Республика, на долю которой приходится около 85% мировой добычи [18]. В области износостойких твердых материалов, разработка альтернативных материалов с наименьшим количеством или полным отсутствием вольфрама в виде цементированных карбидов является актуальной темой исследований. В промышленном применении износостойкие материалы должны имеют широкий спектр свойств, таких как коррозионностойкость и сопротивление окислению, электрическая и теплопроводность и т.д.

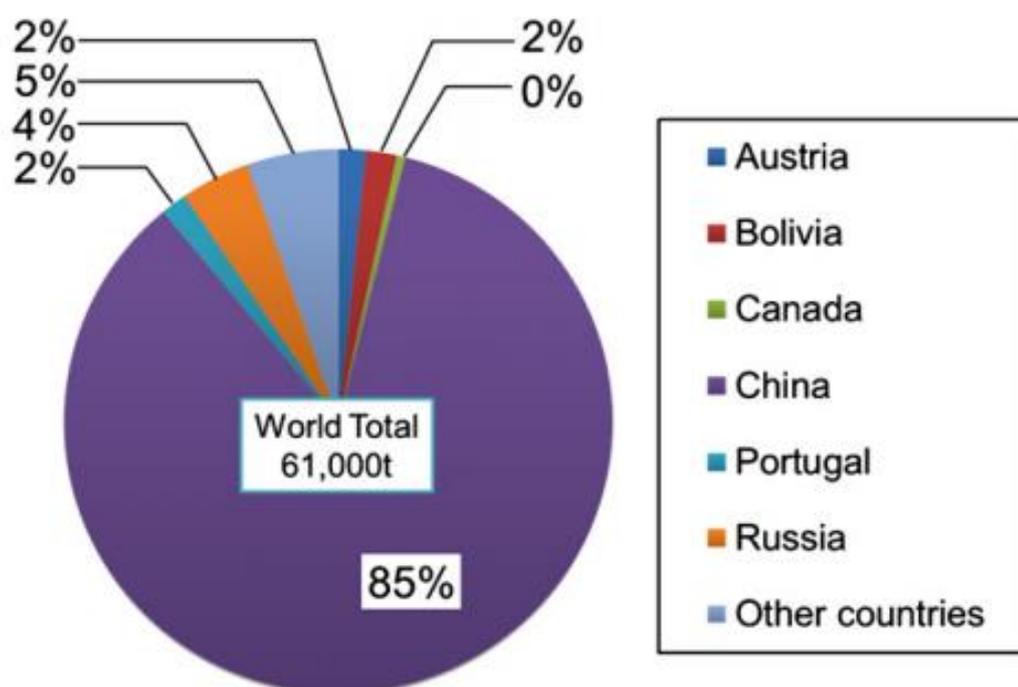


Рис 3.5.1 Мировые залежи вольфрамовой руды [18]

Целью данной работы является разработка научных основ для создания технологии производства керметов с более высокими или сравнимыми показателями механических свойств, коррозионной стойкости и т.д., с себестоимостью ниже, чем у вольфрамсодержащих твердых сплавов. Для достижения данной цели были выбраны порошки, которые имеют невысокую стоимость и при этом обладают нужными свойствами для получения керметов.

Для производства керметов на основе боридов $\text{Mo}_2\text{NiB}_2\text{-Ni}$ были закуплены и использованы порошки молибдена, никеля и карбида бора (B_4C). Данные материалы обладают достаточно низкой ценой и соответствуют заявленным требованиям.

Оценочная стоимость 1 килограмма смеси порошков для приготовления керметов на основе $\text{Mo}_2\text{NiB}_2\text{-Ni}$ составляет приблизительно 2500 рублей за килограмм, в то время как готовые смеси порошка вольфрам/кобальт, например, марки ВК8, на рынке представлены по цене 3500 рублей за килограмм.

Поскольку на рынке режущего инструмента существует постоянный высокий спрос на изделия из твердых сплавов и керметов, то их производство можно оценить, как рентабельное.

Выводы

1. Показано, что во всех керметах на основе системы Mo-Ni-B-C, полученных методом жидкофазного реакционного спекания при 1320°C, выделяются: борид Mo_2NiB_2 в качестве твердой фазы и твердый раствор на основе никеля в качестве фазы-связки. В состоянии с соотношением Mo/V равным 1.3 в качестве вторичной фазы обнаруживается орторомбический карбид Mo_2C , рост соотношения Mo/V приводит сначала к снижению объемной доли карбида, а затем к полному его исчезновению. В состоянии, характеризующихся более высоким значением соотношения Mo/V, наблюдается выделение фазы обозначенную в данной работе как карбоборид $\text{Mo}_9\text{Ni}_3(\text{B}, \text{C})_4$.

2. Показано, что выделение карбоборида $\text{Mo}_9\text{Ni}_3(\text{B}, \text{C})_4$ происходит в процессе жидкофазного реакционного синтеза, а орторомбического карбида Mo_2C - из жидкости при охлаждении.

3. Обнаружено, что наибольшее значение твердости соответствует материалу с соотношением Mo/V = 1.5, спеченному при температуре 1280°C. Данному составу соответствует наибольшее суммарное содержание боридов и карбидов и низкая пористость.

4. Наибольшее значения трещиностойкости соответствует образцу с соотношением Mo/V = 1.7, спеченному при температуре 1320°C. Данному состоянию соответствует наибольшее содержание фазы связки и низкая пористость.

5. Легирование хромом приводит к тому, что помимо борида Mo_2NiB_2 происходит выделение борида с кристаллической решеткой типа Mo_2CrB_2 и твердого раствора на основе ОЦК решетки в качестве фазы связки. Так же обнаруживается выделение карбида Mo_2C , но гексагональной кристаллической решеткой.

Список использованной литературы

- 1 T. Ide., T. Ando., T. Kohan. Reaction Sintering of an Fe-6 Wt Pct B-48 Wt Pct Mo Alloy in the Presence of Liquid Phases Int. Massachusetts Institute of Technology, Cambridge, MA 02139. Manuscript submitted August 4, 1987.
- 2 Либенсон Г.А. Лопатин В.Ю. Комарницкий Г.В. Процессы порошковой металлургии, Т II Формование и спекание, - М.: МИСИС. - 2002. – 320 с.
- 3 Савицкий А.П. Жидкофазное спекание систем с взаимодействующими компонентами. Под редакцией Козлова Э.В., Новосибирск: Наука. Сибирское отделение, 1991. – 184 с.
- 4 Б.А. Калинин, Н.В. Волков, В.И. Польский. Растровая электронная микроскопия. Лабораторная работа. М.: МИФИ. - 2008. - 56 с.
- 5 Электронный ресурс. Режим доступа: libraryno.ru/5-3-spekanie-proekt_and_proizv_zagot/
- 6 Электронный ресурс. Режим доступа: https://studopedia.ru/15_132041_zhidkofaznoe-spekanie.html
- 7 Электронный ресурс. Лекция - Н. А. Лалазарова. -Электронные данные. – Харьков: ХНАДУ.
- 8 Ebner C., Saam W.F. New Phase-Transition Phenomena in Thin Argon Films. Phys. rev. mater, No. 25, P. 1486–1489 (1977).
- 9 Электронный ресурс. Страумал, А. Б. Полное, неполное и псевдо-неполное смачивание границ зерен твердой и жидкой фазой. Диссертация. - /А.Б. Страумал. -Электронные данные. -Москва: МИСиС, 2017. – Режим доступа: http://Straumal_dis.pdf.ru
- 10 Moon J., Garoff S., Wynblatt P., Suter R. Pseudopartial wetting and precursor film growth in immiscible metal systems // Langmuir, 2004, Vol. 2, P. 402–408.

- 11 Dalglish 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*, 1994, Vol. 8, P. 1109–1114.
- 12 B. Yuan., Chao M-j., Tiu X. Reactive synthesis and mechanical properties of Mo_2NiB_2 based hard alloy // *International Journal of Refractory Metals & Hard Materials*, 2010, Vol. 28, P. 291–296.
- 13 Takagi K., M. Komai., S. Matsuo. High tough boride base cermets produced by reaction sintering // *Materials Chemistry and Physics*, 2001, Vol. 67, P. 214–219
- 14 Zhang L., Huang Zh, Liu Ya. et.al. Effects of Mechanical Ball Milling Time on the Microstructure and Mechanical Properties of Mo_2NiB_2 -Ni Cermets // *Materials*, 2019, Vol. 12, 1926.
- 15 Takagi K.-I., Yamasaki Y. Komai M. High-strength boride base hard materials // *Journal of solid state chemistry*, 1997, Vol. 133, P. 243-248.
- 16 Takagi K.-I. and Yamasaki Yu. Effects of Mo/B Atomic Ratio on the Mechanical Properties and Structure of Mo_2NiB_2 Boride Base Cermets with Cr and V Additions // *Journal of Solid State Chemistry*, Vol.154, P. 263-268.
- 17 Yamaski Y., Nishi M., Takagi K.-I. Development of very high strength Mo_2NiB_2 complex boride base hard alloy // *Journal of solid state chemistry*, 2004, Vol.177, P. 551-555.
- 18 Takagi K.-I., Koike W., Momozawa A., Fujima T. Effect of Cr on properties of Mo_2NiB_2 ternary boride // *Solid state physics*, 2012, Vol.14, P.1643-1647.
- 19 С.В. Литовченко, В.Г. Кириченко, Е.А. Доценко, С.Ю. Кочетова. Приготовление образцов для металлографического исследования микроструктуры. Методические материалы. – Х.: ХНУ имени В. Н. Каразина, 2012. –18с.
- 20 Гоулдстейн Дж., Ньюбери Д., Эчлин П. Растровая электронная микроскопия и рентгеновский микроанализ. в 2 т. – М.: Мир, 1984. – т. 1. - 303 с.
- 21 Металлы. Метод измерения твердости по Роквеллу / ГОСТ 9013-59.

22 S. Sheikh, R. M'Saoubi, P. Flasar et.al. Fracture toughness of cemented carbides: Testing method and microstructural effects // International Journal of Refractory Metals & Hard Materials, 2015, Vol. 49, P. 153-160.