

УДК: 669.017.3:546.7.77:546.7.74:546.2.27

ВЛАСТИВОСТІ ФАЗ ТА СПЛАВІВ СИСТЕМИ Mo–Ni–B В ОБЛАСТІ Ni–MoNi–Mo₂NiB₂–Ni₂B

В. З. КУБЛІЙ, С. В. УТКІН, А. А. БОНДАР, М. В. РЕМЕЗ

Інститут проблем матеріалознавства ім. І. М. Францевича НАН України, Київ

Для відпалених за субсолідусних температур сплавів системи Mo–Ni–B (а також деяких литих) в області Ni–MoNi–Mo₂NiB₂–Ni₂B вивчено залежність періодів кристалічної ґратки фаз від їх складу та проаналізовано отримані значення мікротвердості фаз за Віккерсом. Встановлено, що для більшості фаз періоди зростають зі збільшенням у них вмісту молібдену. Визначено міцність та пластичність доєвтектичного сплаву 13Mo–81Ni–6B (at.%) на стиск в інтервалі температур від 20 до 700°C. Знайдено, що цей сплав має низьку пластичність, але високу жароміцність до 600°C.

Ключові слова: сплав, система, фазовий склад, період кристалічної ґратки, залежність, мікротвердість, пластичність, міцність.

Composition dependences of crystal structure parameters for phases of the Mo–Ni–B system in the region Ni–MoNi–Mo₂NiB₂–Ni₂B for samples annealed at subsolidus temperatures, as well some as-cast alloys were studied, and obtained values of Vickers microhardness were analyzed. As shown for the majority of phases, the lattice parameters increase with rise in the Mo content in them. Compression strength and ductility of the hypoeutectic 13Mo–81Ni–6B (at.%) alloy were examined in the temperature interval from 20 to 700°C. As found this alloy possesses low plasticity but high heat-resistance up to 600°C.

Keywords: alloy, system, phase composition, lattice parameters, dependence, microhardness, plasticity, strength.

Вступ. Систему Mo–Ni–B розглядають як базову для розробки твердих безвольфрамових сплавів. Це двофазні сплави Mo₂NiB₂ + (Ni, Mo), леговані хромом, ванадієм або (і) марганцем [1–8]. Тверді сплави на основі Mo₂NiB₂ завдяки своїм фізико-механічним властивостям, густині та доступності компонентів можуть скласти конкуренцію традиційним твердим сплавам на основі карбиду вольфраму WC.

Розроблення нових сплавів потребує достовірної інформації про фазові рівноваги та властивості фаз у базовій системі Mo–Ni–B. Фазові рівноваги у цій системі вивчали раніше [9–15], літературні дані за 1953–2008 рр. проаналізовано в огляді [16].

Мета роботи – визначити мікротвердість фаз у сплавах системи Mo–Ni–B в області Ni–MoNi–Mo₂NiB₂–Ni₂B, встановити концентраційні залежності періодів їх кристалічної ґратки, а також отримати температурну залежність міцності та пластичності доєвтектичного сплаву 13Mo–81Ni–6B (at.%).

Методика експериментів. Мікротвердість визначали на приладі ПМТ–3 з алмазною пірамідою Віккерса за навантаження 0,49 або 0,98 N за 3–7 відбитками на шліфах; пластичність та міцність – за тестом на стиснення зразків 3×3×5 mm на машині “Серам test”. Вимірювали мікротвердість на шліфах сплавів, відпалених за субсолідусних температур, та деяких литих, досліджених раніше [14, 15]. Сплави виплавлені із чистих компонентів у лабораторній електродуговій печі і досліджені в литому стані та після відпалів за субсолідусних температур методами

рентгенівського фазового аналізу (РФА), металографії на растровому електронному мікроскопі Superprobe-8200 із хвиледисперсійним мікроаналізатором (WDX) із локальним рентгеноспектральним аналізом (СЕМ/ЛРСА) і диференційного термічного аналізу (ДТА). Дифрактограми знімали на апараті ДРОН-3 від порошків або металографічних шліфів, використовуючи фільтроване випромінювання CuK_α або CoK_α . Діапазон кутів 2θ становив $20 \dots 85^\circ$, крок сканування $0,05^\circ$ для рентгенівської трубки з мідним анодом або $20 \dots 110^\circ$ та $0,1^\circ$ відповідно з кобальтовим. Рентгенівський фазовий аналіз здійснювали за методом Рітвельда, використовуючи програму Powder Cell 2. Детальніше умови приготування сплавів, їх чистота, умови термообробки та методи дослідження показані раніше [14, 15].

Результати дослідження та їх обговорення. Кристалографічні характеристики досліджених фаз наведено у табл. 1. На рис. 1 подано фрагмент побудованої [15] проекції поверхні солідуса системи Мо–Ni–В за результатами досліджень сплавів області із вмістом бору до ~ 40 at.%. Як бачимо, у багатих на нікель сплавах стабільні за субсолідусних температур унарна фаза на основі нікелю (Ni, Mo), бінарні фази на основі інтерметаліду MoNi і боридів нікелю Ni_3B і Ni_2B , а також тернарна фаза складу, близького до Mo_2NiB_2 .

Таблиця 1. Кристалографічні характеристики фаз системи Мо–Ni–В у дослідженій області

Фаза	Температура існування, $^\circ\text{C}$	Символ Пірсона	Просторова група	Прототип	Періоди кристалічної ґратки, pm			Посилання, коментарі
					<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	
(Ni, Mo)	≤ 1455	<i>cF4</i>	$Fm\bar{3}m$	Cu	352,30	–	–	Ni при 25°C [17]
Ni_3B	≤ 1156	<i>oP16</i>	$Pnma$	Fe_3C	521,95	661,64	439,12	[18]
Ni_2B	≤ 1125	<i>tI12</i>	$I4/mcm$	CuAl_2	499,1	–	424,6	33–34 at.% [17, 19]
MoNi	≤ 1362	<i>oP56</i>	$P2_12_12_1$	MoNi	910,8	910,8	885,2	[20]
Mo_2NiB_2	≤ 1800	<i>oI40</i>	$Immm$	Mo_2NiB_2	455,0	707,0	318,0	[21]
				W_2CoB_2	707,5	455,7	317,9	[22]

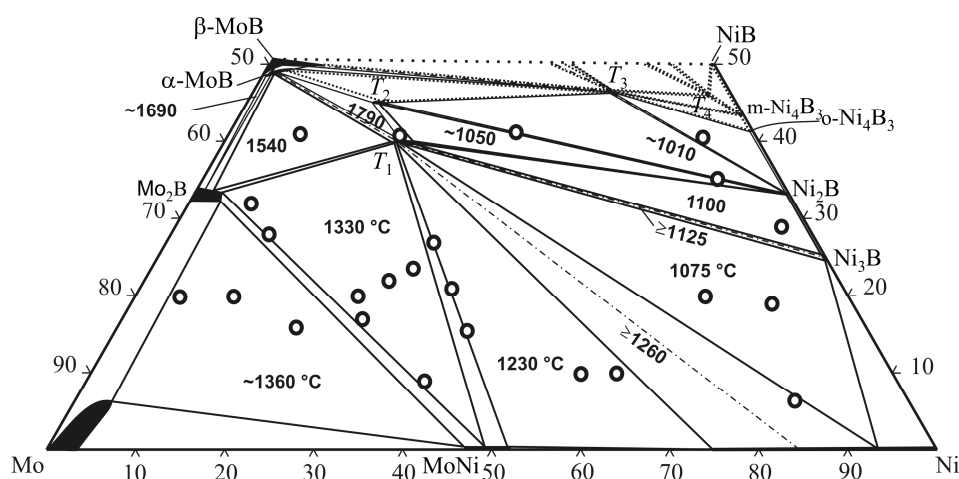


Рис. 1. Проекція поверхні солідуса системи Мо–Ni–В [15] (вказано склад сплавів): T_1 – Mo_2NiB_2 ; T_2 – Mo_3NiB_3 ; T_3 – $\text{Mo}_3\text{Ni}_{10}\text{B}_{11}$; T_4 – $\text{MoNi}_{20}\text{B}_{17}$.

Fig. 1. Solidus surface projection of the Mo–Ni–B system [15] (alloy composition are presented by circles): T_1 – Mo_2NiB_2 ; T_2 – Mo_3NiB_3 ; T_3 – $\text{Mo}_3\text{Ni}_{10}\text{B}_{11}$; T_4 – $\text{MoNi}_{20}\text{B}_{17}$.

Унарна фаза на основі нікелю (Ni, Mo). Залежність періоду кристалічної ґратки та мікротвердості фази на основі нікелю від вмісту розчиненого в ній молібдену для литих і відпалених сплавів наведено на рис. 2. Зі збільшенням вмісту молібдену період a монотонно зростає від 352,3 рм (чистий нікель) до ~ 364 рм за вмісту ~ 26 at.% Мо (рис. 2a), а мікротвердість – від ~ 1,5 до ~ 7 GPa (рис. 2b). Розчинність бору у цій фазі мала і її впливом можна знехтувати. Як видно із рис. 2a, отримані періоди добре узгоджуються із літературними [22].

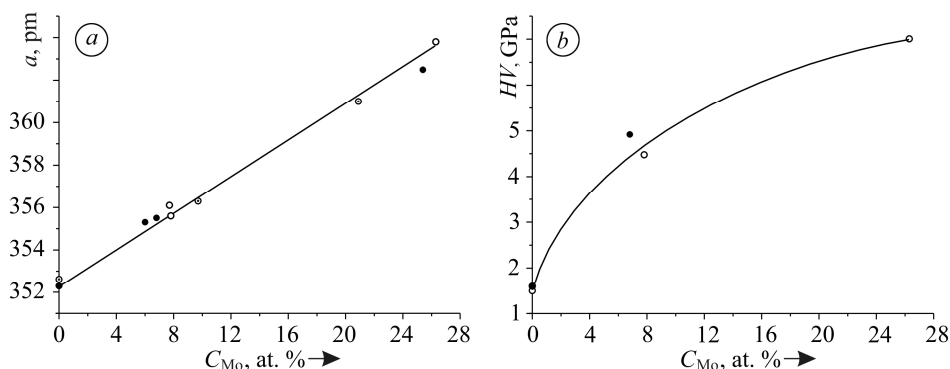


Рис. 2. Залежність періоду a кристалічної ґратки металічної фази на основі нікелю (a) та мікротвердості цієї фази (b) від вмісту розчиненого у ній молібдену для литих (○), відпалених (●) сплавів системи Мо–Ni–В відповідно; ⊙ – результати [22] для системи Мо–Ni.

Fig. 2. Dependence of parameter a of the metallic Ni-based phase (a) and microhardness of this phase (b) on the content of dissolved molybdenum in it for as-cast (○), annealed (●) Mo–Ni–B alloys, respectively; ⊙ – data for the Mo–Ni system [22].

Бінарні фази на основі інтерметаліду MoNi і боридів нікелю. За результатами РФА для відпалених сплавів періоди a , b і c інтерметалідної фази MoNi зростають зі збільшенням вмісту молібдену (рис. 3) і добре корелюють із літературними [22]. Отримана залежність свідчить, що протяжність області гомогенності становить ~ 4,5 at.% (див. рис. 1). Значення мікротвердості мають великий розкид (рис. 4) і знаходяться в інтервалі від ~ 6 до ~ 9 GPa.

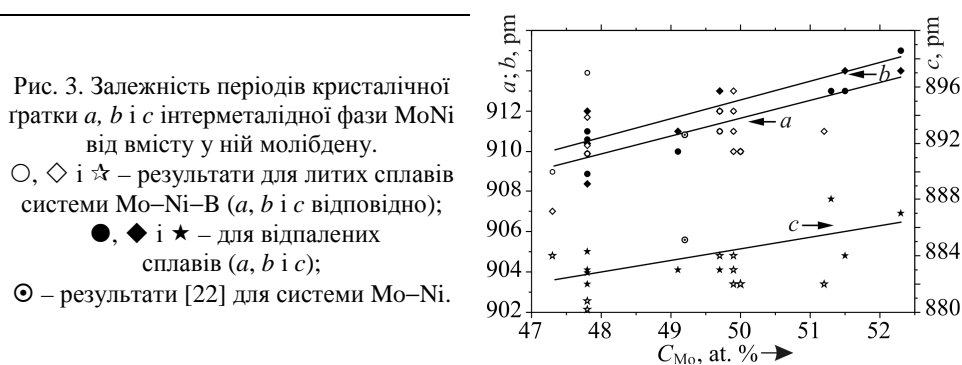


Рис. 3. Залежність періодів кристалічної ґратки a , b і c інтерметалідної фази MoNi від вмісту у ній молібдену. ○, ◇ і ☆ – результати для литих сплавів системи Мо–Ni–В (a , b і c відповідно); ●, ◆ і ★ – для відпалених сплавів (a , b і c); ⊙ – результати [22] для системи Мо–Ni.

Fig. 3. The lattice parameters a , b and c of the intermetallic phase MoNi vs the Mo content in it. ○, ◇ and ☆ – data for as-cast Mo–Ni–B alloys (a , b and c respectively); ●, ◆ and ★ – data for annealed Mo–Ni–B alloys (a , b and c); ⊙ – data [22] for the Mo–Ni system.

Розчинення молібдену в бориді на основі Ni_3B (до ~0,3 at.%) мало впливає на періоди a , b і c – вони зростають на ~ 0,2...0,4 рм (рис. 5) порівняно зі значен-

нями для подвійної системи (що на межі похибки визначення). Як бачимо, результати для відпалених і литих сплавів добре корелюють між собою і з літературними. Значення мікротвердості лежать в інтервалі від ~ 4 до ~ 11 GPa і демонструють слабку тенденцію до зростання зі збільшенням вмісту молібдену (рис. 6).

Вміст боридної фази на основі Ni_3B у досліджених сплавах невеликий і розчинність молібдену у ній мала – на рівні 0,05 at.% Mo. Періоди кристалічної ґратки і мікротвердість ледь помітно зростають зі збільшенням вмісту молібдену. Мікротвердість фази Ni_3B можна оцінити як ~ 10 GPa.

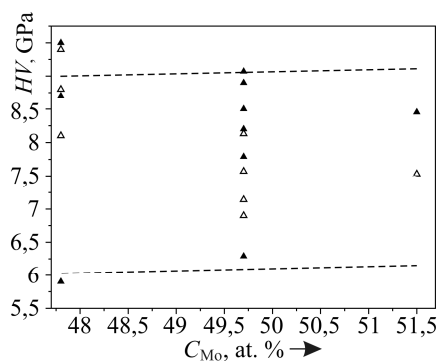


Рис. 4. Fig. 4.

Рис. 4. Інтервал значень мікротвердості інтерметалічної фази MoNi у литих (Δ) і відпалених (\blacktriangle) сплавах системи Mo–Ni–B.

Fig. 4. Range of microhardness values for intermetallic phase MoNi in as-cast (Δ) and annealed (\blacktriangle) Mo–Ni–B alloys.

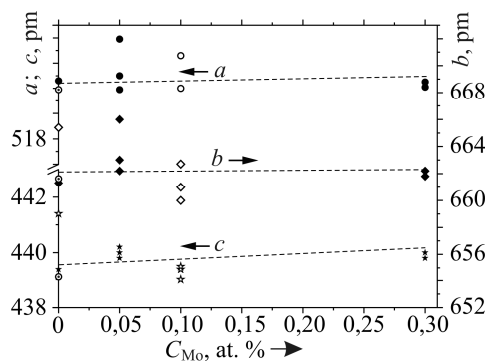


Рис. 5. Fig. 5.

Рис. 5. Залежність періодів a , b і c кристалічної ґратки боридної фази на основі Ni_3B від вмісту розчиненого в ній молібдену. \circ , \diamond і \star – результати для литих сплавів системи Mo–Ni–B (a , b і c відповідно); \bullet , \blacklozenge і \star – для відпалених сплавів (a , b і c); \odot – дані [22] для системи Mo–Ni.

Fig. 5. Dependence of lattice parameters a , b and c of the boride Ni_3B -based phase on the Mo content in it. \circ , \diamond and \star – results for as-cast Mo–Ni–B alloys (a , b and c respectively); \bullet , \blacklozenge and \star – for annealed Mo–Ni–B alloys (a , b and c); \odot – [22] for the Mo–Ni system.

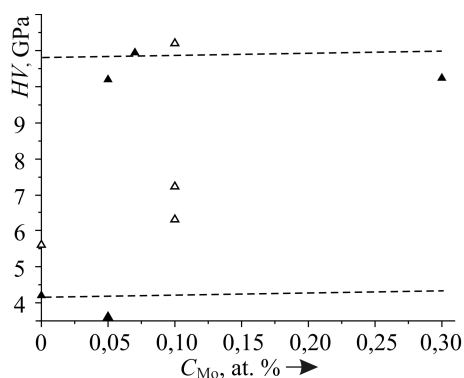


Рис. 6. Мікротвердість боридної фази на основі Ni_3B із різним вмістом розчиненого в ній молібдену у литих (Δ) і відпалених (\blacktriangle) сплавах системи Mo–Ni–B.

Fig. 6. Microhardness of the boride Ni_3B -based phase with different content of dissolved Mo phase in as-cast (Δ) and annealed (\blacktriangle) Mo–Ni–B alloys.

Тернарна фаза на основі потрійної сполуки Mo_2NiB_2 . Залежність періодів від вмісту молібдену у фазі Mo_2NiB_2 та мікротвердість наведено на рис. 7 і 8, відповідно. Як бачимо (рис. 7), зі збільшенням вмісту молібдену періоди a і b (більше a) дещо зростають, а період c зменшується. Отримані значення узгоджуються із результатами [22] (див. табл. 1). Для мікротвердості спостерігаємо великий розкид значень (рис. 8): від ~ 15 до ~ 22 GPa.

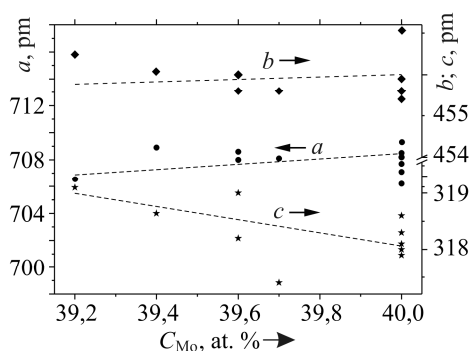


Рис. 7. Fig. 7.

Рис. 7. Залежність періодів кристалічної ґратки a , b і c тернарної фази Mo_2NiB_2 від вмісту в ній молібдену. ●, ◆ і ★ – результати для відпалених сплавів системи Mo-Ni-B , відповідно.

Fig. 7. Dependence of lattice parameters a , b and c of the ternary Mo_2NiB_2 phase on the Mo content in it. ●, ◆ and ★ – data for annealed Mo-Ni-B alloys, respectively.

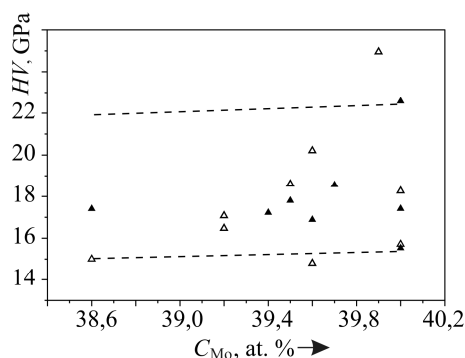


Рис. 8. Fig. 8.

Рис. 8. Залежність мікротвердості тернарної фази Mo_2NiB_2 від вмісту в ній молібдену у литих (Δ) і відпалених (\blacktriangle) сплавах системи Mo-Ni-B .

Fig. 8. Dependence of microhardness of the ternary Mo_2NiB_2 phase on the content of dissolved Mo in it in as-cast (Δ) and annealed (\blacktriangle) Mo-Ni-B alloys.

Отримані результати для періодів кристалічної ґратки та мікротвердості фаз залежно від їх складу (вмісту молібдену), а також висновки про області гомогенності фаз у досліджених литих та відпалених сплавах нікелевого кута Mo-Ni-B зведені у табл. 2.

Таблиця 2. Области гомогенності, періоди кристалічної ґратки та мікротвердість фаз у сплавах системи Mo-Ni-B в області $\text{Ni-MoNi-Mo}_2\text{NiB}_2\text{-Ni}_2\text{B}$

Фаза	Протяжність області гомогенності фази, at.%	Періоди, pm			Мікротвердість, GPa
		a	b	c	
(Ni, Mo)	~ 26% Mo	352,3... 363,70	–	–	1,5...7
MoNi	$4,5 \pm 0,4\%$ Mo/Ni $\text{Mo}_{52,3}\text{Ni}_{47,7}$ – $\text{Mo}_{47,8}\text{Ni}_{52,2}$	909,3... 913,3	910,0... 914,7	882,2... 886,3	6...9
Ni_3B	$0,3 \pm 0,1\%$ Mo	522,4... 522,8	662,1... 662,3	439,5... 440,1	4...11
Ni_2B	0,05% Mo	499,1	–	424,6	~10
Mo_2NiB_2	1,4% Mo/Ni $\text{Mo}_{1,93}\text{Ni}_{1,07}\text{B}_2$ – $\text{Mo}_{2,0}\text{Ni}_{1,0}\text{B}_2$	706,8... 708,5	455,7... 456,0	319,0... 318,1	~ 15...22

Міцність та пластичність сплаву $\text{Mo}_{13}\text{Ni}_{81}\text{B}_6$ у температурному інтервалі від 20 до 700°C. Раніше встановлено [12, 14–15], що у двофазній області (Ni, Mo) + Mo_2NiB_2 реалізується квазібінарна евтектична реакція $L_e \leftrightarrow (\text{Ni, Mo}) +$

+ Mo₂NiB₂. Склад евтектики оцінили як Mo₂₂Ni₆₇B₁₁, її температура 1260°C або дещо вища. Для тестування характеристик міцності виплавлено доевтектичний сплав Mo₁₃Ni₈₁B₆. Випробування на стиск зразків цього сплаву в інтервалі температур від 20 до 700°C показало, що його пластичність (ε) невисока і зменшується з підвищенням температури: від 10,5% при 20°C до 6,5% при 500°C (рис. 9a), а міцність залишається досить високою до 600°C (рис. 9b): границя міцності (σ_{max}) становить 1600 МПа, границя плинності σ_{0,2} – 850 МПа (при 20°C – 1700 і 1100 МПа відповідно). Тобто сплав жароміцний і лише при 700°C і вище зазнає суттєвого зменшення.

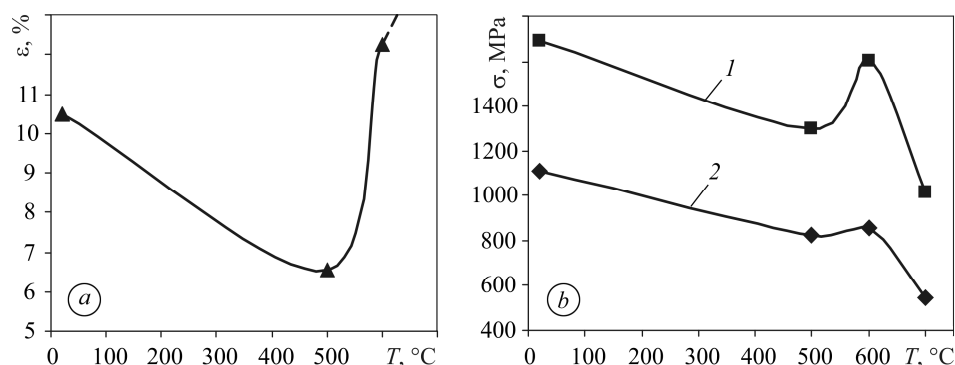


Рис. 9. Залежність пластичності (a) і міцності (b) сплаву Ni₈₁Mo₁₃B₆ під час тестування на стиск від температури: 1 – границя міцності (σ_{max}); 2 – границя плинності (σ_{0,2}).

Fig. 9. Dependence of ductility (a) and strength (b) of the Ni₈₁Mo₁₃B₆ alloy on temperature in compression testing: 1 – ultimate strength (σ_{max}); 2 – yield strength (σ_{0,2}).

ВИСНОВКИ

Показано, що підвищення вмісту молібдену, розчиненого у фазах на основі нікелю (Ni, Mo), інтерметаліду та боридів нікелю Ni₃B і Ni₂B, призводить до зростання періодів кристалічної ґратки, в тернарній сполуці Mo₂NiB₂ – до збільшення періодів *a*, *b* і зменшення періоду *c* та, у низці випадків, до зростання мікротвердості цих фаз. Встановлено, що сплав складу Mo₁₃Ni₈₁B₆ має малу пластичність, але високу міцність (належить до жароміцних), що вказує на важливість пошуку шляхів для його практичного застосування. Підтверджено висновки праці [15] щодо протяжності областей гомогенності фаз у сплавах області Ni–MoNi–Mo₂NiB₂–Ni₂B.

1. *Mechanical properties of Mo₂NiB₂ base hard alloys and crystal structures of boride phases* / M. Komai, Y. Yamasaki, Sh. Ozaki, and K. Takagi // J. Japan Inst. Metals. – 1994. – **58**, № 8. – P. 959–965.
2. *Takagi K., Yamasaki Y. and Komai M. High-strength boride base hard materials* // J. Solid State Chem. – 1997. – **133**. – P. 243–248.
3. *Takagi K. and Yamasaki Y. Effects of Mo/B atomic ratio on the mechanical properties and structure of Mo₂NiB₂ Boride base cermets with Cr and V additions* // J. Solid State Chem. – 2000. – **154**. – P. 263–268.
4. *Takagi K. High tough boride base cermets produced by reaction sintering* // Mat. Chem. Phys. – 2001. – **67**. – P. 214–219.
5. *Takagi K. Effect of Mn on the mechanical properties and microstructure of reaction sintering Mo₂NiB₂ boride-based cermets* // Met. Mat. Intern. – 2003. – **9**, № 5. – P. 467–471.
6. *Yamasaki Y., Nishi M., and Takagi K. Development of very high strength Mo₂NiB₂ complex boride base hard alloy* // J. Solid State Chem. – 2004. – **177**. – P. 551–555.
7. *Komai M., Yamasaki Y., and Takagi K. Effects of Cr content on properties of (Mo, Ni) boride base hard alloys* // J. Japan Inst. Metals. – 1993. – **57**, № 7. – P. 813–820.

8. *Структура та властивості сплавів на основі комплексного бориду (Mo, Ni,Cr)₃B₂* / В. З. Кублій, А. А. Бондар, С. В. Уткін, В. М. Петюх, С. І. Лисенко, А. В. Мініцький, Р. В. Яковенко, В. А. Маслюк, Т. Я. Великанова // *Современные проблемы физического материаловедения*. – К.: ИПМ НАН України, 2006. – Вип. 15. – С. 84–92.
9. *Коломыйцев П. Т., Москалева И. В.* Фазовый состав и некоторые свойства сплавов системы молибден–никель–бор // *Порошковая металлургия*. – 1966. – № 8. – С. 86–92.
10. *Кузьма Ю. Б., Ченуца М. В.* Рентгеноструктурное исследование систем Ti–Ni–B, Mo–Ni–B и W–Ni–B // *Порошковая металлургия*. – 1969. – № 10. – С. 71–75.
11. *Phase relationships in Ni–Mo–B and Ni–W–B systems at 1223 K* / S. Omori, K. Koyama, Ya. Hashimoto, and M. Yamashita // *J. Japan Inst. Metals*. – 1984. – **48**, № 7. – P. 682–687.
12. *Фазові рівноваги в нікелевому куті системи Mo–Ni–B при близьких до плавлення температурах* / В. З. Кублій, А. А. Бондар, С. В. Уткін, В. М. Петюх, С. І. Лисенко, Т. Я. Великанова // *Порошковая металлургия*. – 2008. – № 3/4. – С. 69–83.
13. *Структура литих і відпалених сплавів системи Mo–Ni–B з вмістом бору 41 ат.%* / В. З. Кублій, С. В. Уткін, С. В. Слепцов, Л. А. Дума, А. А. Бондар // *Современные проблемы физического материаловедения*. – К.: ИПМ НАН України, 2012. – Вип. 21. – С. 43–50.
14. *Фазові рівноваги в області багатих на молибден сплавів системи Mo–Ni–B при температурах плавлення-кристалізації* / В. З. Кублій, С. В. Уткін, С. В. Слепцов, О. І. Довбенко, А. А. Бондар // *Современные проблемы физического материаловедения*. – К.: ИПМ НАН України, 2013. – Вип. 22. – С. 10–22.
15. *Поверхня солідуса системи Mo–Ni–B* / С. В. Уткін, В. З. Кублій, С. В. Слепцов, А. А. Бондар, П. П. Левченко, Г. А. Осокін, Т. Я. Великанова // *Надтверді матеріали*. – 2019. – **41**, № 5. – С. 3–19.
16. *Kublii V. and Bondar A.* Boron-Molybdenum-Nickel // *Landolt-Börnstein, Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology. (New Series) Group IV: Physical Chemistry* / Ed.: W. Martensen. – Ternary Alloy Systems. Phase Diagrams, Crystallographic and Thermodynamic Data Critically Evaluated by MSIT / Eds. G. Effenberg, S. Pyenko. – Berlin, Heidelberg: Springer-Verlag, 2010. – 11E2. – P. 1–18.
17. *Binary Alloy Phase Diagrams: 2nd ed.*; in 3 vols / T. V. Massalski, P. R. Subramanian, H. Okamoto, and L. Kasperzak. – Materials Park, Ohio: ASM Int., 1990. – 3589 p.
18. *Kayser G. F. and Kayser F. X.* Ni₃B: powder diffraction pattern and lattice parameters // *J. Alloys Compd.* – 1996. – **233**. – P. 74–79.
19. *Villars P. and Calvert L. D.* Pearson's Handbook of Crystallographic Data for Intermetallic Phases, 2nd ed., 4 vols / Ed.: P. Villars. – Materials Park, Ohio (USA): ASM Int., 1991. – 3750 p.
20. *Диаграммы состояния двойных систем: В 3-х т.* / Под ред. Н. П. Лякишева. – М.: Машиностроение, 1996. – **1**. – 245 с.
21. *Кузьма Ю. Б., Крип'якевич П. І., Сколоздра Р. В.* Кристалічні структури сполуки Mo₂NiB₂ та її аналогів // *ДАН УРСР*. – 1966. – № 10. – С. 1290–1293.
22. *Ferro R. and Marazza R.* Alloys and compounds of molybdenum. crystal structure // *Crystal structure and density data part III*. – 1990. – **9**. – P. 359–507.

Одержано 30.07.2019