

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

**ВЛИЯНИЯ ЛЕГИРОВАНИЯ И РЕЖИМОВ СПЕКАНИЯ НА  
СТРУКТУРНО-ФАЗОВОЕ СОСТОЯНИЕ И МЕХАНИЧЕСКИЕ  
СВОЙСТВА КЕРМЕТА  $\text{Mo}_2\text{FeB}_2\text{-Fe}$ .**

Выпускная квалификационная работа  
обучающегося по направлению подготовки  
22.03.01 Материаловедение и технологии материалов  
очной формы обучения,  
группы 07001312  
Иванова Ильи Александровича

Научный руководитель:  
Научный сотрудник  
лаборатории биоматериалов  
НОиИЦ НСМН, к.ф.-м.н.  
Т.Н. Вершинина

БЕЛГОРОД 2017

## Оглавление

Введение.....	3
1 Литературный обзор .....	5
1.1 Жидкофазное спекание.....	5
1.2 Керметы.....	8
1.2.1 Классификация керметов .....	8
1.2.2 Марки и свойства керметов .....	9
1.2.3 Керметы на основе боридов $M'_2M''B_2$ .....	11
2 Постановка задач исследования .....	20
3 Материалы и методики исследования .....	22
4 Результаты исследования и их обсуждение .....	25
4.1 Влияние условий прессования порошка и легирования углеродом на структурно-фазовое состояние кермета системы Mo-Fe-Mn-Cr-B-C.....	25
4.2 Исследование влияния условий спекания на структурно-фазовое состояние кермета системы Mo-Fe-Ni-B-C .....	35
Заключение .....	46
Список использованной литературы .....	48

## Введение

Керметы, широко используемые в настоящее время в различных отраслях промышленности в качестве материала для изготовления режущего инструмента, имеют очень привлекательный комплекс свойств. Тем не менее экономические аспекты производства постоянно требуют снижения временных затрат на замену режущего инструмента, а следовательно увеличения срока его службы в том числе в достаточно жестких условиях эксплуатации. Таким образом, дальнейшее улучшение трибологических характеристик керметов, при сохранении высокой коррозионной стойкости, является актуальной проблемой современного материаловедения.

В этой связи одними из перспективных материалов являются керметы на основе боридов, 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 режущего инструмента и фильера для экструзии меди. Особенно выделяются твердые сплавы на основе борида  $\text{Mo}_2\text{FeB}_2$ , в которых в качестве связки выступает железо. Данный материал показывает превосходные механические свойства и экономические преимущества по сравнению с другими типами керметов. Но традиционные способы изготовления кермета системы  $\text{Mo}_2\text{FeB}_2\text{-Fe}$  достаточно дорогостоящие, из-за необходимости проведения синтеза боридов при температуре выше  $2000^\circ\text{C}$  [1]. В качестве альтернативного метода авторами Иде Т. и Андо Т. был предложен метод получения данного типа кермета, в основе которого лежит процесс жидкофазного синтеза, с температурой протекания процесса существенно ниже обозначенной выше [2].

Несмотря на более чем тридцатилетнюю историю создания этого метода получения керметов на основе тройных боридов, в литературе встречаются единичные работы, посвященные исследованию влияния

условий спекания и легирования на структурно-фазовое состояние и механические свойства данного типа материалов. Настоящая работа посвящена исследованию влияния легирования, условий получения заготовок и спекания на структурно-фазовое состояние и твердость керметов типа  $\text{Mo}_2\text{FeB}_2\text{-Fe}$ .

## 1 Литературный обзор

### 1.1 Жидкофазное спекание[3]

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 жидкость - твердая фаза, более наглядно проявляется действие основных движущих сил объемного уплотнения порошкового тела – сил капиллярного стягивания. В присутствии жидкой фазы при определенных условиях облегчается развитие сил сцепления между отдельными частицами порошка и может сформироваться структура с низкой пористостью. При жидкофазном спекании в порошковом теле возникает своего рода капиллярная система, состоящая из твердой, жидкой и газообразной фаз. В связи с этим большое значение приобретает смачивание твердых частиц жидкой фазой.

Некоторые закономерности, характерные для спекания в присутствии жидкой фазы:

1. Образование жидкой фазы при спекании, как правило, сопровождается усадкой, что в принципе позволяет получить спеченный материал с очень высокой плотностью и малой остаточной пористостью при относительно коротком времени процесса. Поэтому спекание в присутствии жидкой фазы часто представляет собой альтернативу использованию высоких давлений формования или больших температуры и длительности выдержки при спекании для получения материала высокой плотности. Для некоторых порошков очень твердых материалов или сплавов жидкофазное спекание может быть единственно возможным способом получения высокой плотности конечного продукта.

2. Степень 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 гетеродиффузии; использование более мелких фракций тугоплавкой составляющей способствует увеличению усадки. В связи со значительным уплотнением при спекании роль величины исходной пористости, казалось бы, представляется не столь важной, но значительная усадка брикетов с высокой начальной пористостью затрудняет получение изделий с высокой точностью размеров, а спекание брикетов с низкой исходной пористостью может привести даже к их росту при спекании. Связано это с тем, что вследствие растекания жидкой фазы могут образовываться изолированные поры, давление газа в которых, как и в случае твердофазного спекания, будет препятствовать усадке.

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.

4. Процесс жидкофазного спекания часто приводит к получению металлических структур, обладающих особыми механическими свойствами[3].

Процесс жидкофазного спекания можно разделить на три стадии.

**Первая стадия** обычно называется процессом перегруппировки (достаточно часто в качестве синонима говорят о механической перегруппировке). Появившаяся жидкая фаза заполняет зазоры между твердыми частицами и, играя роль жидкой смазки, облегчает взаимное перемещение частиц, приводящее к уплотнению порошкового тела. Такое перемещение частиц, сопровождающееся уменьшением свободной

поверхности жидкости, происходит под влиянием давления, обусловленного кривизной поверхности возникающей жидкостной “манжеты” (т.е. поверхности раздела жидкость – газ), образуемой объемом расплава, заключенного между смежными частицами (порошинками).

**Вторая стадия** определяется протеканием процесса перекристаллизации через жидкую фазу и ее обычно называют растворение – осаждение (иногда этот процесс называют химической перегруппировкой). Существенную роль этот процесс может играть лишь в системах, где твердая фаза имеет некоторую растворимость в жидкой фазе.

Поскольку растворимость твердого вещества в жидкости увеличивается с увеличением кривизны поверхности частиц, то мелкие частицы растворяются и исчезают, в то время как крупные растут, принимая более правильную форму (например, округлую или ограниченную), обеспечивающую минимизирование поверхностной энергии. Транспорт материала происходит путем быстрой диффузии через жидкую фазу. Возможно, что этот процесс непосредственно не приводит к усадке, однако способствует ей, позволяя частицам легче перемещаться в процессе вязкого течения жидкости на первой стадии спекания.

**Третья стадия.** Она является заключительной и обычно ее называют твердофазным спеканием. На этой стадии существенно возрастает количество твердых частиц, не разделенных жидкой прослойкой, которые взаимно припекаются (срастаются) и в порошковом теле образуется жесткий «скелет»; к тому же в какой-то момент нагрева жидкая фаза может исчезнуть (закристаллизоваться вследствие обогащения ее тугоплавким компонентом или раствориться в тугоплавкой фазе). В любом из этих случаев кинетика усадки будет определяться закономерностями твердофазного спекания, которые рассмотрены ранее[4].

## 1.2 Керметы

### 1.2.1 Классификация керметов [3]

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  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ThO}_2\text{-Cr-Mo}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-W-Cr}$ , а также большую группу керметов на основе карбида  $\text{Ti}$ ,  $\text{Ni}$ ,  $\text{Co}$ ,  $\text{Cr}$ ,  $\text{Mo}$ ,  $\text{W}$ ,  $\text{Al}$  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 нитридов  $\text{Ti}$ ,  $\text{Te}$ ,  $\text{Hf}$  и др.;

3) керметы, используемые в специальных областях техники:

- в атомных реакторах (тепловыделяющие элементы и др. детали из композиций  $\text{UO}_2\text{Al}$ ,  $\text{MgO-Ni}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}$ ),

- в электротехнике и электронной технике ( $\text{C-Cu}$  для электрощеток,  $\text{ThO}_2\text{-Mo}$  или  $\text{ThO}_2\text{-W}$  для усиления эмиссионной способности катодов и др.),

- в тормозных устройствах (некоторые фрикционные материалы, содержащие металлические и неметаллические компоненты -  $\text{Cu}$ ,  $\text{Fe}$ ,  $\text{Ni}$ ,  $\text{Co}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$  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 —  $\text{Cr}$ ,  $\text{Ni}$ ,  $\text{Al}$ ,  $\text{Fe}$ ,  $\text{Co}$ ,  $\text{Ti}$ ,  $\text{Zr}$  и сплавы на их основе.

По природе керамической составляющей керметы делят на:



- оксидные ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ),
- карбидные ( $\text{SiC}$ ,  $\text{Cr}_3\text{C}_2$ ,  $\text{TiC}$ )
- нитридные ( $\text{TiN}$ ),
- боридные ( $\text{Cr}_2\text{B}_2$ ,  $\text{TiB}_2$ ,  $\text{ZrB}_2$ ),
- керметы на основе силицидов ( $\text{MoSi}$ ) и других тугоплавких соединений и др.

По применению — жаропрочные, износостойкие, высокоогнеупорные, коррозионно-стойкие 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.

### 1.2.2 Марки и свойства керметов[5]

Керметы делятся на два класса:

1. Собственно керметы ( $\text{Al}_2\text{O}_3$  и металлическая связка до 10%).
2. Карбидно-оксидная керамика ( $\text{Al}_2\text{O}_3$  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 ( $\text{TiCN}$ ), легированной цирконием, на никель-молибденовой связке, кортинита и оксидно-нитридной

минералокерамики ОНТ(20 ( $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{TiN}$ ). Твердость кортинита HRC 92-94, предел прочности при изгибе 650-750 МПа, при сжатии 2000-2500 МПа, теплопроводность  $30 \text{ Вт/м}^2$ , модуль упругости 395 ГПа.

Различные марки керметов разработаны рядом зарубежных фирм. В США фирма Carborundum выпускает пластины из кермета, содержащего 89-93%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и 7-11% металлической связки. Он имеет  $\sigma_{\text{и}} = 300-600 \text{ МПа}$  и HRA 93...94. Другой кермет этой фирмы, названный CementedCarbide, имеет прочность  $\sigma_{\text{и}} = 550...700 \text{ МПа}$ . Карбидно-оксидная керамика американского производства содержит: 88,5%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ; 10,8% TiC; 0,4%  $\text{WO}_3$  и 0,3% MgO. Она характеризуется следующими свойствами: плотность  $4,16 \text{ г/см}^3$ ,  $\sigma_{\text{и}} = 700 \text{ МПа}$ ,  $\sigma_{\text{и}} = 3150 \text{ МПа}$ , теплостойкость  $1090^\circ\text{C}$ , HRA 92. Керметы, в отличие от чистой керамики, имеют темный цвет.

В Японии выпускаются квадратные и треугольные пластины из кермета ТК со следующими характеристиками:  $\sigma_{\text{и}} = 500-7000 \text{ МПа}$ ,  $\sigma_{\text{и}} = 3000-4000 \text{ МПа}$ , HRA 92-93, теплостойкость  $1200^\circ\text{C}$ .

Целый ряд марок керметов разработан в Германии. Карбидно-оксидные керамики С40 и Д25 содержат в своем составе, соответственно, 60 и 75%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 40% (WC +  $\text{Mo}_2\text{C}$ ) и 25% ( $\text{Mo}_2\text{C} + \text{TiC}$ ).

Кермет HC20M состоит из 75%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и 25% твердого раствора TiC + WC +  $\text{Mo}_2\text{C}$ . 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, а следовательно стоимость отходов минимальна[5].

### 1.2.3 Керметы на основе боридов $M'_2M''B_2$

Основными фазами в керметах на основе боридов  $M'_2M''B_2$  являются непосредственно борид  $M'_2M''B_2$  и матрица-связка.  $M'$  и  $M''$  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  $M''$ . Наибольшее распространение получили материалы с боридами  $Mo_2FeB_2$ -Fe и  $Mo_2NiB_2$ -Ni [2].

На рисунке 1.1 представлена диаграмма состояния системы Mo-Fe-B. Как было показано в работе [5] при температуре  $1050^\circ\text{C}$  возможно существование трех тройных боридов:  $Mo_2FeB_2$  (упорядоченная фаза типа  $U_3Si_2$ ),  $Mo_{1-x}Fe_xB$  (типа CrB-type,  $0.13 \leq x \leq 0.18$ ) с содержанием железа от 6 до 9 at% Fe при 50 at% B,  $Mo_{1+x}Fe_{2-x}B_4$  (типа  $Ta_3B_4$ ,  $0.08 \leq x \leq 0.76$ ) с содержанием молибдена от 13 до 25 at% Mo при 57 at% B.

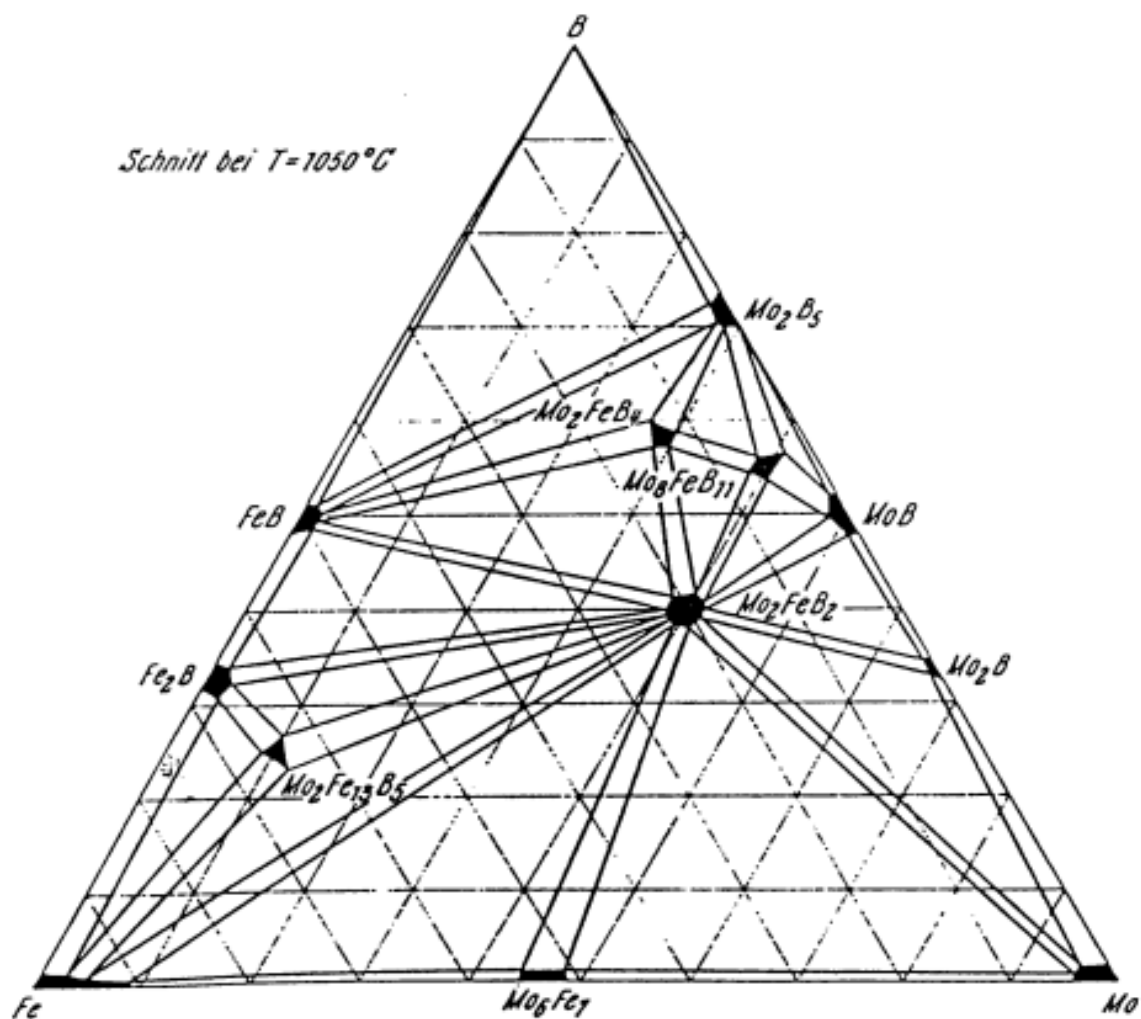
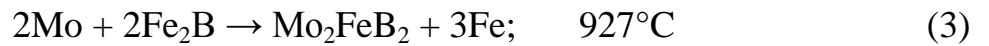
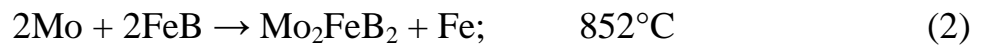


Рисунок 1.1. Диаграмма состояния системы Мо-Fe-В при 1050°C[6].

Как уже упоминалось ранее, синтез керметов  $\text{Mo}_2\text{FeB}_2\text{-Fe}$  осуществляется путем последовательного протекания твердофазного и жидкофазного спекания в процессе нагрева заготовок.

В работе Иде Т. и др. [2] было показано, что в ходе нагрева образцов сплава Fe-6В-48Мо наблюдается ряд фазовых превращений, которые нашли отражение на кривых дифференциального термического анализа (Рис. 1.2). Методом рентгенофазового анализа было определено, что этап твердофазного синтеза можно описать следующими реакциями:





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

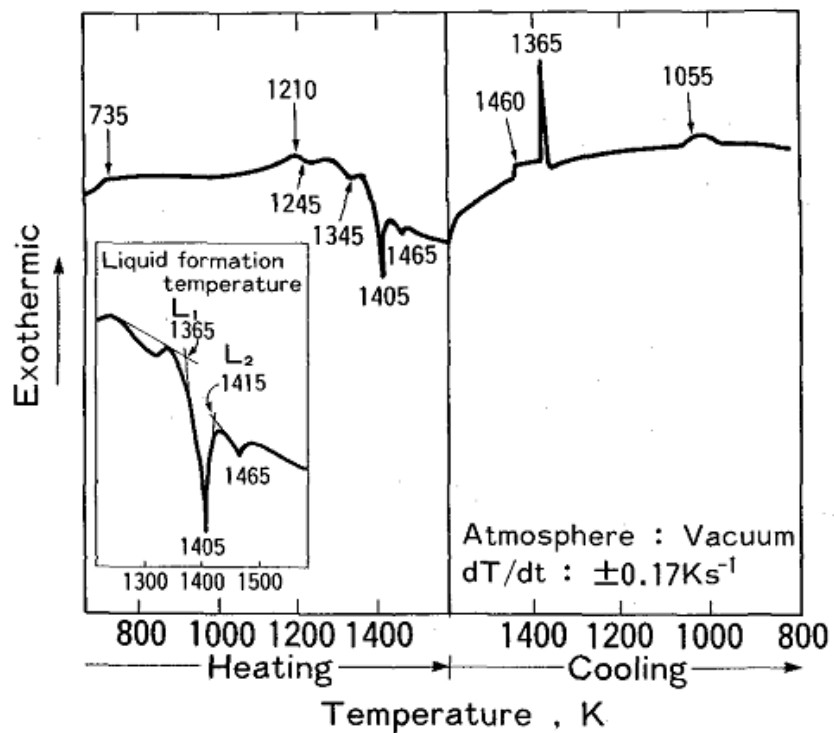
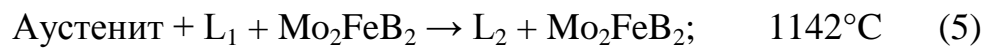
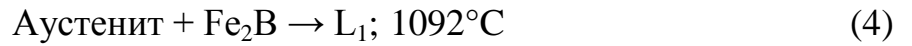


Рисунок 1.2. Кривая дифференциального термического анализа для циклов нагрева и охлаждения сплава Fe-6B-48Mo [2]

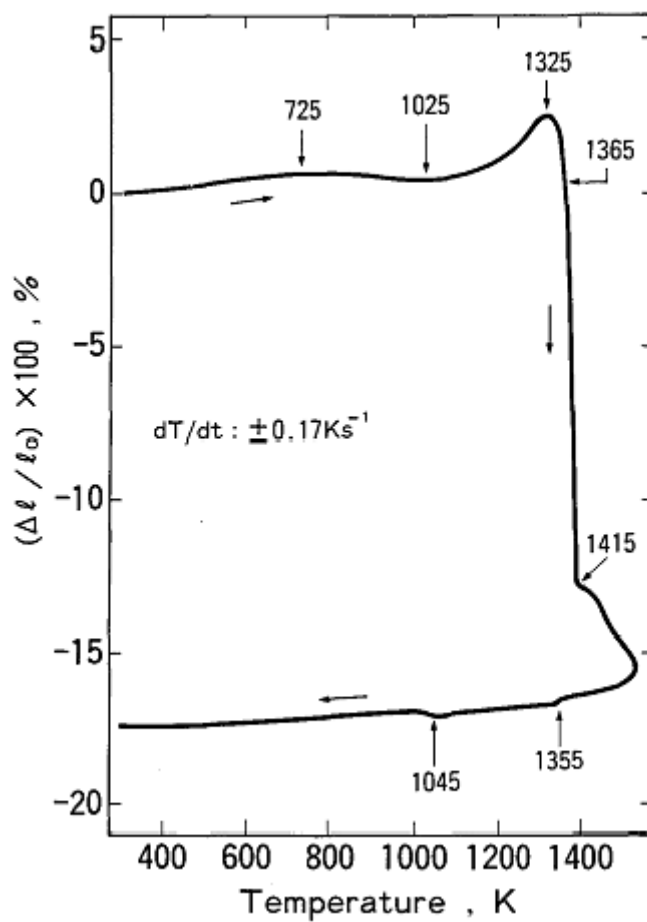


Рисунок 1.3.Изменение размеров образца сплава Fe-6B-48Mo в процессе спекания [2]

### ***1.2.3.1 Легирование и его влияние на структуру и механические свойства твердого сплава системы Mo-Fe-B***

В работе [7] было исследовано влияние бора на механизм спекания, микроструктуру и механические свойства кермета на основе борида  $\text{Mo}_2\text{FeB}_2$ . Показано, что температура начала жидкофазного спекания для  $\text{Mo}_2\text{FeB}_2$  заметно уменьшилась с увеличением содержания бора. Вследствие более низкой температуры жидкофазного спекания, предварительно сформированная жидкая фаза способствовала лучшему смачиванию зерен  $\text{Mo}_2\text{FeB}_2$ , что в свою очередь привело к формированию однородной структуры, характеризующейся более мелким зерном и высокой плотностью кермета на основе  $\text{Mo}_2\text{FeB}_2$ . Однако при введении в материал бора в

количестве свыше 1.98 вес.% наблюдается выделение фазы  $Fe_2B$ , а так же уменьшение плотности и однородности микроструктуры. Легирование бором благоприятно сказывается на механических свойствах кермета. Так при добавлении 1.32 и 1.98 вес.% В были достигнуты максимальные значения предела прочности на изгиб и твердости (2100 и 1400 МПа соответственно). Так же данные материалы показали превосходную износостойкость.

Исследование влияния марганца на структуру и фазовый состав кермета на основе системы Mo-Fe-B было проведено в работе [8]. Как было показано, легирование марганцем приводит к улучшению смачиваемости кристаллов  $Mo_2FeB_2$  жидкой фазой, следствием которого является уменьшение пористости и среднего размера кристаллов борида. Как показал анализ фазового состава, добавление марганца не способствует выделению каких-либо интерметаллидных фаз. Увеличение его концентрации способствует росту значений предела прочности на изгиб. Максимальное значение твердости HRA 90.7 наблюдается при легировании материала 5 вес.% Mn.

Также легирование марганцем способствует формированию структуры с однородным распределением боридов [8]. Механические свойства керметов системы Mo-Fe-B растут при увеличении содержания марганца, что авторами связывается с реализацией твердорастворного упрочнения и измельчением зерен. Наилучшие трибологические характеристики проявляют керметы, содержащие 5 вес.% марганца. Основным механизмом износа при сухом трении, как было обнаружено, является абразивный износ, сопровождающийся адгезионным износом и образованием на поверхности оксидных фаз.

Исследование влияния легирования кобальтом на фазовый состав и механические свойства были проведены на примере сплава Fe-5B-44.4Mo-xCo [6]. Содержание кобальта варьировалось в пределах от 0 до 10 вес.%. Как было показано, при увеличении содержания кобальта до 7.5 вес.% в материале происходит выделение фазы  $Mo(Fe,Co)B$ . В состоянии с 10 вес.%

Со борид  $\text{Mo}(\text{Fe},\text{Co})\text{B}$  полностью заменяет  $\text{Mo}_2\text{FeB}_2$ . Изменение фазового состава сказывается на механических свойствах материала (Рис.1.4). Вплоть до 5 вес.% Со твердость сохраняет значения порядка 83 HRA, при дальнейшем увеличении концентрации кобальта наблюдается её рост до 87.5 HRA. Предел прочности на изгиб при 5 вес.% Со составляет 2000 МПа и затем значительно снижается при увеличении содержания кобальта.

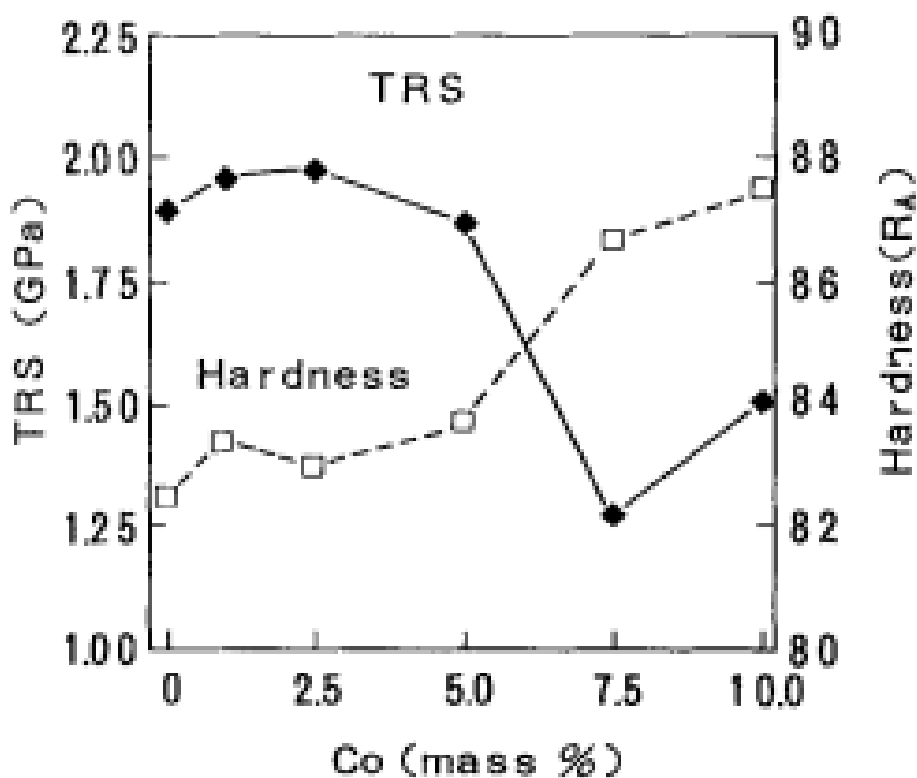


Рисунок 1.4. Зависимость предела прочности на изгиб и твердости от содержания кобальта [9].

Детальное исследование влияния легирования ниобием и ванадием на микроструктуру и механические свойства кермета на основе системы  $\text{Mo}_2\text{FeB}_2\text{-Fe}$ , было проведено в работе на примере серии сплавов с содержанием Nb/V в количестве 0-6 вес. % [10]. Как было показано при легировании Nb происходит уменьшение среднего размера зерен, но при этом наблюдается формирование большего количества пор по сравнению с материалом без ниобия. Легирование ванадием не сказывается на размере зерен, но так же как и легирование ниобием приводит к увеличению



пористости материала. Как можно видеть из Рисунок 1., постепенное введение в состав ниобия и ванадия сначала приводят к росту значения предела прочности на изгиб и твердости, а затем к их снижению. Наибольшую износостойкость при испытаниях в условиях сухого трения показали сплавы, легированные 4 вес.% Nb.

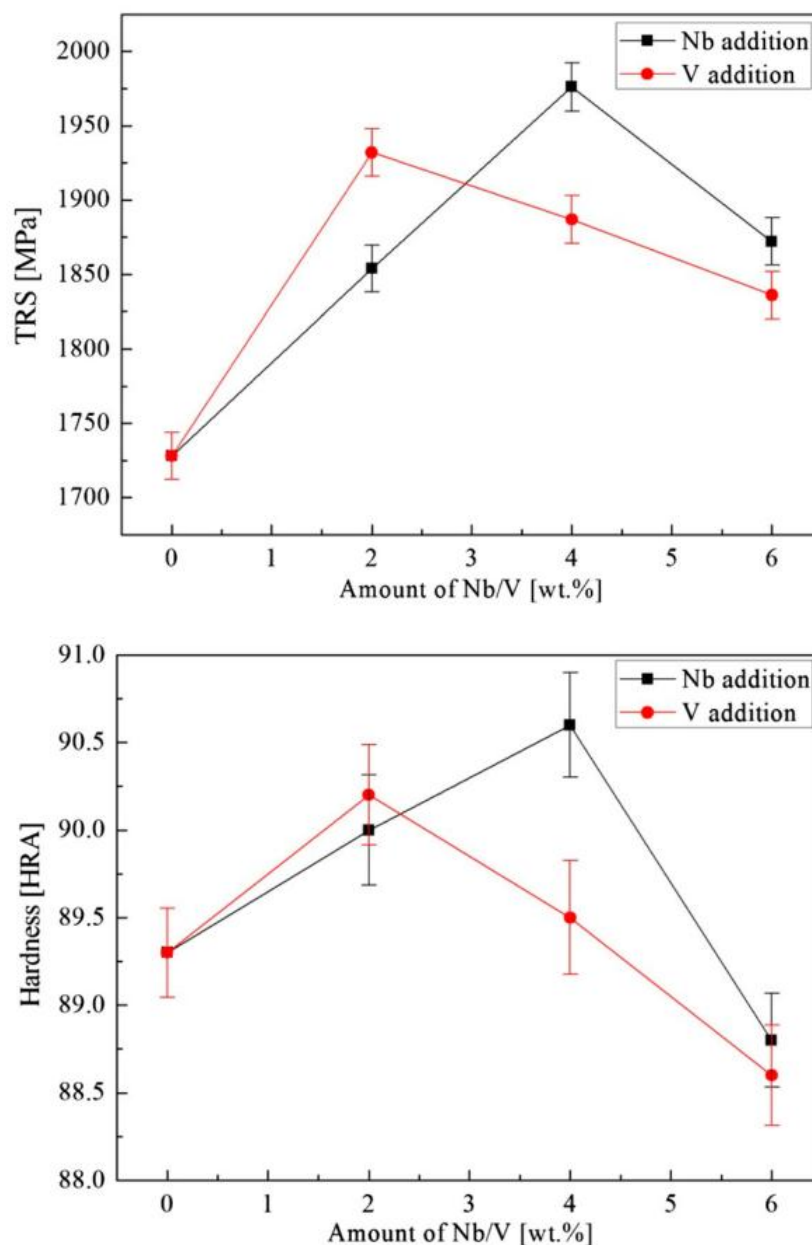


Рисунок 1.5 Зависимость предела прочности на изгиб и твердости от содержания ниобия и ванадия [10].

Легирование никелем приводит к незначительному увеличению значений твердости и предела прочности на изгиб кермета на основе борида  $\text{Mo}_2\text{FeB}_2$  за счет улучшения свойств связки [11].

Введение в состав кермета системы  $\text{Mo}_2\text{FeB}_2\text{-Fe}$  хрома приводит к уменьшению среднего размера зерен боридов и, как следствие, увеличению значений твердости и предела прочности на изгиб [12]. Наибольшее значения TRS наблюдаются в материале с содержанием хрома 10 вес.%.

Легирование углеродом кермета на основе борида  $\text{Mo}_2\text{FeB}_2$  приводит к значительному снижению температуры образования жидкой фазы, что приводит к уменьшению среднего размера боридов [12]. Так же было обнаружено, что увеличение концентрации углерода приводит к общему увеличению пористости материала и росту среднего размера пор. Было показано, что введение в состав углерода приводит к 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.% C и практически не изменяется до значения 1.0 вес.% C.

### ***1.2.3.2 Влияние условий спекания на структуру и механические свойства керметов $\text{Mo}_2\text{FeB}_2$ .***

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

Как было показано в работах [13,14] на примере кермета состава Fe–48Mo–6.0B– 2.9–2.5Cr–0.5C (вес.%), значение температуры жидкофазного спекания имеет незначительный эффект на плотность конечного материала. Получение практически беспористого состояния наблюдается уже при

1080°C без осуществления выдержки. Увеличение температуры синтеза приводит к формированию однородной структуры, характеризующейся ростом удлинённых зерен боридов  $\text{Mo}_2\text{FeB}_2$ . Аномальный рост зерен обнаруживается в состояниях синтезированных при 1320°C и доля крупных ограниченных зерен увеличивается с увеличением времени выдержки при данной температуре. Наибольшие значения трещиностойкости и предела прочности на изгиб наблюдаются в состоянии после синтеза при 1250°C со временем выдержки 40 минут.

В статьях Г.С. Ападхайя и др. [15,16] приведены результаты анализа влияния атмосферы и режимов спекания на пористость получаемых образцов кермета КН-С50. Показано, что спекание в атмосфере водорода увеличивает пористость по сравнению со спеканием в условиях вакуума с 0,3 до 16,7 % и как следствие приводит к ухудшению механических свойств получаемых образцов. Так же было обнаружено, что снижение скорости спекания благоприятно сказывается на прочностных характеристиках кермета на основе системы  $\text{Mo}_2\text{FeB}_2\text{-Fe}$ .

## 2 Постановка задач исследования

Современное машиностроение отличается использованием новых инструментальных материалов, обладающих высокими режущими свойствами. К таким материалам относятся и керметы. Данный тип материалов характеризуется высокой эффективностью обработки, увеличенным ресурсом работы и увеличенной скоростью резания. За счет сочетания таких характеристик как высокая прочность, пониженная хрупкость и трещиностойкость керметы могут быть использованы для обработки довольно широкого спектра материалов: чугунов, конструкционных сталей, закаленных сталей и так далее. Экономическая эффективность их применения в производстве обусловлена снижением временных затрат на сам процесс обработки и замену операции шлифования на резание. Также снижение затрат может быть достигнуто за счет использования более дешевого сырья для изготовления режущего инструмента.

Развитие технологий в области обработки резанием находится в прямой зависимости от разработки новых инструментальных материалов с более высокими физико-механическими свойствами. Одними из перспективных и пока еще не получивших широкое применение материалов являются керметы на основе системы Mo-Fe-V. В качестве твердой фазы в них выступает борид  $\text{Mo}_2\text{FeV}_2$ , а в качестве связки -аустенитная или ферритная матрица. Данные материалы обладают превосходным сочетанием механических свойств, износостойкостью и коррозионной стойкостью.

Как известно, работоспособность режущего инструмента, оснащенного пластинами из кермета, определяется его структурными параметрами. И основополагающим в разработке технологии производства данных материалов является выявление общих закономерностей в формировании структурно-фазового состояния на каждом этапе получения исходных материалов, заготовок и последующего спекания. Несмотря на то, что история создания кермета типа  $\text{Mo}_2\text{FeV}_2\text{-Fe}$  насчитывает не одно

десятилетие, как можно видеть из литературного обзора, наблюдается явный недостаток в экспериментальных данных по влиянию легирования, условий получения заготовок и спекания на структурно-фазовое состояние, физико-механические свойства, трибологические и коррозионные свойства данных материалов.

В связи с вышеизложенным в работе были поставлены следующие основные задачи:

1 Исследовать влияние условий получения заготовок на структуру спеченного кермета.

2 Изучить влияние легирования на фазовый состав, микроструктуру и твердость кермета  $\text{Mo}_2\text{FeB}_2\text{-Fe}$ .

3 Исследовать влияние температуры спекания на структурно-фазовое состояние кермета  $\text{Mo}_2\text{FeB}_2\text{-Fe}$ , легированного никелем.

### **3 Материалы и методики исследования**

#### **3.1 Материал исследования и методика изготовления экспериментальных образцов сплавов**

В таблице 3.1 отражена информация о составе исследованных керметов, указаны условия получения порошковых заготовок и проведения реакционного жидкофазного спекания керметов типа  $\text{Mo}_2\text{FeB}_2\text{-Fe}$ . Заготовки образцов системы Mo-Fe-Cr-Mn-B-Cv форме шайбы получали методом осевого прессования. Образцы системы Mo-Fe-Ni-B-C спекались в форме брусков. В качестве пластификатора при прессовании заготовок использовался парафин.

#### **3.2 Методика подготовки образцов к металлографическим исследованиям**

Подготовка образцов для металлографических исследований осуществлялась следующим образом: шлифовка на дисках СТ10CW (абразив - карбид кремния) с постепенным уменьшением зернистости на шлифовально-полировальных станках LaboPol-5 фирмы Struers (Дания), механическая полировка на сукне с использованием алмазной суспензии с размером частиц от 9 до 1 мкм.

#### **3.3 Методика проведения рентгеноструктурного анализа**

Рентгенофазовый анализ (РФА) выполнялся на дифрактометре ARL X'TRA на  $\text{Cu-K}\alpha$  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.

#### **3.4 Растровая электронная микроскопия**

Исследование микроструктуры полученных керметов проводилось методом растровой электронной микроскопии (РЭМ) на приборе Quanta 200 3D. Съемку проводили в режиме обратно-рассеянных электронов при

Таблица 3.1 Состав и режимы прессования заготовок для спекания кермета системы Mo-Fe-B.

Номер образца	Элементный состав,	Условия прессования	Условия спекания	Размеры спрессованных образцов
1	44.6Mo- 39.7Fe-5Mn- 5Cr-4.8B-0.6C	100 МПа без использования пластификатора, осевое прессование	Нагрев в вакууме до 1300°C со скоростью 10°/мин, выдержка 30 мин, охлаждение с печью	Ø22 мм
2	44.6Mo- 39.7Fe-5Mn- 5Cr-4.8B-0.6C	100 МПа с использованием пластификатора, осевое прессование	Нагрев в вакууме до 1300°C со скоростью 10°/мин, выдержка 30 мин, охлаждение с печью	Ø22 мм
3	44.5Mo- 39.5Fe-5Mn- 5Cr-4.8B-0.9C	100 МПа с использованием пластификатора, осевое прессование	Нагрев в вакууме до 1300°C со скоростью 10°/мин, выдержка 30 мин, охлаждение с печью	Ø22 мм
4	44.5Mo- 39.5Fe-5Mn- 5Cr-4.8B-0.9C	300 МПа с использованием пластификатора, осевое прессование	Нагрев в вакууме до 1300°C со скоростью 10°/мин, выдержка 30 мин, охлаждение с печью	Ø22 мм
5	52 Mo-33Fe- 8Ni-5.6B- 1.4C	200 МПа с использованием пластификатора, изостатическое прессование	Нагрев в вакууме до 1150°C со скоростью 10°/мин, выдержка 30 мин, охлаждение с печью	27x20x50
6	52 Mo-33Fe- 8Ni-5.6B- 1.4C	200 МПа с использованием пластификатора, изостатическое прессование	Нагрев в вакууме до 1250°C со скоростью 10°/мин, выдержка 30 мин, охлаждение с печью	27x20x50

ускоряющем напряжении 20kV.

Перед проведением исследований был пройден инструктаж по охране труда при работе на растровом электронном микроскопе (РЭМ) на приборе Quanta 200 3D.

### **3.5 Определение среднего размера зерна/структурного элемента по методу случайных секущих**

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 того чтобы провести статистический анализ, прежде всего, необходимо определиться с количеством измерений. Обычно количество измерений колеблется в пределах от 300 до 500.

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:

$$D_{cp} = L/N,$$

где L – длина секущей линии (мм);

N – количество пересечений границ зерен с секущей линией.

### **3.6 Измерение твердости**

Измерение твердости по Роквеллу с использованием шкалы измерения Аосуществлялось на приборе 600 MRD InstronWolpertWilsonInstruments согласно ГОСТ 9013-59.



## 4 Результаты исследования и их обсуждение

### 4.1 Влияние условий прессования порошка и легирования углеродом на структурно-фазовое состояние керметасистемы Mo-Fe-Mn-Cr-B-C

Из изображений микроструктуры видно (Рис. 4.1, Рис. 4.2, Рис. 4.3, Рис. 4.4), что во всех исследованных материалах можно выделить две основные фазы: матрица-связка и частицы.

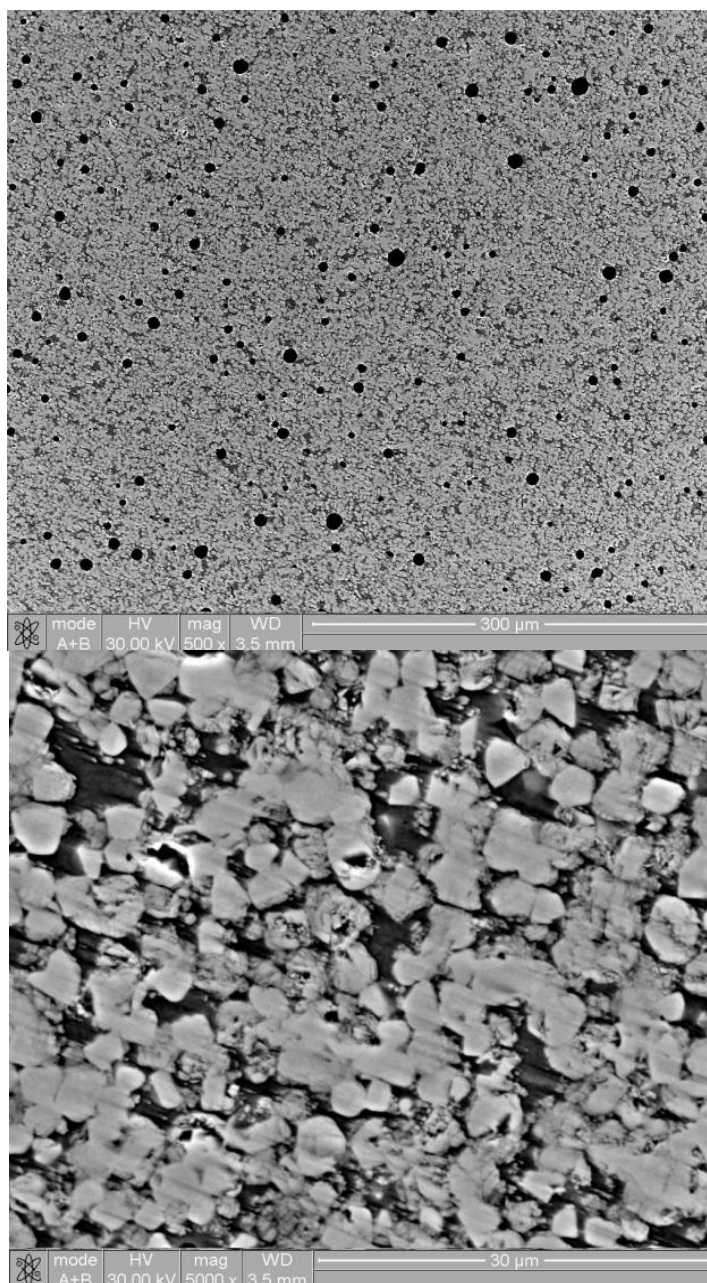


Рисунок 4.1 Микроструктура кермета 44.6Mo-39.7Fe-5Mn-5Cr-5.1B-0.6C, спрессованного при давлении 100 МПа без использования пластификатора

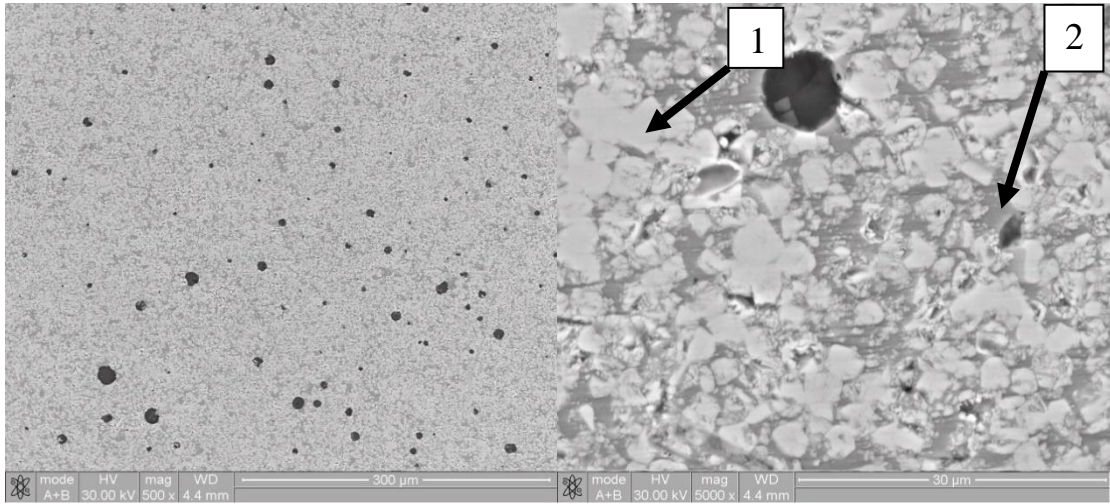


Рисунок 4.2 Микроструктура кермета 44.6Mo-39.7Fe-5Mn-5Cr-5.1B-0.6C, спрессованного при давлении 100 МПа с использованием пластификатора 1) бориды 2) связка

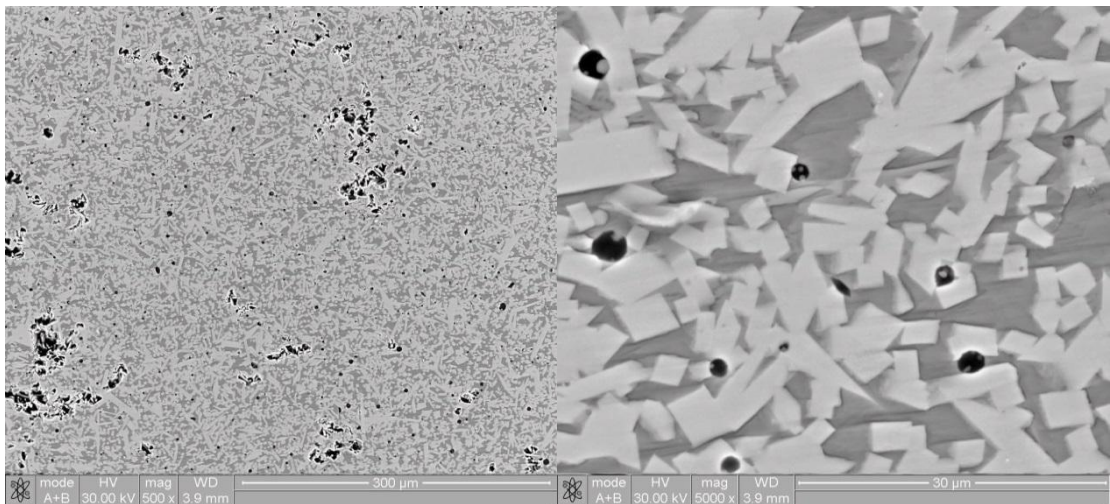


Рисунок 4.3 Микроструктура кермета 44.5Mo-39.5Fe-5Mn-5Cr-5.1B-0.9C, спрессованного под давлением 100 МПа с использованием пластификатора

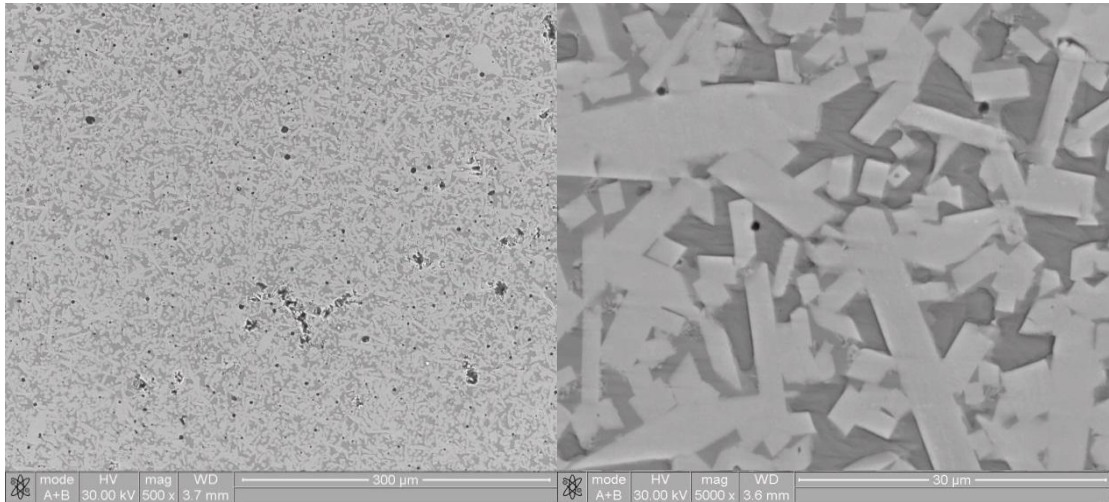


Рисунок 4.4 Микроструктура кермета 44.5Mo-39.5Fe-5Mn-5Cr-5.1B-0.9C, спрессованного под давлением 300 МПа с использованием пластификатора

Рентгенофазовый анализ (Рис. 4.5, Рис. 4.6) и энергодисперсионный микроанализ показали, что связка представляет собой твердый раствор на основе  $\alpha$ -Fe, а частицы - бориды  $\text{Mo}_2\text{FeB}_2$ . Формирование в качестве связки ОЦК железа связано с легированием кермета хромом, который является  $\alpha$ -стабилизатором [17].

Исходя из данных, полученных при исследовании микроструктуры материала системы Mo-Fe-Mn-Cr-B-C(состояния 1 и 2) с помощью растровой электронной микроскопии (Табл. 4.1), можно сделать вывод, что использование пластификатора при прессовании позволяет существенно снизить пористость получаемых керметов.

Таблица 4.1 Параметры микроструктуры исследованных керметов.

Номер образца	Средний размер частиц боридов, мкм	Средний размер газовых пор, мкм	Пористость, %
1	1,6±0.7	13.8±3	2.1±0.5
2	1,6±0.7	15.5±3	0.9±0.3
3	3,4±0.5	2.2±0.5	1.1±0.3
4	3,6±0.5	1.6±0.5	0.5±0.3



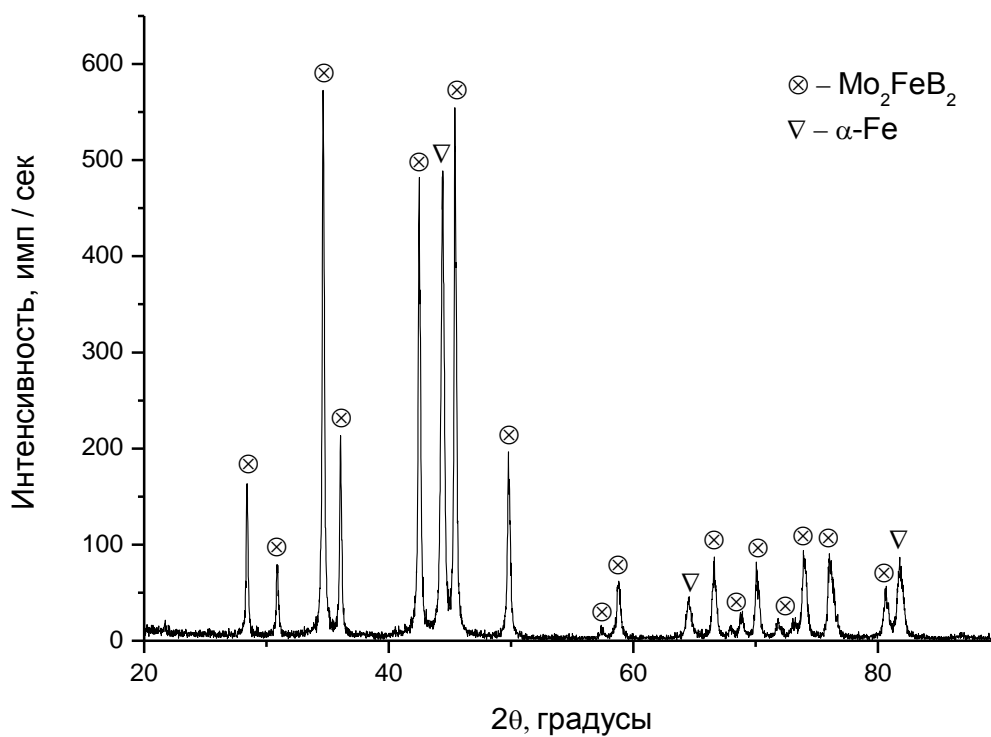


Рисунок 4.5 Рентгенограмма кермета 44.6Mo-39.7Fe-5Mn-5Cr-5.1B-0.6C

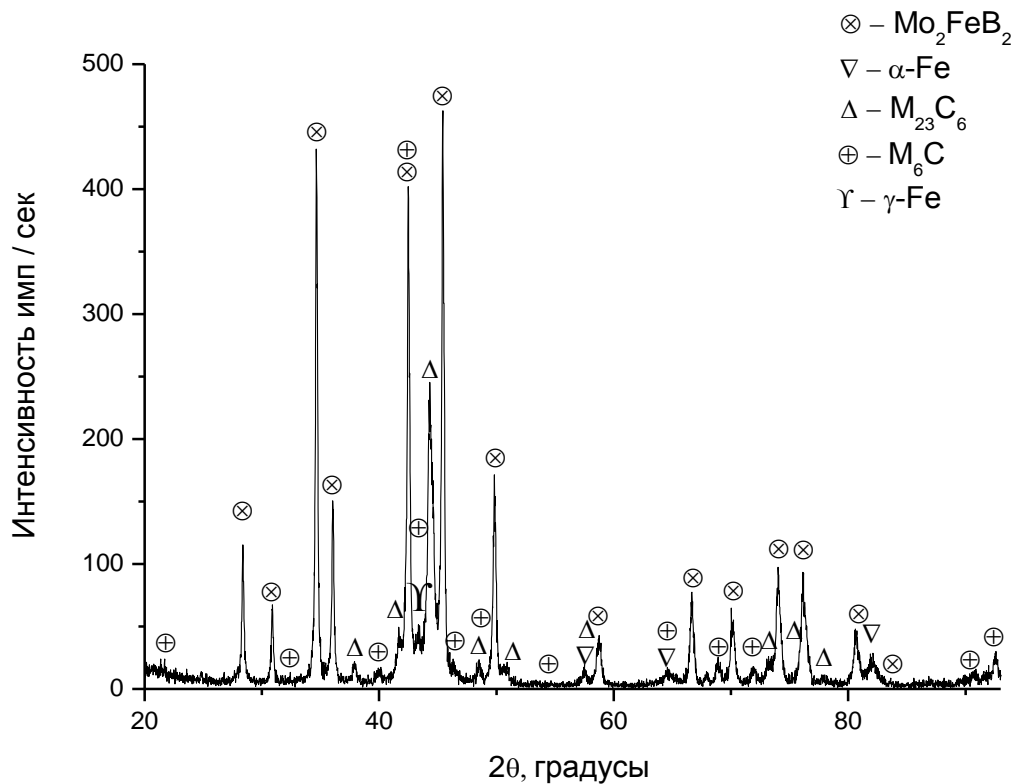


Рисунок 4.6 Рентгенограмма кермета 44.5Mo-39.5Fe-5Mn-5Cr-5.1B-0.9C

Средний размер пор, форма которых указывает на их газовую природу, сохраняется. При этом сравнение гистограмм распределения пор показывает уменьшение ширины диапазона значений диаметра газовых пор при добавлении парафина при прессовании заготовок (Рис.4.7б и 4.8б).

Средний размер боридов  $\text{Mo}_2\text{FeB}_2$  также остается неизменным (Табл. 4.1). Измерение твердости показало, что добавление пластификатора практически не сказывается на HRA полученных образцов кермета (Табл. 4.2).

Дополнительное легирование углеродом приводит к изменению соотношения основных фаз: объемная доля связки уменьшается с  $28 \pm 2$  до  $\sim 19 \pm 2\%$ . Также добавление в состав кермета углерода приводит к выделению карбидов типа  $\text{M}_{23}\text{C}_6$  на основе хрома ( $\sim 13,5\%$ ) и  $\text{M}_6\text{C}$  на основе молибдена ( $\sim 3\%$ ) (Рис. 3.6) и также к выделению  $\gamma\text{-Fe}$  в количестве  $\sim 3\%$ .

Помимо этого введение большего количества углерода в состав кермета (состояния 2 и 3) привело к изменению структуры материала (Рис. 4.3). Видно, что бориды в образце с меньшим содержанием углерода имеют округлую форму (Рис. 4.2), в то время как в состоянии с большим количеством углерода они приобретают вытянутую ограниченную морфологию, что может быть связано с анизотропией поверхностной энергии различных кристаллографических плоскостей кристаллов  $\text{Mo}_2\text{FeB}_2$ , а так же с уменьшением содержания хрома в боридах. Стоит отметить, что увеличение концентрации углерода привело к увеличению размера частиц (Рис. 4.9, Рис. 4.10).

Таблица 4.2 Механические свойства исследуемых керметов.

Номер образца	Твердость, HRA
1	$80 \pm 2$
2	$81 \pm 2$
3	$83 \pm 2$
4	$86 \pm 2$

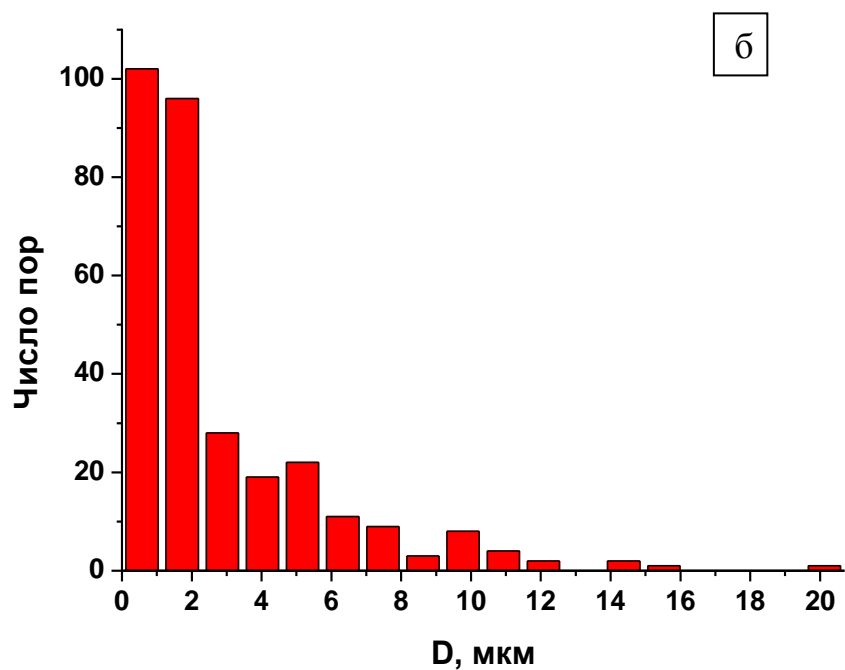
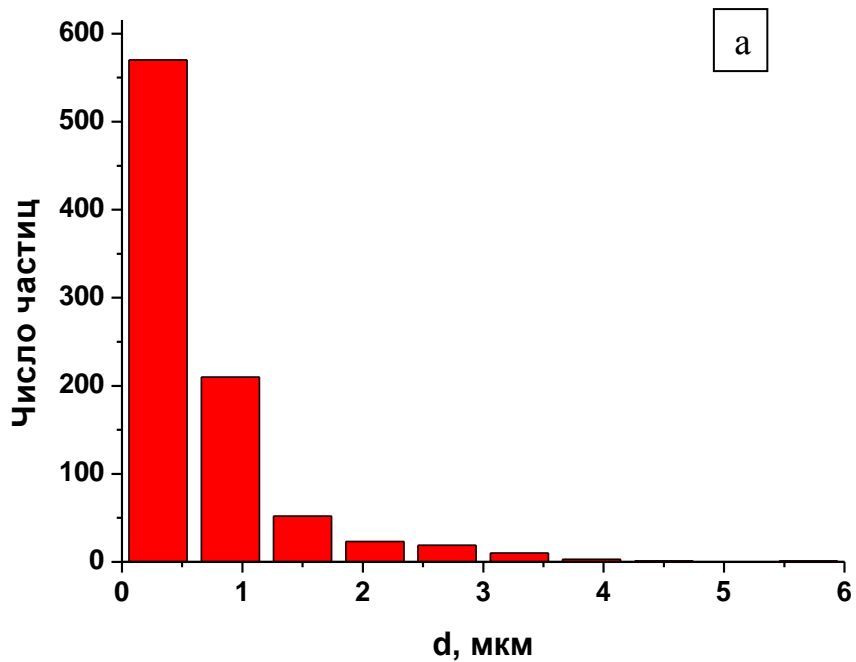


Рисунок 4.7 Гистограммы распределения частиц боридов (а) и пор (б) в кермете  $44.6\text{Mo}-39.7\text{Fe}-5\text{Mn}-5\text{Cr}-5.1\text{B}-0.6\text{C}$ , спрессованного при давлении 100 МПа без использования пластификатора

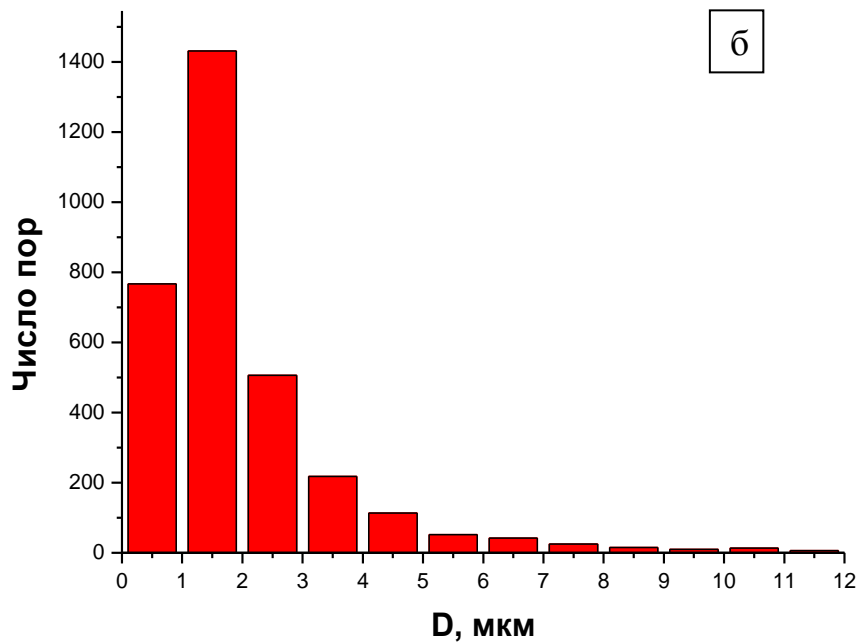
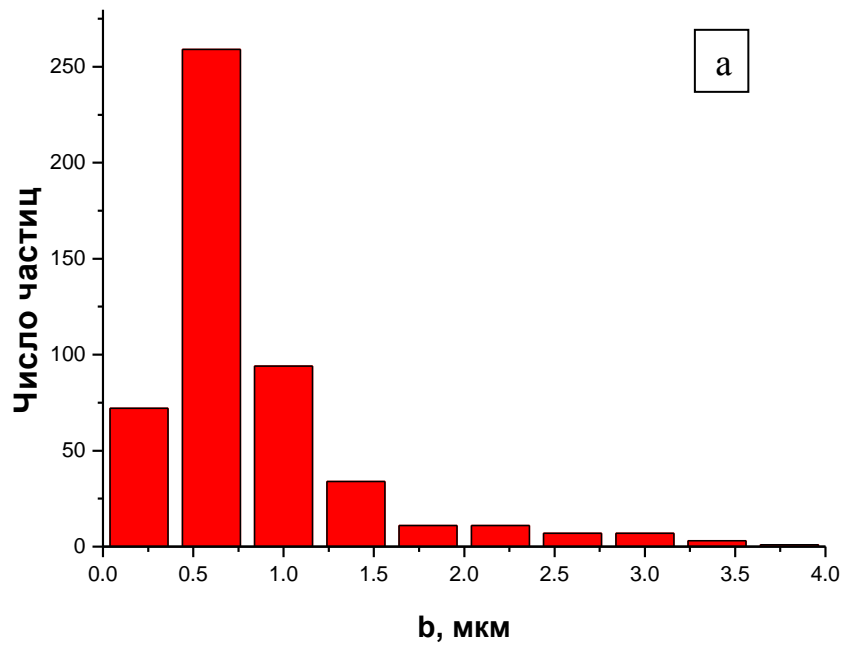


Рисунок 4.8 Гистограммы распределения частиц боридов (а) и пор (б) в кермете  $44.6\text{Mo}-39.7\text{Fe}-5\text{Mn}-5\text{Cr}-5.1\text{B}-0.6\text{C}$  спрессованного при давлении 100 МПа с использованием пластификатора

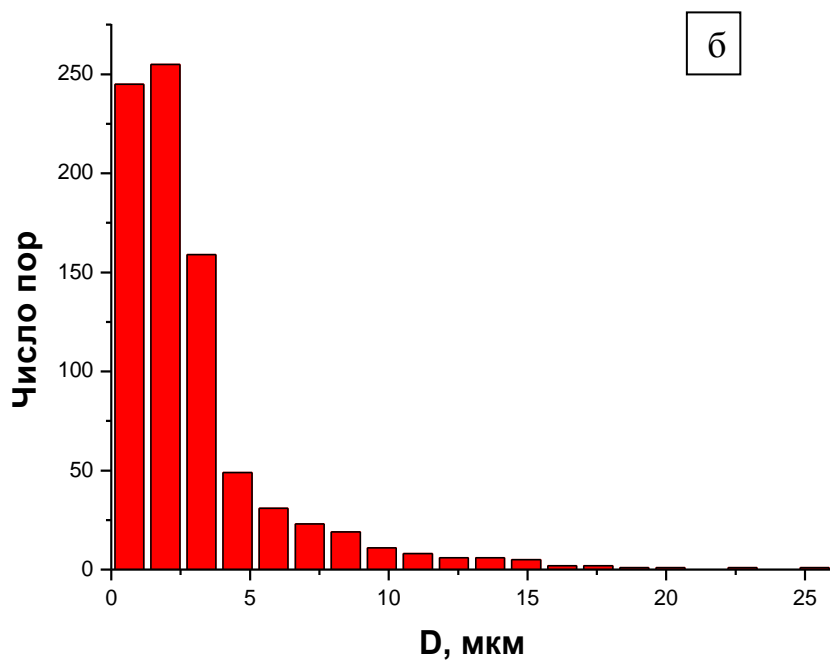
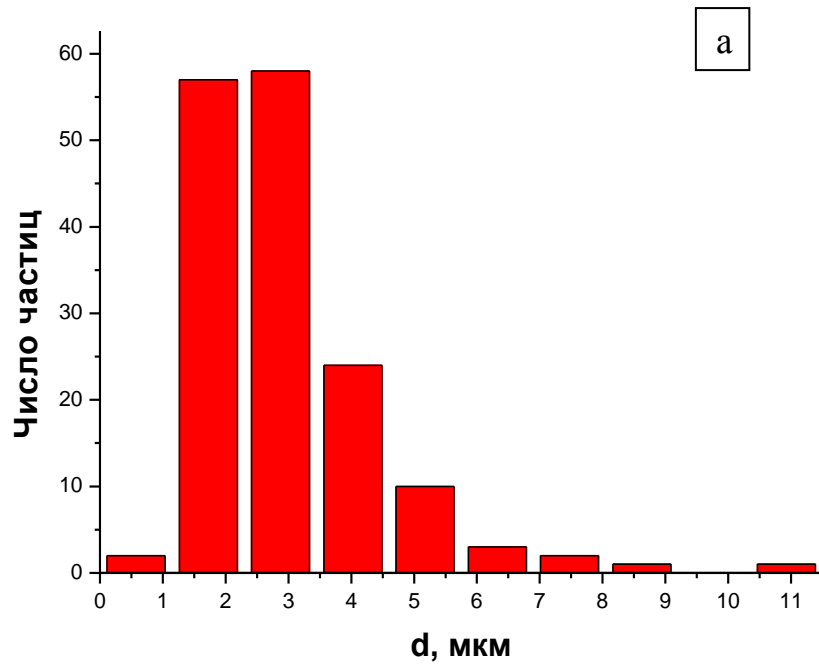


Рисунок 4.9 Гистограммы распределения частиц боридов (а) и пор (б) в кермете  $44.5\text{Mo}-39.5\text{Fe}-5\text{Mn}-5\text{Cr}-5.1\text{B}-0.9\text{C}$ , спрессованного под давлением 100 МПа с использованием пластификатора



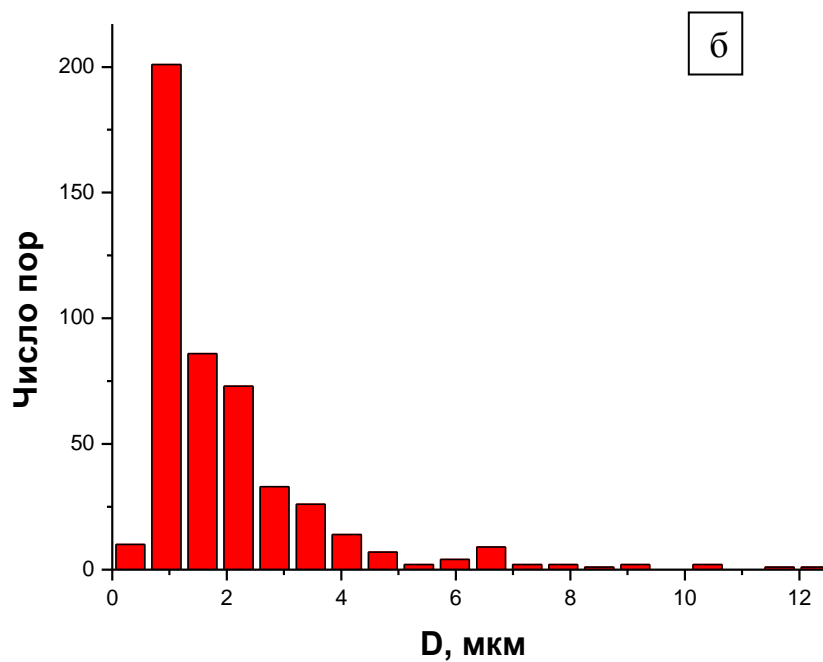
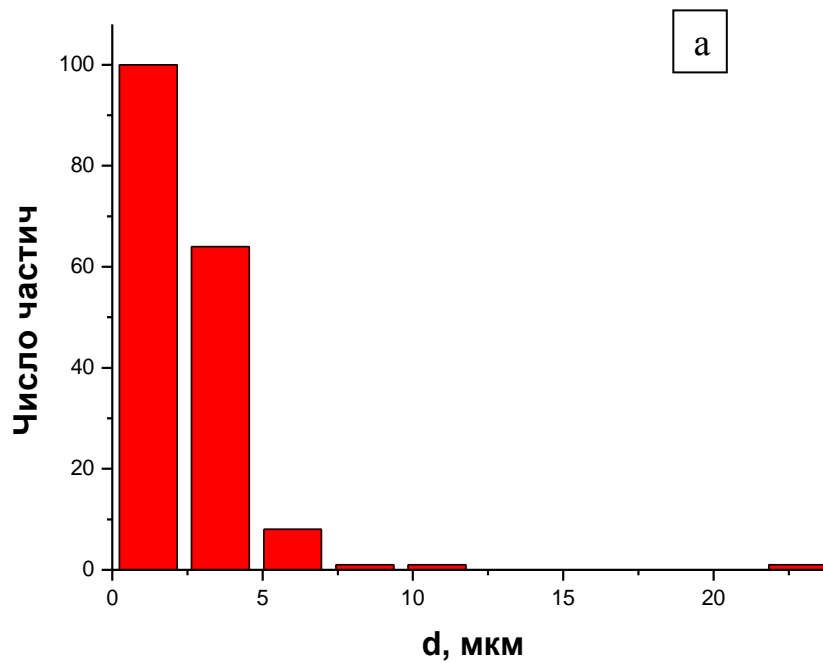


Рисунок 4.10 Гистограммы распределения частиц боридов (а) и пор (б) в керметe $44.5\text{Mo}-39.5\text{Fe}-5\text{Mn}-5\text{Cr}-5.1\text{B}-0.9\text{C}$ , спрессованного под давлением 300 МПа с использованием пластификатора

Значения пористости образцов с различным содержанием углерода практически не отличается. Тем не менее необходимо отметить изменение характера пор. Так в состоянии с малым содержанием углерода наблюдаются только газовые поры сферической формы. Добавление дополнительного углерода приводит к образованию пор неправильной формы с рваными краями (Рис. 4.11). Образование таких пор связано с уменьшением объемной доли связки [2], которой не хватает для полного смачивания всех выделяющихся в процессе синтеза боридов.

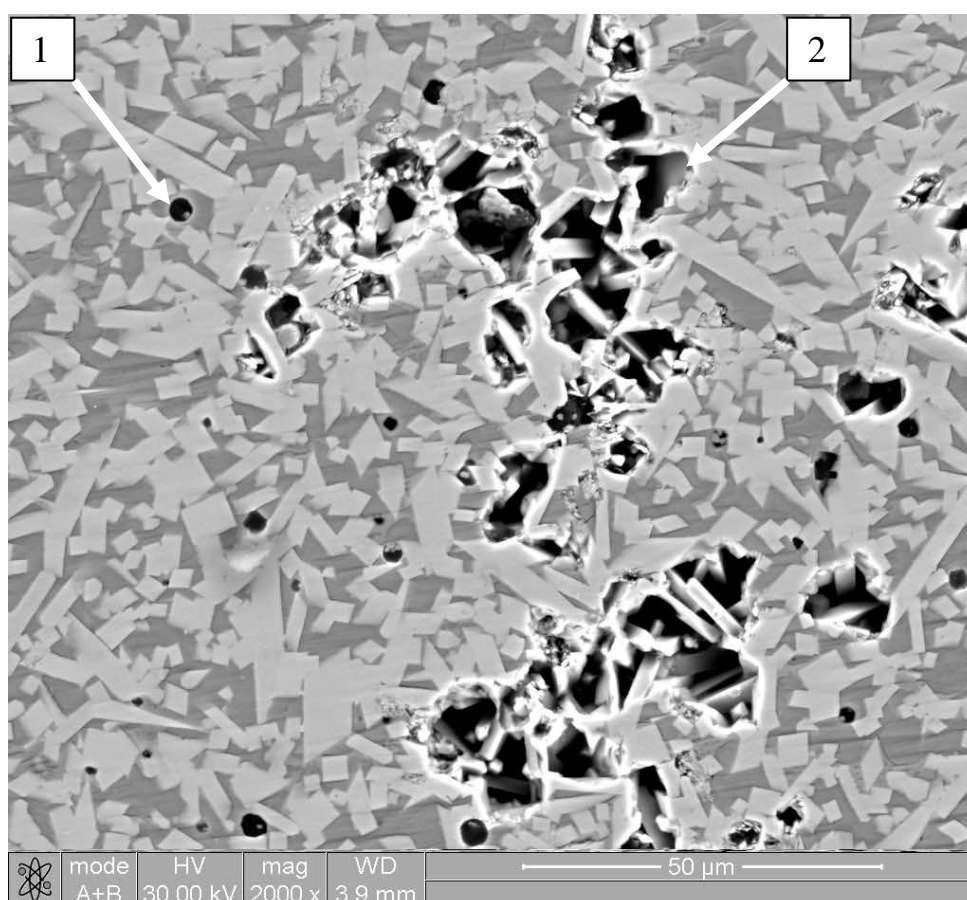


Рисунок 4.11 Микроструктура кермета 44.5Mo-39.5Fe-5Mn-5Cr-5.1B-0.9C, спрессованного под давлением 100 МПа: 1) газовые поры 2) поры, образовавшиеся вследствие нехватки жидкой фазы во время спекания.

Введение в состав кермета системы Мо-Fe-В дополнительного углерода приводит к незначительному росту значений твердости (Табл.4.2). Это может быть связано с увеличением объемной доли боридов в структуре материала.

Изучение влияния значения приложенного при прессовании давления на микроструктуру кермета системы Мо-Fe-Cr-Mn-B-C (состояния 3 и 4) показало, что его увеличение с 100 до 300 МПа приводит к уменьшению пористости кермета при сохранении значений остальных параметров (Табл.4.1). Увеличение плотности материала приводит к незначительному росту значений твердости (Табл.4.2).

#### 4.2 Исследование влияния условий спекания на структурно-фазовое состояние кермета системы Мо-Fe-Ni-B-C

Кермет системы 52Мо-33Fe-8Ni-5.6B-1.4C был спечен в форме брусков размерами, указанными в таблице 3.1.

На данном типе образцов был обнаружен размерный эффект, который не наблюдается на образцах меньшего размера. Как можно видеть из рисунков 4.12- 4.14, в объеме образца, спеченного при температуре 1150°C, можно выделить две области: край и центральная часть.

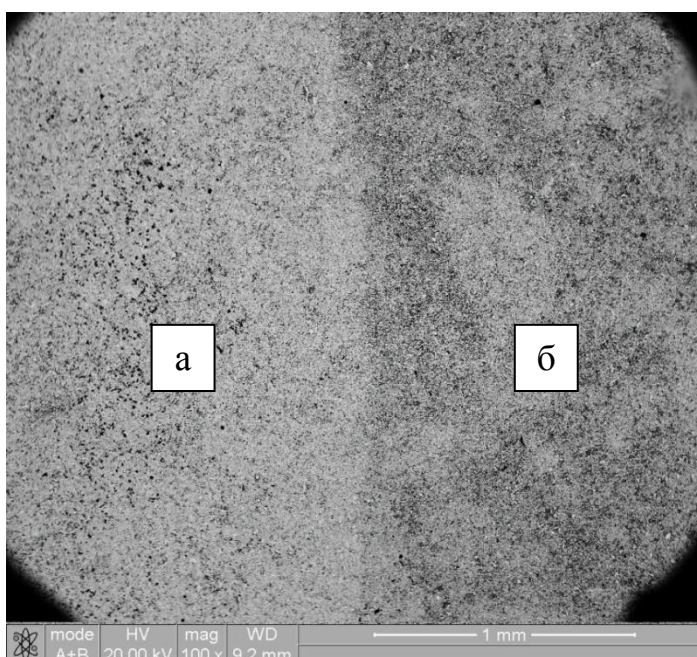


Рисунок 4.12. Микроструктура кермета 52 Мо-33Fe-8Ni-5.6В-1.4С, спеченного при температуре 1150°C: а) край б) центр.

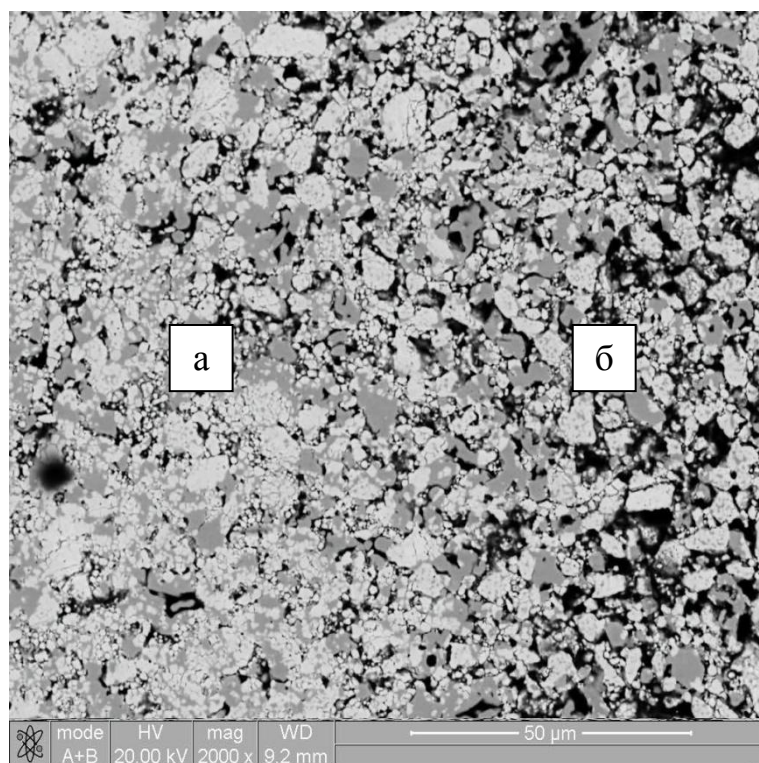


Рисунок 4.13. Микроструктура кермета 52 Мо-33Fe-8Ni-5.6В-1.4С, спеченного при температуре 1150°C: а) край б) центр.

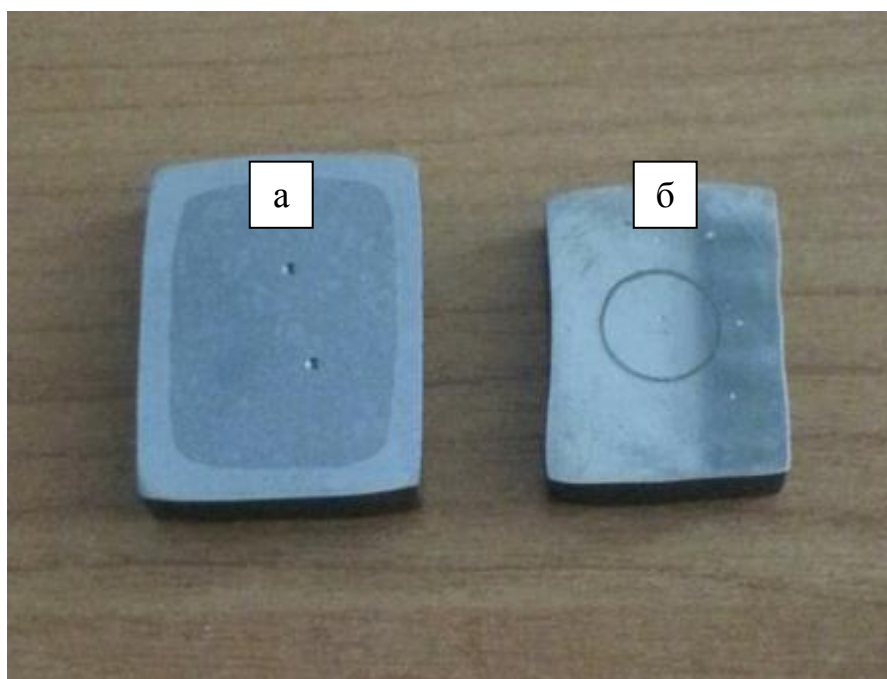


Рисунок 4.14. Образцы кермета 52Mo-33Fe-8Ni-5.6B-1.4C, спеченного при температурах: а) 1150°C б)1250°C

Центральная часть отличается более высокой пористостью (Рис. 4.12б) и 4.13б)) и соответственно меньшей твердостью (Табл. 4.4).

Таблица 4.4 Твердость кермета 52 Mo-33Fe-8Ni-5.6B-1.4C

Температура спекания, °C	1250	1150	
Твердость, НРА	86±2	центр	край
		25±2	62±2

Количественный фазовый анализ, проведенный методом рентгеноструктурного анализа (Рис. 4.15), показал, что на поверхности образца после спекания при 1150°C наблюдается более высокая доля боридов по сравнению с центральной зоной (Табл. 4.5). При этом необходимо отметить, что элементный состав двух исследованных областей не отличается по своему составу (Табл. 4.6).

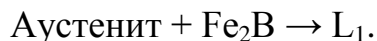
Таблица 4.5 Объемные доли фаз в кермете системы 52 Mo-33Fe-8Ni-5.6B-1.4C (%)

Состояние	Mo <sub>2</sub> FeB <sub>2</sub>	γ-Fe	α-Fe	Карбиды
1150°C (центр)	66.0±1.0	20.7±1.0	9.1±1.0	M <sub>6</sub> C-4.2±1.0
1150°C (край)	70.0±1.0	25.0±1.0	1.9±1.0	M <sub>6</sub> C- 3.1±1.0 Mo <sub>2</sub> C<1
1250°C	71.3±1.0	24.2±1.0	-	M <sub>6</sub> C- 1.9±1.0 Mo <sub>2</sub> C- 2.6±1.0

Таблица 4.6 элементный состав кермета 52Mo-33Fe-8Ni-5.6B-1.4C, спеченного при температуре 1150°C

Элемент	Wt %		At %	
	центр	край	центр	край
Mo	51.45	52.25	38.35	39.11
Fe	40.12	39.43	51.38	50.71
Ni	8.43	8.32	10.27	10.18

Формирование более плотного слоя в поверхностной зоне толщиной ~ 5 мм можно связать с протеканием двух процессов. Во-первых, согласно литературным данным [2] в системе Mo-Fe-V синтез боридов протекает вплоть до температуры ~ 1100°C. Во-вторых, при этой же температуре имеет место реакция, в результате которой происходит образование жидкой фазы L<sub>1</sub>:



Поскольку протекание данных фазовых превращений происходит с поглощением тепла, то можно предположить, что поверхностный слой "запирает" поступающее из внешней среды тепло и процессы синтеза боридов, выделения жидкой фазы и как следствие смачивание ею частиц твердой фазы происходят только в этой области. Таким образом, в тот момент когда во внешнем слое идет стадия смачивания боридов жидкой фазой, в центре не происходит каких-либо изменений. По окончании протекания указанных выше реакций тепло начинает поступать к центральной части образца и по мере смачивания жидкой фазой частиц боридов происходит второй этап усадки материала. Если сравнить, изображения образцов, спеченных при 1150 и 1250°C, то можно отметить разницу не только в их размерах, но и в форме. В связи с тем, что к моменту



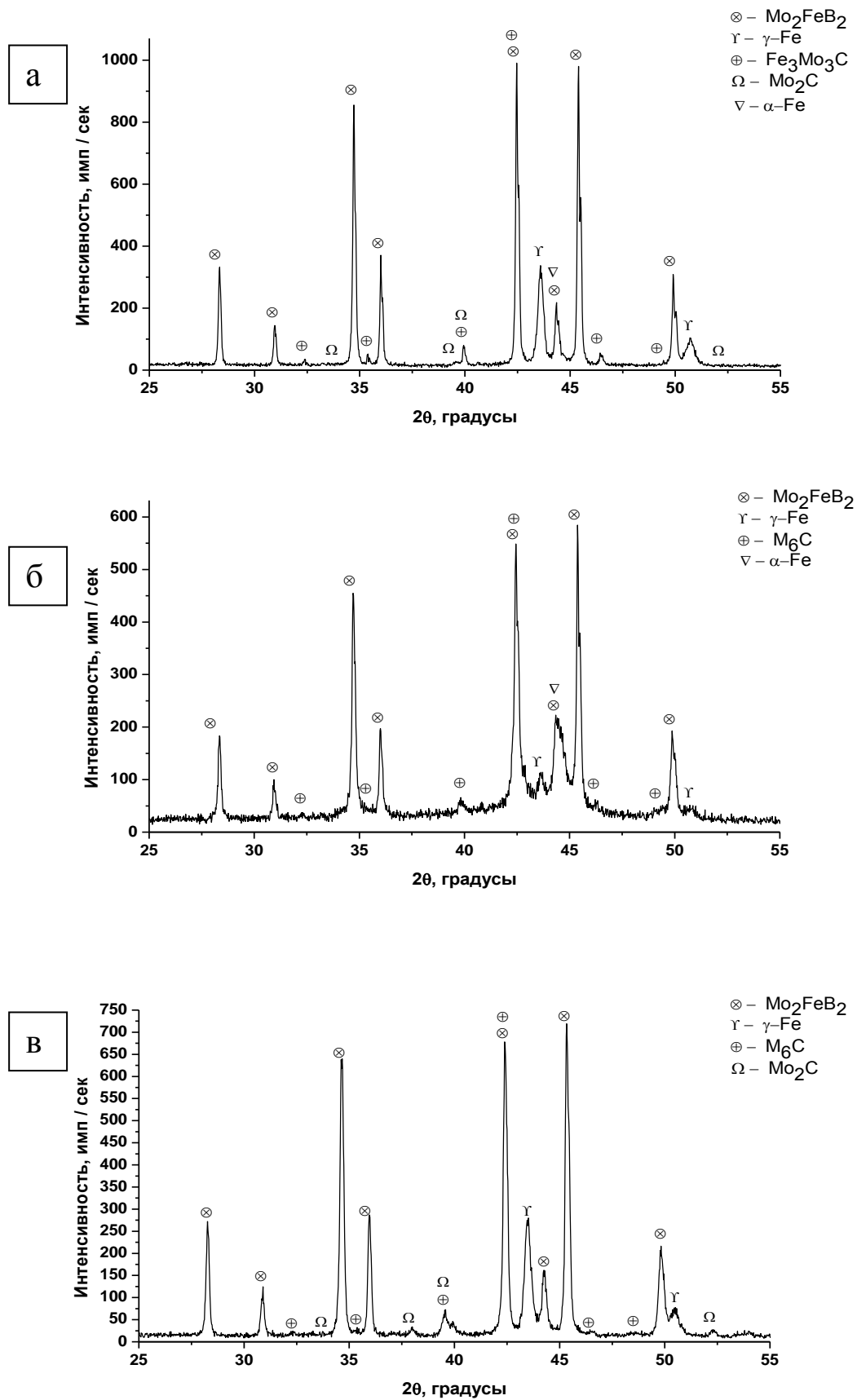


Рисунок 4.15. Рентгенограммы кермета 52Mo-33Fe-8Ni-5.6B-1.4C спеченного при температурах а) 1150°C крайняя зона б) 1150°C центр в) 1250°C

начала усадки центральной части на поверхности образца уже образовался плотный слой, то в результате уменьшения объема центральной области наблюдается коробление поверхностного слоя (Рис. 4.16).

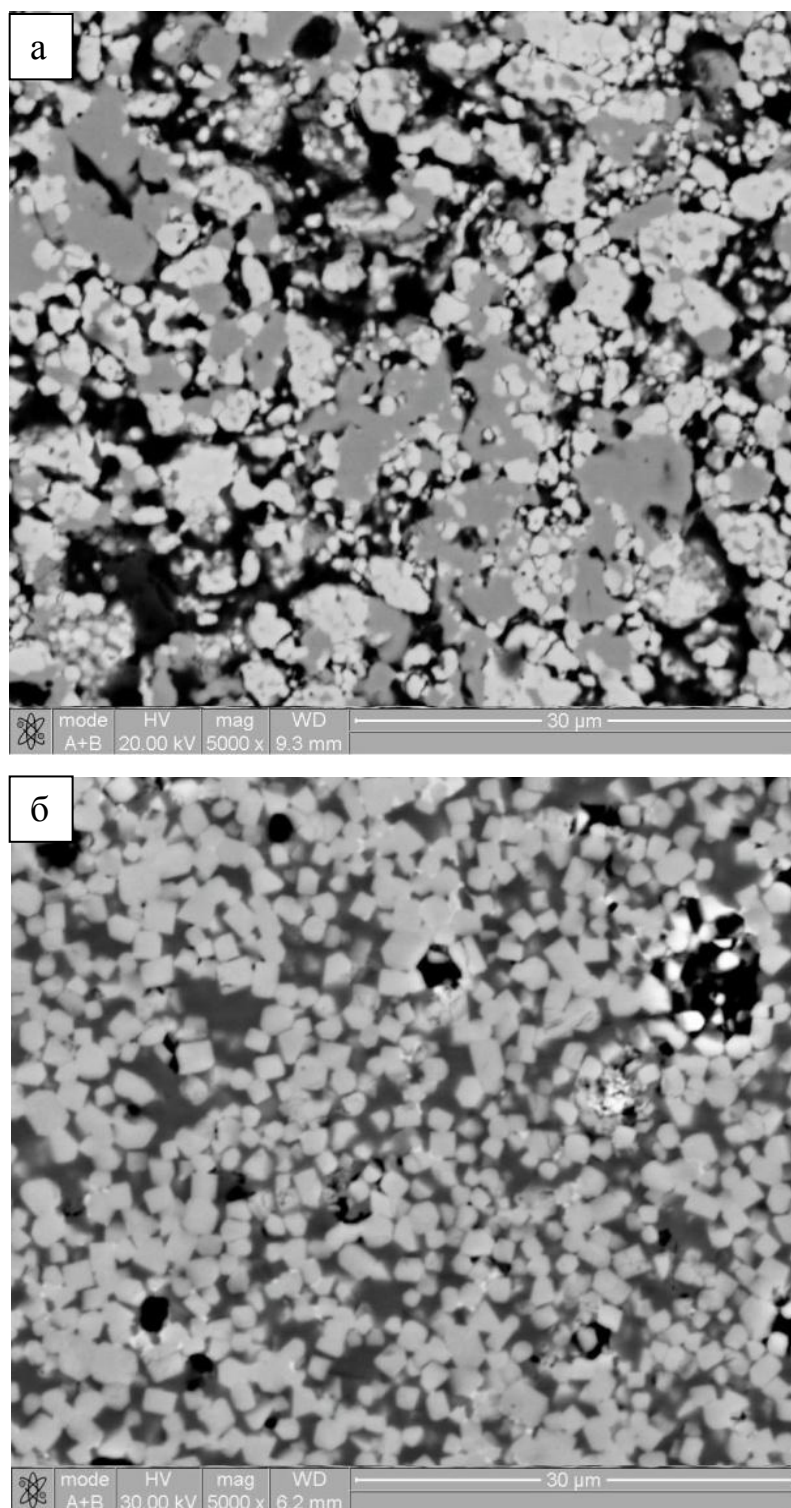


Рисунок 4.16. Микроструктура центральной зоны кермета системы 52Мо-33Fe-8Ni-5.6B-1.4C. Температура спекания: а - 1150°C, б - 1250°C.



Исследование микроструктуры кермета, спеченного при 1250°C, показало, что при данной температуре уже прошло полное смачивание центральной области образца и наблюдается значительное снижение ее пористости (Рис. 4.16.Табл. 4.7).

Таблица 4.7 Пористость кермета 52Mo-33Fe-8Ni-5.6B-1.4C, спеченного при 1250°C, в центральной области и в поверхностном слое.

Область	Ср. размер пор, мкм	Пористость, %
центр	2,3±0,5	3±0,5
край	0,85±0,05	0,4±0,05

Помимо этого частицы боридов обрели четкую форму. Как можно видеть, их морфология отличается в центре и на крае (Рис. 4.17). Это можно объяснить с точки зрения изменения элементного состава боридов. Как известно, если атомы молибдена и железа в бориде замещаются другими легирующими элементами, наблюдается изменение формы от вытянутой ограниченной до почти сферической [3]. Таким образом можно предположить, что элементный состав боридов отличается в центральной зоне и в поверхностном слое. Помимо этого средние размеры твердых частиц в поверхностной зоне отличаются большими размерами по сравнению с центром (Рис. 4.18, Табл. 4.8).

Таблица 4.8. Параметры микроструктуры кермета системы Mo-Fe-B-Ni спеченного при температуре 1250°C

Область кермета системы Mo-Fe-B-Ni	Средний размер частиц (боридов), мкм
Центр	1.5±0.5
Край	2.1±0.5

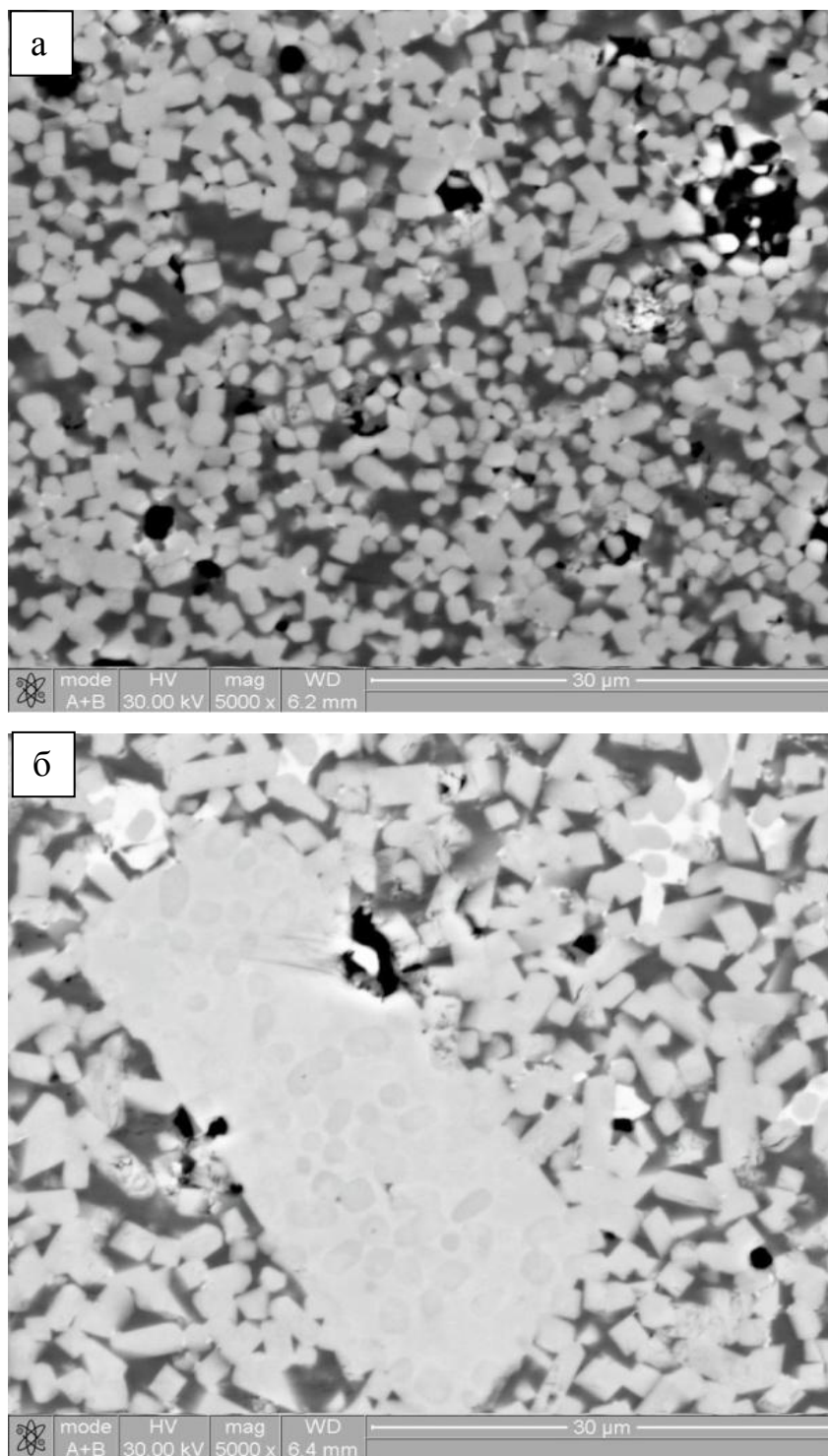


Рисунок 4.17. Микроструктура кермета  $52\text{Mo}-33\text{Fe}-8\text{Ni}-5.6\text{B}-1.4\text{C}$  спеченного при температуре  $1250^\circ\text{C}$  а) центр, б) край

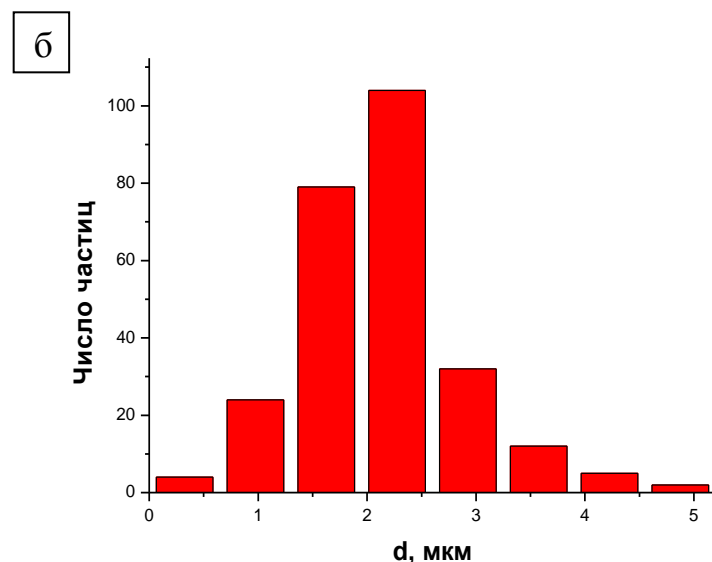
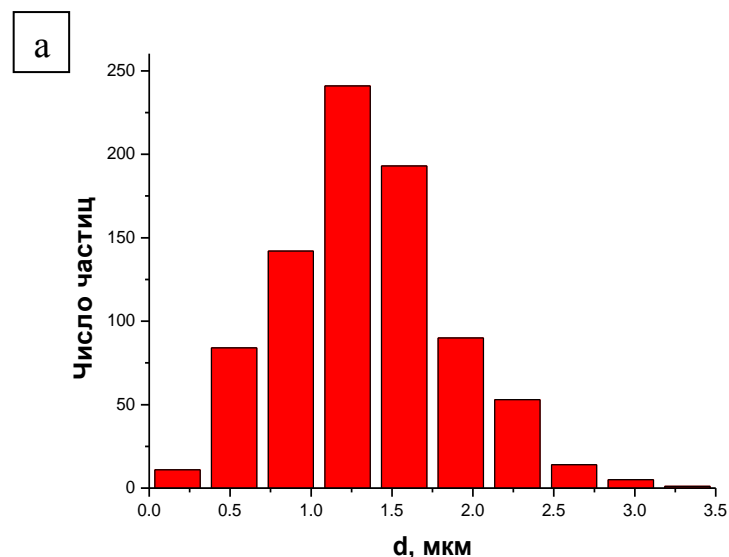


Рисунок 4.18 Гистограммы распределения частиц (боридов) в кермете системы Mo-Fe-B-Ni, спеченного при температуре 1250°C а) центр б) край

Введение в состав кермета 8 вес.% никеля вместо марганца и хрома привело к тому, что в качестве основной фазы связки стало выступать  $\gamma$ -Fe (Рис. 4.15. Табл. 4.5). Увеличение температуры спекания приводит к полному исчезновению  $\alpha$ -Fe. Это является следствием того, что молибден, являющийся стабилизатором ОЦК железа, в результате термического воздействия уходит из связки на формирование боридов  $Mo_2FeV_2$  и карбидов  $M_6C$  (пространственная группа Fd-3m (227) [18]) и  $Mo_2C$  (пространственная

группа  $P6_3/mmc$  (194)[18]). Карбиды  $Mo_2C$  входят в состав достаточно больших области размерами до 7 мкм, в которых выступают в роли связки между частицами боридов (Рисунок 4.19 б). Карбиды  $M_6C$  по-видимому выделяются на границах раздела между фазами и зёрнами, но в связи с высокой контрастностью между связкой и частицами боридов методом растровой электронной микроскопии не обнаруживаются.

Также необходимо отметить, что в результате спекания при  $1250^\circ C$  наблюдается образование крупных частиц. При ближайшем рассмотрении (Рис. 4.19 б) можно видеть, что они представляют собой зоны, в которых как можно предположить происходит коалесценция частиц боридов.

Изменения фазового состава и структуры, которые имели место при спекании при  $1250^\circ C$  привели к увеличению твердости материала до значений 86 HRA.

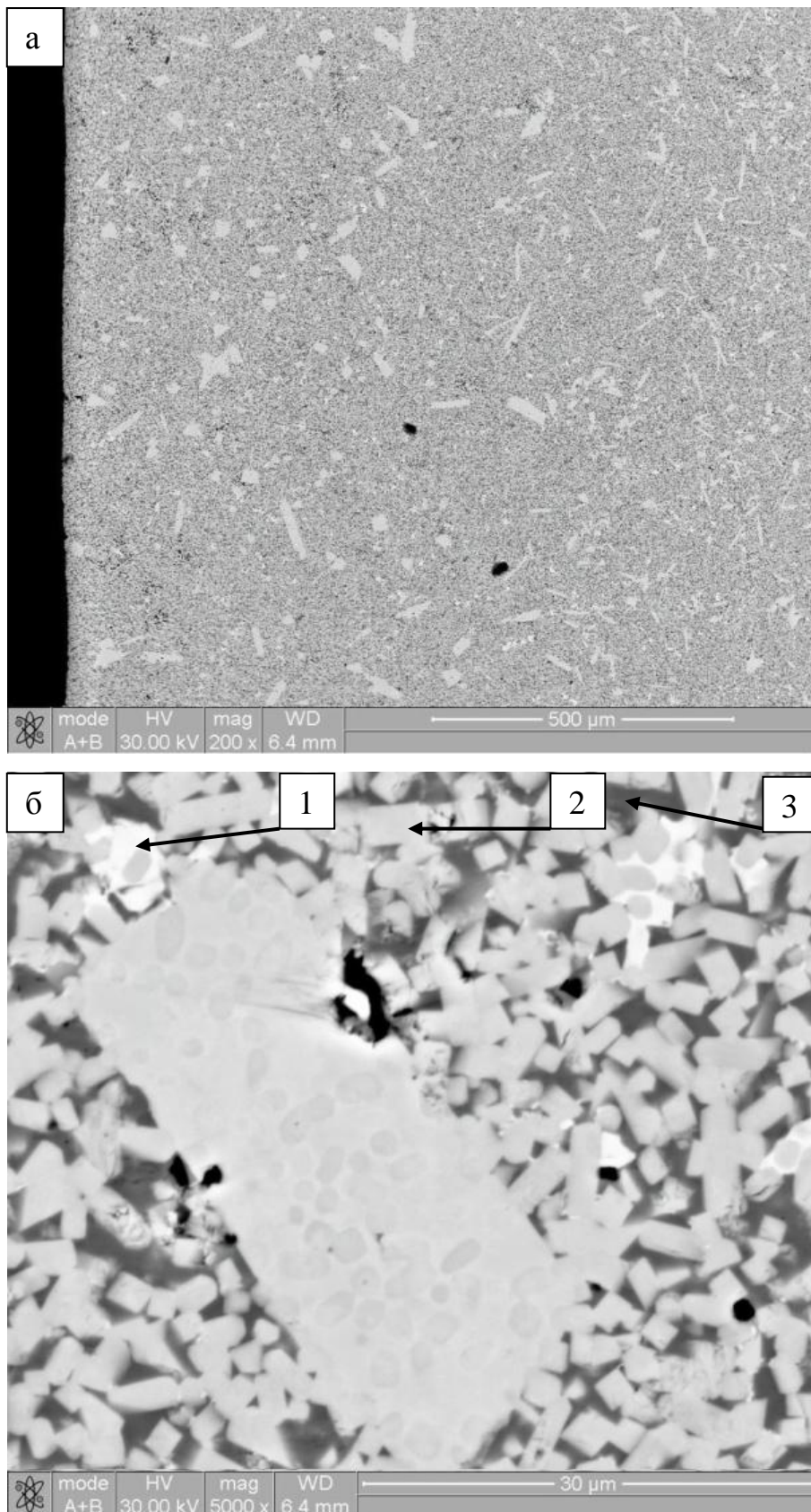


Рисунок 4.19. Микроструктура кермета  $52\text{Mo}-33\text{Fe}-8\text{Ni}-5.6\text{B}-1.4\text{C}$ , спеченного при температуре  $1250^\circ\text{C}$  (поверхностный слой): 1)  $\text{Mo}_2\text{C}$ ; 2)  $\text{Mo}_2\text{FeB}_2$ ; 3)  $\gamma\text{-Fe}$ .

## Заключение

В процессе работы были исследованы влияющие режимы получения заготовок, а также легирования на структурно-фазовое состояние и твердость кермета системы Mo-Fe-B.

Показано, что использование пластификатора при прессовании позволяет существенно снизить пористость получаемых керметов системы Mo-Fe-Cr-Mn-B-C. Так же было обнаружено, что изменение приложенного при прессовании заготовок давления с 100 до 300 МПа приводит к уменьшению пористости кермета при сохранении значений остальных параметров микроструктуры. Увеличение плотности материала приводит к незначительному росту значений твердости.

Основными фазами в кермете системы Mo-Fe-Cr-Mn-B-C являются борид  $\text{Mo}_2\text{FeB}_2$  и  $\alpha\text{-Fe}$ , выступающее в качестве связки. Увеличение концентрации углерода с 0,6 до 0,9 вес.% привело к выделению карбидов типа  $\text{M}_{23}\text{C}_6$  на основе хрома и  $\text{M}_6\text{C}$  на основе молибдена, а также выделению незначительного количества  $\gamma\text{-Fe}$ .

Помимо этого введение большего количества углерода в состав керметов системы Mo-Fe-Cr-Mn-B-C приводит к изменению морфологии боридов: при увеличении концентрации углерода происходит изменение их формы от практически равноосной до вытянутой ограниченной. Также наблюдается рост среднего размера частиц твердой фазы.

Введение в состав кермета  $\text{Mo}_2\text{FeB}_2\text{-Fe}$  дополнительного углерода не влияет на общую пористость. Но отмечается изменение характера пор: помимо газовых наблюдается образование пор большого размера с рваными краями, формирование которых связано с недостатком жидкой фазы в процессе спекания.

Увеличение концентрации углерода приводит к незначительному росту твердости кермета  $\text{Mo}_2\text{FeB}_2\text{-Fe}$ .

Легирование системы Мо-Fe-Вникелем приводит к выделению аустенита в качестве связки между боридами  $\text{Mo}_2\text{FeB}_2$ . Высокое содержание углерода приводит к тому, что при температуре  $1150^\circ\text{C}$  наблюдается выделение карбидов только типа  $\text{M}_6\text{C}$ , а при повышении температуры спекания до  $1250^\circ\text{C}$  - как  $\text{M}_6\text{C}$ , так и  $\text{Mo}_2\text{C}$ .

На примере кермета системы Мо-Fe-Ni-B-C, спеченного при  $1150^\circ\text{C}$  обнаружен размерный эффект: при увеличении размеров спекаемого образца наблюдается формирование двух областей центральной и поверхностного слоя. Центральная часть менее плотная и обладает большим значением среднего размера пор. Также обнаружено, что в поверхностном слое содержится большая объемная доля боридов. Такое поведение материала может быть связано с протеканием реакции твердофазного синтеза боридов  $\text{Mo}_2\text{FeB}_2$  и процессом образования жидкой фазы  $\text{L}_1$ , которые протекают с поглощением тепла.

Увеличение температуры спекания кермета Мо-Fe-Ni-B-C до  $1250^\circ\text{C}$  приводит к росту плотности образцов. При этом по-прежнему наблюдаются различия в микроструктуре центральной зоны и поверхностного слоя.







---

10 KeD., Pan Y., Xu Y. et al. Microstructure and mechanical properties of Mo<sub>2</sub>FeB<sub>2</sub> ceramic-steels with Nb/V addition // *Advances in Applied Ceramics. Structural, Functional and Bioceramics*, 2017, Vol. 116, Issue 2, P. 92-98.

11 Wang Q., Pan Y., Hu B. and Zhou L. Effects of alloys on microstructure and properties of Mo<sub>2</sub>FeB<sub>2</sub>-based Cermets // *Advanced Materials Research*, 2012, Vols. 399-401, P. 399-402.

12 Yu H., Liu W., Zheng Y. Effect of carbon content on the microstructure and mechanical properties of Mo<sub>2</sub>FeB<sub>2</sub> based cermets // *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 2011, Vol. 29, P. 724–728.

13 Yu H., Liu W., Zheng Y. Microstructure and mechanical properties of liquid phase sintered Mo<sub>2</sub>FeB<sub>2</sub> based cermets // *Materials and Design*, 2011, Vol. 32, P. 3521–3525.

14 Yu H., Liu W., Zheng Y. Synthesis and microstructure evolution during vacuum sintering of Mo<sub>2</sub>FeB<sub>2</sub> based cermets // *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 2014, Vol. 45, P. 48–52.

15 Rao D., Upadhyaya G.S. Sintering of Mo<sub>2</sub>FeB<sub>2</sub> layered cermet containing SiC fibers // *Materials Chemistry and Physics*, 2001, Vol. 70, P. 336–339.

16 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*, 2012, Vol. 21, P. 508–515.

17 Гольдштейн М.И., Грачев С.В., Векслер Ю.Г. Специальные стали: Учебник для ВУЗов. -М.: Металлургия, 1985. - 408 с.

18 T. Velikanova, M. Turchanin, T. Dobatkina et al C-Fe-Mo Ternary Phase Diagram

Evaluation [http://materials.springer.com/msi/docs/sm\\_msi\\_r\\_10\\_010280\\_01#CR90](http://materials.springer.com/msi/docs/sm_msi_r_10_010280_01#CR90)  
#wtrce\_\_\_ijdtп\_\_\_Accordion\_\_\_10\_\_\_References