

Структура та властивості металоборидних евтектичних сплавів систем Ti—Mo—V та Nb—Mo—V

О. А. Потажевська, А. А. Бондар, О. О. Білоус,
Н. І. Циганенко, С. Ю. Артюх

Інститут проблем матеріалознавства ім. І. М. Францевича НАН України,
Київ, e-mail: potazhevska@ukr.net

Досліджено структуру та фізико-механічні властивості металоборидних евтектичних сплавів систем Ti—Mo—V та Nb—Mo—V: мікротвердість при кімнатній температурі та твердість в інтервалі температур від кімнатної до 900 °С. Встановлено, що часткова стабілізація молібденом фази на основі β-титану приводить до утворення багатокомпонентної матриці β + α'' + ω при [Mo]/([Ti] + [Mo]) = ~0,05 (вміст металів у % (ат.)), внаслідок чого мають місце максимуми на концентраційних залежностях мікротвердості та твердості. Максимальне зміцнення β-матриці (до 6,1—6,9 ГПа) спостерігається в області складів 0,45 < [Mo]/([Ti] + [Mo]) < 0,8. Визначено, що температура початку різкого знеміцнення сплавів системи Ti—Mo—V залишається практично незмінною в області складів із багатозфазною матрицею та зростає приблизно на 200 °С в області з β-матрицею. У сплавах системи Nb—Mo—V при збільшенні вмісту молібдену мікротвердість зростає від 9,4—12,6 ГПа для евтектики β + (Nb_{1-x}Mo_x)₃V₂, до 15,6 ГПа для β + (Nb_{1-x}Mo_x)₃V₂ + (Mo₂V) і до 16,9 ГПа для β + (Mo₂V).

Ключові слова: евтектика, матриця, борид, молібден, мікротвердість, твердість, температура початку знеміцнення.

Вступ

Евтектичні сплави, які можна розглядати як природні (*in situ*) композити, привертають до себе увагу як матеріали з хорошими ливарними властивостями і високою термічною стабільністю. Відомо чимало робіт, присвячених титаноматричним композитам із боридним зміцненням [1—3]. Однак лише Раві Чандран (K. S. Ravi Chandran) та інші [1] повідомляють про отримання композиційного матеріалу системи Ti—Mo—V із β-матрицею складу 75,7Ti—24,3Mo (% (мас.)), зміцненого 34% (об.) TiV методом порошкової металургії. Матеріал мав міцність і пластичність при розтязі 1105 МПа і 0,85% відповідно; модуль Юнга — 171 ГПа. Інші публікації щодо фізико-механічних властивостей сплавів систем Ti—Mo—V та Nb—Mo—V невідомі, хоча ці системи представляють інтерес для розробки нових жароміцних та жаростійких матеріалів і покриттів. Знайдено єдину роботу із даними про мікротвердість фаз у сплавах системи Ti—Mo—V у молібденовому куті, які містили до ~1% бору і до 8% (мас.) титану [4].

Отже, для оцінки рівня фізико-механічних властивостей і перспектив використання металоборидних евтектичних сплавів систем Ti—Mo—V та Nb—Mo—V необхідно дослідити їх мікротвердість при кімнатній температурі та твердість в інтервалі температур від кімнатної до 900 °С, що й взято за мету у цій роботі.

© О. А. Потажевська, А. А. Бондар, О. О. Білоус, Н. І. Циганенко,
С. Ю. Артюх, 2015

Т а б л и ц я 1. Позначення фаз та їх структура

Фаза	Прототип	Позначення Strukturbericht	Символ Пірсона	Просторова група
α -фаза, α -Ti	Mg	A3	<i>hP2</i>	<i>P6₃/mmc</i>
β -фаза, (β -Ti, Mo), (Nb, Mo) Ti _{1-x} Mo _x V _y , Nb _{1-x} Mo _x V _y	W	A2	<i>cI2</i>	<i>ImOшибка ! Объект не может быть создан из кодов полей редактиро вания.т</i>
TiB β -MoB, NbB (Ti _{1-x} Mo _x)B, (Nb _{1-x} Mo _x)B	FeB CrB	B27 B33	<i>oP8</i> <i>oC8</i>	<i>Pnma</i> <i>Cmcm</i>
Mo ₂ B (Mo _{1-x} Ti _x) ₂ B, (Mo _{1-x} Nb _x) ₂ B	Al ₂ Cu	C16	<i>tI12</i>	<i>I4/mcm</i>
Nb ₃ B ₂ (Nb _{1-x} Mo _x) ₃ B ₂	U ₃ Si ₂	—	<i>tP10</i>	<i>P4/mbm</i>

Огляд літератури

Фазові рівноваги в системах Ti—Mo—B та Nb—Mo—B добре досліджені [5—11]. Структуру фаз металоборидних областей наведено в табл. 1. У ряді робіт показано, що в обох системах утворюються евтектики в областях рівноваг металічних фаз із боридними, (Ti)^{*} + (TiB), (Nb) + (NbB) та (Mo) + (Mo₂B), це Ti_{1-x}Mo_xV_y + (β -MoB), Nb_{1-x}Mo_xV_y + (Nb_{1-x}Mo_x)₃B₂ і Nb_{1-x}Mo_xV_y + (Nb_{1-x}Mo_x)₃B₂ + (Mo₂B). Повідомлення [12, 13] про евтектику складу Ti₁₂Mo₆₅B₂₃ між фазами (Mo) і TiMo₂B₂ (температура плавлення 2000 °C), як і про існування самого бориду TiMo₂B₂, не узгоджується з результатами пізніших робіт [4, 5—8].

Експериментальна частина

У даній роботі вимірювання мікротвердості і твердості проведені на тих же сплавах, які використані для дослідження фазових рівноваг та фазових перетворень в наших роботах [6, 8—10]. За вихідні матеріали взято йодидний титан (99,9% (мас.) Ti), прутковий молибден високої чистоти (99,97% (мас.) Mo), ніобій високої чистоти (99,8% (мас.)) у вигляді штабика і порошковий бор, очищений відпалом при 1500 °C впродовж години у вакуумі. Сплави плавлять із лігатур в електродуговій печі в захисному середовищі аргону, очищеного плавкою титаноцирконієвого гетера не менше 5 хв. Шихту масою 15 г перед плавкою

сплавляли на поду електродугової печі при слабкому горінні дуги, а потім переплавляли, перевертаючи 3—4 рази. Для забезпечення однорідності зливки подрібнювали та плавили вдруге. Зливки, які розбити не вдалося,

*Фаза у круглих дужках — позначення твердого розчину на її основі.

проплавляли упоперек. Загальна втрата маси при плавці завжди була до 0,3% (мас.), тому вважали, що склад сплавів відповідає номінальному. Як визначено хроматографічно після відновлення в нікелевій ванні, зразки містили 0,05—0,09% (мас.) кисню, а вміст нітрогену і гідрогену не перевищував межі чутливості методу — $1 \cdot 10^{-3}$ % (мас.). Вміст карбону, визначений титруванням залишку лугу після поглинання CO_2 , який утворився при спалюванні подрібненої проби, становив 0,03—0,04% (мас.).

Литі та відпалені сплави досліджено методами рентгенівського фазового аналізу (РФА) і растрової (скануючої) електронної мікроскопії (РЕМ) з локальним рентгеноспектральним аналізом (ЛРСА). Рентгенографічні дослідження проведено на дифрактометрі ДРОН-3. Дифрактограми зняті поточною з кроком $2\theta = 0,05^\circ$ та експозицією 8 с (для деяких зразків експозиція була збільшена вдвічі) від металографічних шліфів пластичних зразків і порошоків крихких зразків з використанням фільтрованого мідного випромінювання. Ідентифікацію фаз та розрахунок періодів кристалічних ґраток здійснено за допомогою пакету програм Powder Cell 2.2.

Склад фаз та евтектик визначено на растровому електронному мікроскопі Superprobe-8200 методом хвиледисперсійного мікроаналізу (WDX). Вимірювання для кожної фази здійснювали не менше трьох разів. Корекція вимірювань проведена за стандартною ZAF-процедурою.

Сплави відпалені при субсолідусних температурах (на 50—100 °С нижче температур початку плавлення) в печі опору СШВЛ-0,6.2/25 в середовищі аргону, гетерованого стружкою із титану, цирконію або гафнію (в залежності від температури відпалу). Температури відпалів сплавів системи Ti—Mo—W знаходяться в інтервалі 1500—1980 °С, тривалість — 4—6 год. Сплави системи Nb—Mo—W відпалені при 2080 °С 10 год.

Вимірювання мікротвердості фаз та структурних складових у литих та відпалених зразках проведено за методом Віккерса на приладі ПМТ-3 при кімнатній температурі. При нанесенні відбитків на металічну матрицю використано навантаження 0,196 Н, а для евтектик і боридних зерен — 0,98 і 0,49 Н відповідно. Тривалість витримки становила 15 с. Для кожної фази виміри проводили 5—10 разів. Відсіювання аномальних вимірів здійснено за критерієм Грабса. Довірчі інтервали розраховані при коефіцієнті надійності 0,95.

Виміри твердості за Віккерсом в інтервалі температур від кімнатної до 900 °С проводили у вакуумі при навантаженні 9,8 Н і витримці під індентором 1 хв, використовуючи корундовий індентор. У ряді робіт показано [2, 3, 14], що для металоборидних матеріалів при кімнатній температурі виконується співвідношення Хілла між твердістю за Віккерсом та міцністю: $HV = 3\sigma_{0,2}$. Тому за даними по твердості можна оцінити міцність сплавів у широкому температурному інтервалі. Використання координат Арреніуса $\ln(HV)$ в залежності від $1/T$ (термоактиваційний аналіз) дозволяє оцінити ефективні енергії активації "витікання" матеріалу з-під індентора та температури зміни механізмів, що контролюють цей процес. Різде знеміцнення матеріалів починається

при температурі переходу від бездифузійного до дифузійного механізму. Ця температура заслуговує на особливу увагу, оскільки часто вона мало відрізняється від верхньої температурної межі використання матеріалу [14, 15].

Результати досліджень. Система Ti—Mo—V

Хімічний та фазовий склади сплавів і структурні складові у литому стані представлені в табл. 2. Сплави знаходяться на перерізах $Ti_{93}V_7—Mo_{77,5}V_{22,5}$ та $Ti—Mo—7,5V$. Евтектична структурна складова, як видно на рис. 1, по мірі збільшення вмісту молібдену змінюється: на зміну евтектиці $Ti_{1-x}Mo_xV_y + (TiV)$ приходять $Ti_{1-x}Mo_xV_y + (\beta-MoV)$. При цьому вміст боридної складової у цих моноваріантних евтектиках зростає плавно і стрибкоподібно при переході до евтектики $\beta + (Mo_2V)$. Збільшується доля дисперсної евтектичної складової сплавів. Матрична металічна фаза при

Т а б л и ц я 2. Фазовий склад і структурні складові сплавів системи Ti—Mo—V

Склад сплаву, % (ат.)	Литий або відпалений (°C/год)	Фазовий склад за даними РФА	Структурні складові литих сплавів
$Ti_{93}V_7$	Литий	$(\alpha-Ti^*) + TiV$	e^1
$Ti_{87,5}Mo_{4,6}V_{7,9}$	Литий	$(\alpha-Ti^*) + (TiV)$	$e^1 + (TiV)$
	1500/6 год	$(\alpha-Ti^*) + (TiV)$	—
$Ti_{76,8}Mo_{13,5}V_{9,7}$	Литий	$\beta + (TiV)$	$(TiV)' + e^2 + \beta$
	1500/6 год	$\beta + (TiV)$	—
$Ti_{66,5}Mo_{22,1}V_{11,4}$	Литий	$\beta + (TiV)$	$(TiV)' + e^2 + \beta$
	1600/6 год	$\beta + (TiV)$	—
$Ti_{51,7}Mo_{34,4}V_{13,9}$	Литий	$\beta + (TiV)$	$(TiV)' + e^2 + \beta$
	1700/6 год	$\beta + (TiV)$	—
$Ti_{37,7}Mo_{46,1}V_{16,2}$	Литий	$\beta + (\beta-MoV)$	$e^3 + \beta + (\beta-MoV)$
$Ti_{33,2}Mo_{49,8}V_{17}$	Литий	$\beta + (\beta-MoV)$	$e^3 + \beta + (\beta-MoV) + (TiV)$
	1850/5 год	$\beta + (\beta-MoV) + (TiV)$	—
$Ti_{26,2}Mo_{55,7}V_{18,1}$	Литий	$\beta + (\beta-MoV)$	$\beta' + e^3 + (\beta-MoV)$
	1900/5 год	$\beta + (\beta-MoV)$	—
$Ti_{20,3}Mo_{60,6}V_{19,1}$	Литий	$\beta + (\beta-MoV)$	$\beta' + e^3 + (\beta-MoV)$
	1900/5 год	$\beta + (\beta-MoV)$	—
$Ti_{11,1}Mo_{68,2}V_{20,7}$	Литий	$\beta + (\beta-MoV) + (Mo_2V)$	$\beta' + e^4 + e^3 + (Mo_2V) + (\beta-MoV)$
$Ti_{7,9}Mo_{70,9}V_{21,2}$	Литий	$\beta + (Mo_2V) + (\beta-MoV)$	$\beta' + e^4 + (Mo_2V)$
	1980/4 год	$\beta + (Mo_2V)$	—
$Mo_{77,5}V_{22,5}$	Литий	$\beta + (Mo_2V)$	$e^4 + (Mo_2V)$

Позначення: α^* — α -фаза на основі α -Ti, яка утворилася із β^* ; β^* — β -фаза, яка зазнала розпаду в ході охолодження сплаву; ' — первинно кристалізована фаза; двофазні евтектики: e^1 — $\beta^* + (TiV)$, e^2 — $\beta + (TiV)$, e^3 — $\beta + (\beta-MoV)$, e^4 — $\beta + (Mo_2V)$.

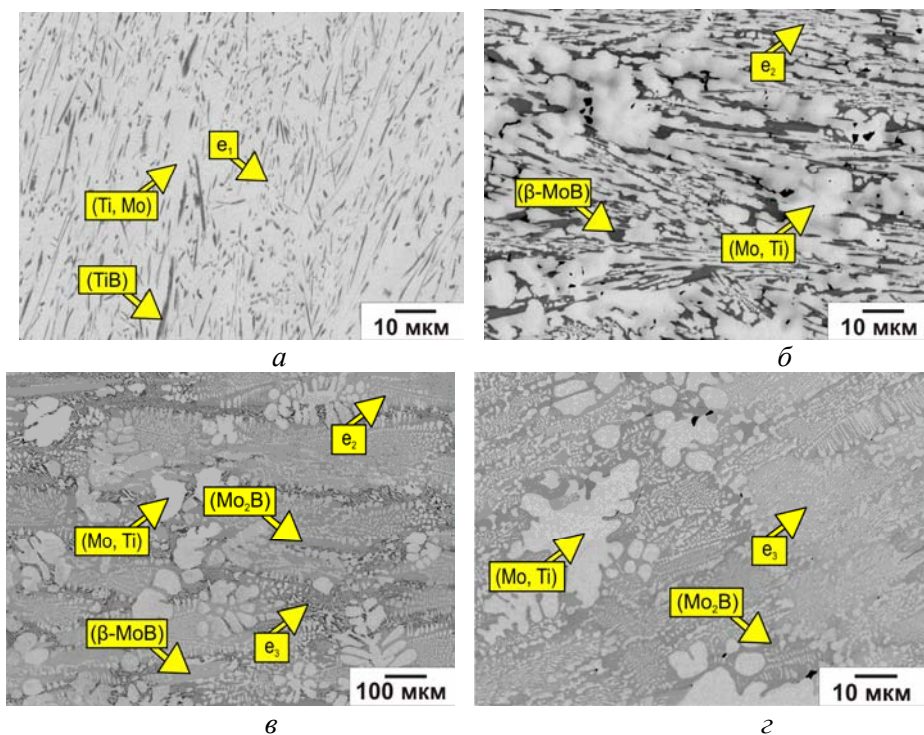


Рис. 1. Мікроструктура евтектичних литих сплавів системи Ti—Mo—V у відбитих електронах (СЕМ): *a* — $\text{Ti}_{87,5}\text{Mo}_{4,6}\text{V}_{7,9}$; *б* — $\text{Ti}_{37,7}\text{Mo}_{46,1}\text{V}_{16,2}$; *в* — $\text{Ti}_{11,1}\text{Mo}_{68,2}\text{V}_{20,7}$; *г* — $\text{Ti}_{7,9}\text{Mo}_{70,9}\text{V}_{21,2}$; e^1 — евтектика $\beta + (\beta\text{-MoV})$; e^2 — евтектика $\beta + (\text{Mo}_2\text{V})$; β — ОЦК металічна фаза $\text{Ti}_{1-x}\text{Mo}_x\text{V}_y$.

$[\text{Mo}]/([\text{Mo}] + [\text{Ti}]) = 0,05^*$ багатофазна — $\beta + \alpha'' + \omega$, а при $[\text{Mo}]/([\text{Mo}] + [\text{Ti}]) \geq 0,1$ — практично повністю стабілізований ОЦК твердий розчин (β -фаза).

Вимірювання показали (рис. 2, *a*), що при збільшенні вмісту молібдену в β -матриці мікротвердість зростає і досягає максимальних значень 6—7 ГПа в області із вмістом молібдену від співрозмірного до високого. Багатофазна матриця $\beta + \alpha'' + \omega$ сплаву $\text{Ti}_{87,5}\text{Mo}_{4,6}\text{V}_{7,9}$ (рис. 2, *a*) при $[\text{Mo}]/([\text{Mo}] + [\text{Ti}]) = 0,05$ має вищу мікротвердість (5 ГПа), ніж β -матриця при $[\text{Mo}]/([\text{Mo}] + [\text{Ti}]) \leq \sim 0,4$.

Концентраційна залежність мікротвердості евтектик (рис. 2, *б*) також має локальний максимум 6,9 ГПа у сплаві $\text{Ti}_{87,5}\text{Mo}_{4,6}\text{V}_{7,9}$. Такий же хід демонструє концентраційна залежність твердості сплавів із 7,5% (ат.) V при кімнатній температурі і при 300 та 500 °С (рис. 3).

Слід підкреслити, що у системі Ti—Mo—V утворюються металоборидні евтектики з різними боридними фазами і різним їх вмістом [6—8] (табл. 2 і рис. 1). Дія цих факторів разом із впливом складу матриці на мікротвердість приводять до того, що максимальне значення 26 ГПа отримано у сплаві $\text{Ti}_{7,9}\text{Mo}_{70,9}\text{V}_{21,2}$ при $[\text{Mo}]/([\text{Mo}] + [\text{Ti}]) = 0,9$ для евтектики $\beta + (\text{Mo}_2\text{V})$ (табл. 2 і рис. 1, *г*). Мікротвердість моноборидної фази на основі TiV (рис. 4) помітно знижується при зростанні співвідношення $[\text{Mo}]/([\text{Mo}] + [\text{Ti}])$, що вказує на несуттєвий вклад цього

Тут і надалі вміст металів [Mo] і [Ti] наведено в % (ат.).

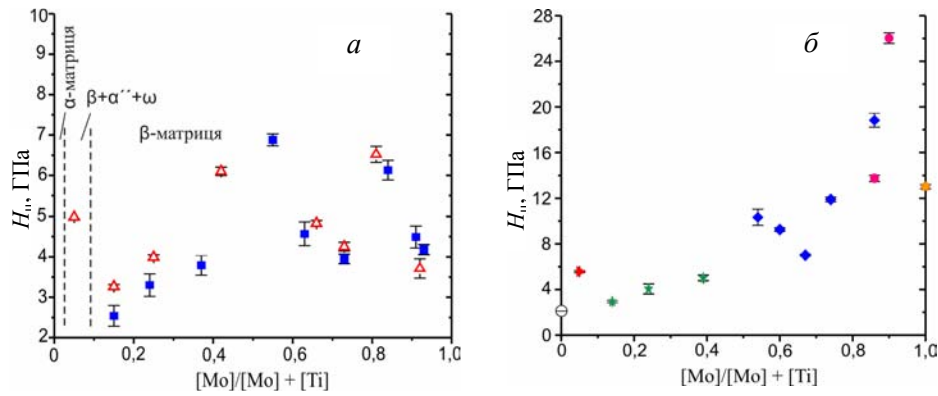


Рис. 2. Мікротвердість структурних складових металоборидних евтектичних сплавів системи Ті—Мо—В: *a* — матриця; *б* — евтектика (литі сплави); ■ — литі сплави; ▲ — відпалені сплави; ● — $(\alpha\text{-Ti}) + (\text{TiB})$; ► — $\beta + \alpha'' + \omega + (\text{TiB})$; ★ — $\beta + (\text{TiB})$; ◆ — $\beta + (\beta\text{-MoB})$; ● — $\beta + (\text{Mo}_2\text{B})$; ◆ — $(\text{Mo}) + (\text{Mo}_2\text{B})$; β — ОЦК металічна фаза $\text{Ti}_{1-x}\text{Mo}_x\text{V}_y$.

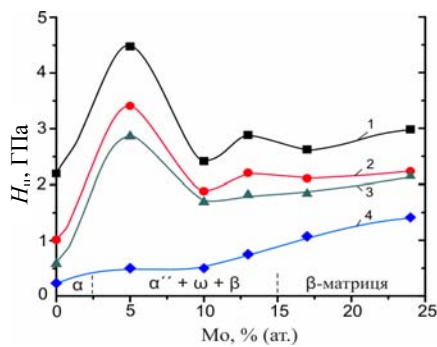


Рис. 3. Ізотерми твердості литих сплавів Ті—Мо—7,5В (% (ат.)) при кімнатній температурі (■), 300 (●), 500 (▲) та 700 °С (◆).

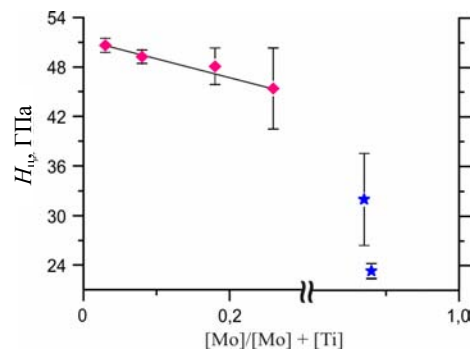


Рис. 4. Залежність мікротвердості моноборидної фази на основі ТіВ (◆) та геміборидної фази $(\text{Mo}_{1-x}\text{Ti}_x)_2\text{B}$ (★) від їх складу (співвідношення металів).

чинника у мікротвердість евтектики і твердість сплавів. Слід зауважити, що отримане нами значення мікротвердості 32 ГПа для геміборидної фази $(\text{Mo}_{0,58}\text{Ti}_{0,09})_2\text{B}$ значно вище, ніж у роботі [4] — 17,2 ГПа. Можливо, це є наслідком відмінності складів (співвідношень металів) та різної термообробки сплавів.

Температурні залежності твердості сплавів перерізів Ті—Мо—7,5В (% (ат.)) і $\text{Ti}_{93}\text{B}_7\text{—Mo}_{77,5}\text{B}_{22,5}$ у звичайних координатах і в координатах Арреніуса $\ln(HV) - (-1/T)$ представлені на рис. 5 і 6 відповідно. Співставлення цих даних із концентраційними залежностями твердості при температурах від кімнатної до 700 °С (рис. 3) свідчить, про зміцнюючий вплив молібдену на твердість евтектичних сплавів $\text{Ti}_{1-x}\text{Mo}_x\text{V}_y + (\text{TiB})$ із β -матрицею. Сплав, що містить 24% (ат.) Мо, майже вдвічі твердіший за базовий $\text{Ti}_{92,5}\text{B}_{7,5}$ при кімнатній температурі і приблизно в 4 рази при 500 °С. А сплав $\text{Ti}_{37,7}\text{Mo}_{46,1}\text{V}_{16,2}$, трифазний $\text{Ti}_{1-x}\text{Mo}_x\text{V}_y + (\text{TiB}) + (\beta\text{-MoB})$, у 3,5 рази твердіший за базовий $\text{Ti}_{92,5}\text{B}_{7,5}$ при кімнатній температурі та вдвічі при 500 °С.

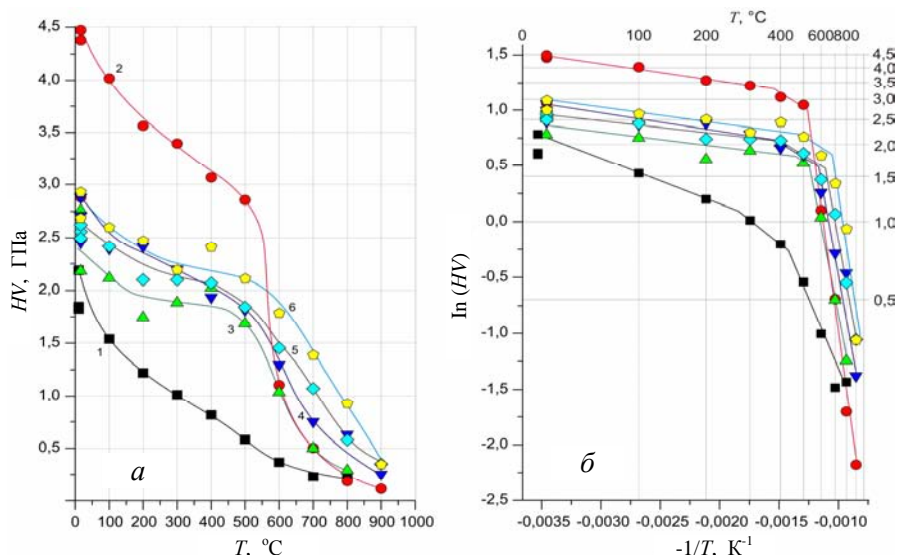


Рис. 5. Температурна залежність твердості литих сплавів Ti—Mo—7,5B (% (ат.)) в координатах $HV—T$ (а) та $\ln(HV)—(-1/T)$ (б): ■ — $Ti_{92,5}B_{7,5}$; ● — $Ti_{87,5}Mo_5B_{7,5}$; ▲ — $Ti_{82,5}Mo_{10}B_{7,5}$; ▼ — $Ti_{79,5}Mo_{13}B_{7,5}$; ◆ — $Ti_{75,5}Mo_{17}B_{7,5}$; ● — $Ti_{68,5}Mo_{24}B_{7,5}$.

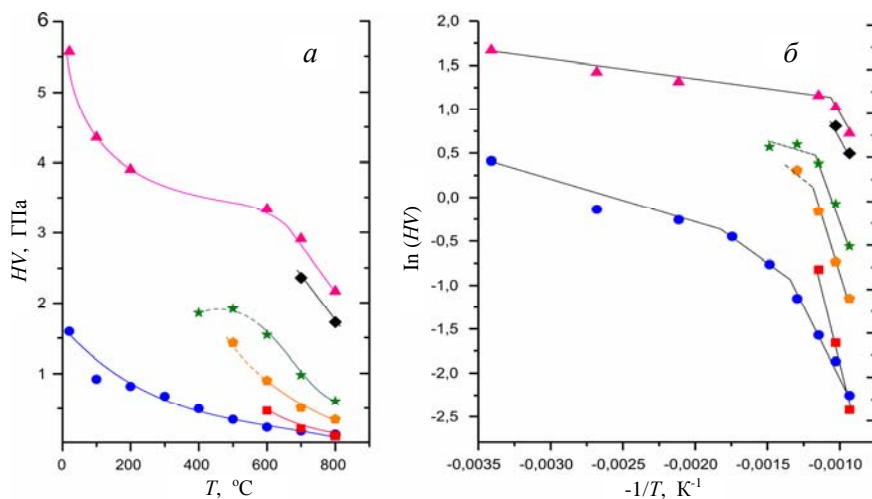


Рис. 6. Температурна залежність твердості литих евтектичних сплавів (% (ат.)) в координатах $HV—T$ (а) та $\ln(HV)—(-1/T)$ (б): ● — $Ti_{93}B_7$; ■ — $Ti_{87,5}Mo_{4,6}B_{7,9}$; ● — $Ti_{76,8}Mo_{13,5}B_{9,7}$; ★ — $Ti_{66,5}Mo_{22,1}B_{11,4}$; ◆ — $Ti_{51,7}Mo_{34,4}B_{13,9}$; ▲ — $Ti_{37,7}Mo_{46,1}B_{16,2}$.

Температурна залежність твердості в координатах Арреніуса $\ln(HV)—(-1/T)$ (рис. 5, б і 6, б) демонструє три лінійні ділянки, які відповідають трьом рівням енергії активації деформування матеріалу під індентором і, очевидно, різним механізмам. Оскільки наші вимірювання часто супроводжувалися поломкою індентора, а малі розміри зразків не дозволили збільшити кількість експериментальних точок, неможливо було досконало ідентифікувати особливості механізмів деформації. Наразі, можна чітко визначити характер залежності температури початку різкого зменшення (початок високотемпературної ділянки, яка відповідає високій енергії активації понад 100 кДж/моль, характерній для дифузійних процесів) від складу

Т а б л и ц я 3. Фазовий склад і структурні складові сплавів системи Nb—Mo—В

Склад сплаву, % (ат.)	Литий або відпалений (°С/год)	Фазовий склад сплавів за даними РФА	Структурні складові литих сплавів
Nb _{81,8} В _{18,2}	Литий	Nb + NbВ	NbВ' + e ₁
Nb _{60,6} Мо _{20,2} В _{19,2}	Литий	Nb _{1-x} Мо _x В _y + (Nb _{1-x} Мо _x) ₃ В ₂	(Nb _{1-x} Мо _x)В' + e ₂
	2080/10 год	Nb _{1-x} Мо _x В _y + (Nb _{1-x} Мо _x) ₃ В ₂	—
Nb _{39,9} Мо _{39,9} В _{20,2}	Литий	Nb _{1-x} Мо _x В _y + (Nb _{1-x} Мо _x) ₃ В ₂	(Nb _{1-x} Мо _x) ₃ В ₂ ' + e ₂
	2080/10 год	Nb _{1-x} Мо _x В _y + (Nb _{1-x} Мо _x) ₃ В ₂	—
Nb _{15,7} Мо _{62,9} В _{21,4}	Литий	Nb _{1-x} Мо _x В _y + (Nb _{1-x} Мо _x) ₃ В ₂	e ₂ + E
Nb _{7,8} Мо _{70,5} В _{21,7}	Литий	Nb _{1-x} Мо _x В _y + (Мо _{1-x} Nb _x) ₂ В	e ₃
Nb _{15,4} Мо _{39,6} В ₄₅	Литий	(Nb _{1-x} Мо _x)В + (Мо _{1-x} Nb _x) ₂ В	(Nb _{1-x} Мо _x)В' + (Мо _{1-x} Nb _x) ₂ В + (Nb _{1-x} Мо _x В _y)
	2080/10 год	(Nb _{1-x} Мо _x)В + (Мо _{1-x} Nb _x) ₂ В + (Nb _{1-x} Мо _x) ₃ В ₂	—
Nb ₂₅ Мо ₂₅ В ₅₀	Литий	(Nb _{1-x} Мо _x)В	(Nb _{1-x} Мо _x)В'

Позначення: ' — первинно кристалізована фаза; e — двофазні евтектики: e₁ — Nb + NbВ, e₂ — Nb_{1-x}Мо_xВ_y + (Nb_{1-x}Мо_x)₃В₂ і e₃ — Nb_{1-x}Мо_xВ_y + (Мо_{1-x}Nb_x)₂В; E — трифазна евтектика Nb_{1-x}Мо_xВ_y + (Nb_{1-x}Мо_x)₃В₂ + (Nb_{1-x}Мо_x)В.

сплавів. Як бачимо, при збільшенні вмісту молібдену ця температура зростає від ~450 °С у базовому подвійному сплаві системи Ti—В приблизно на 200 °С.

Система Nb—Mo—В

Хімічний та фазовий складів сплавів і структурні складові у литому стані представлені в табл. 3. Сплави знаходяться на перерізі Nb_{81,8}В_{18,2}—Мо_{77,5}В_{22,5}. У цій системі реалізуються високодисперсні евтектики β + (Nb_{1-x}Мо_x)₃В₂, β + (Nb_{1-x}Мо_x)₃В₂ + (Мо₂В) і β + (Мо₂В) з високим вмістом зміцнюючих боридних фаз [9—11]. Як видно на рис. 7, найвища дисперсність — у трифазній евтектики β + (Nb_{1-x}Мо_x)₃В₂ + (Мо₂В).

При збільшенні вмісту молібдену мікротвердість ОЦК матриці та евтектики металоборидних сплавів системи Nb—Mo—В зростає (рис. 8). Мікротвердість матриці литих сплавів дещо вища, ніж відпалених. У сплаві Nb_{39,9}Мо_{39,9}В_{20,2} кристалізується двофазна евтектика β + (Nb_{1-x}Мо_x)₃В₂ (рис. 7, а), в сплаві Nb_{15,7}Мо_{62,9}В_{21,4} — трифазна β + (Nb_{1-x}Мо_x)₃В₂ + (Мо₂В) (рис. 7, в). Максимальна мікротвердість евтектики Nb_{1-x}Мо_xВ_y + (Мо₂В) (16,9 ГПа) спостерігається у сплаві Nb_{7,8}Мо_{70,5}В_{21,7} (рис. 7, г) при співвідношенні металів Мо/(Мо + Nb) = 0,9.

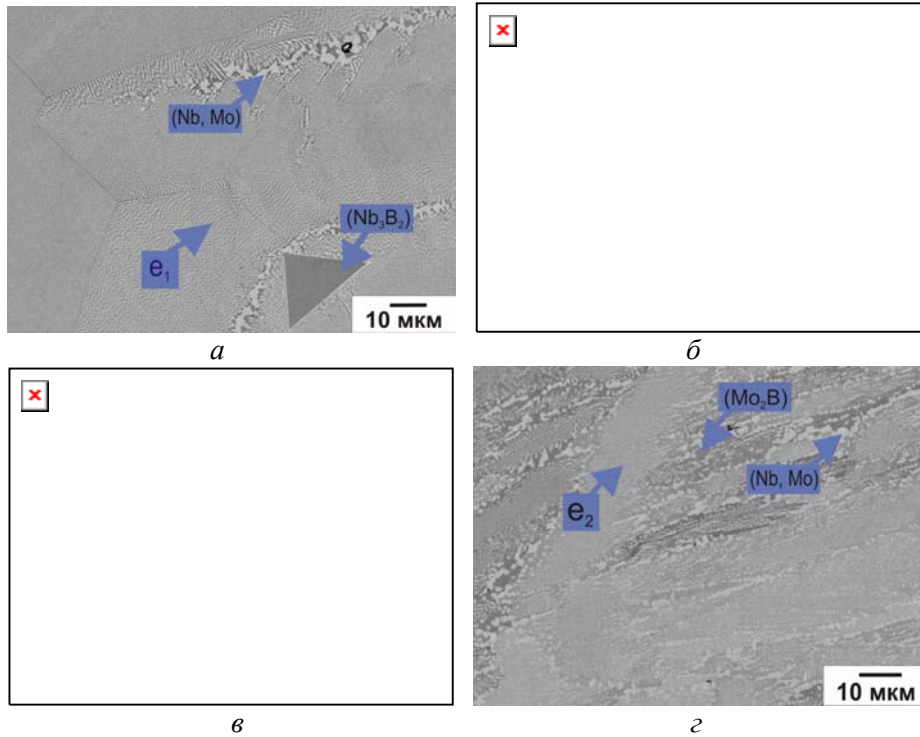


Рис. 7. Мікроструктура евтектичних сплавів системи Nb—Mo—B у відбитих електронах (СЕМ): *a* — $\text{Nb}_{39,9}\text{Mo}_{39,9}\text{B}_{20,2}$, литий; *б* — той же, відпалений при 2080 °С, 10 год; *в* — $\text{Nb}_{15,7}\text{Mo}_{62,9}\text{B}_{21,4}$, литий; *г* — $\text{Nb}_{7,8}\text{Mo}_{70,5}\text{B}_{21,7}$, литий; e^1 — евтектика $\text{Nb}_{1-x}\text{Mo}_x\text{B}_y + (\text{Nb}_{1-x}\text{Mo}_x)_3\text{B}_2$; E — $\text{Nb}_{1-x}\text{Mo}_x\text{B}_y + (\text{Nb}_{1-x}\text{Mo}_x)_3\text{B}_2 + (\text{Mo}_{1-x}\text{Nb}_x)_2\text{B}$; e^2 — евтектика $\text{Nb}_{1-x}\text{Mo}_x\text{B}_y + (\text{Mo}_{1-x}\text{Nb}_x)_2\text{B}$.

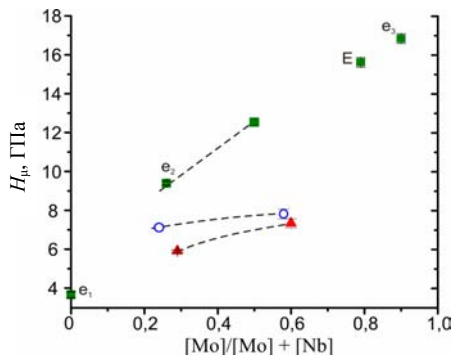


Рис. 8. Мікротвердість структурних складових металоборидних евтектичних сплавів системи Nb—Mo—B: \circ , \blacktriangle — β -матриці у литих та відпалених сплавах; \blacksquare — евтектик (литі сплави); e_1 — (Nb) + (NbB); e_2 — $\text{Nb}_{1-x}\text{Mo}_x\text{B}_y + (\text{Nb}_{1-x}\text{Mo}_x)_3\text{B}_2$; E — $\text{Nb}_{1-x}\text{Mo}_x\text{B}_y + (\text{Nb}_{1-x}\text{Mo}_x)_3\text{B}_2 + (\text{Mo}_{1-x}\text{Nb}_x)_2\text{B}$; e_3 — $\text{Nb}_{1-x}\text{Mo}_x\text{B}_y + (\text{Mo}_{1-x}\text{Nb}_x)_2\text{B}$.

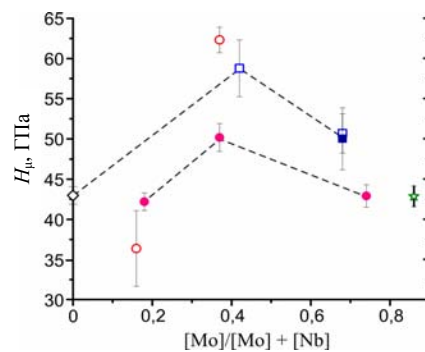


Рис. 9. Залежність мікротвердості боридів від їх складу (співвідношення металів): \diamond — боридної фази NbB; \circ , \bullet — боридної фази $(\text{Nb}_{1-x}\text{Mo}_x)_3\text{B}_2$ у литих та відпалених сплавах; \star — геміборидної фази $(\text{Mo}_{1-x}\text{Nb}_x)_2\text{B}$; \square , \blacksquare — боридної фази $(\text{Nb}_{1-x}\text{Mo}_x)\text{B}$ у литих та відпалених сплавах відповідно.

На рис. 9 представлено концентраційну залежність мікротвердості боридів. Використання результатів для однофазного моноборидного сплаву $\text{Nb}_{25}\text{Mo}_{25}\text{B}_{50}$ дозволило встановити загальну тенденцію для боридів

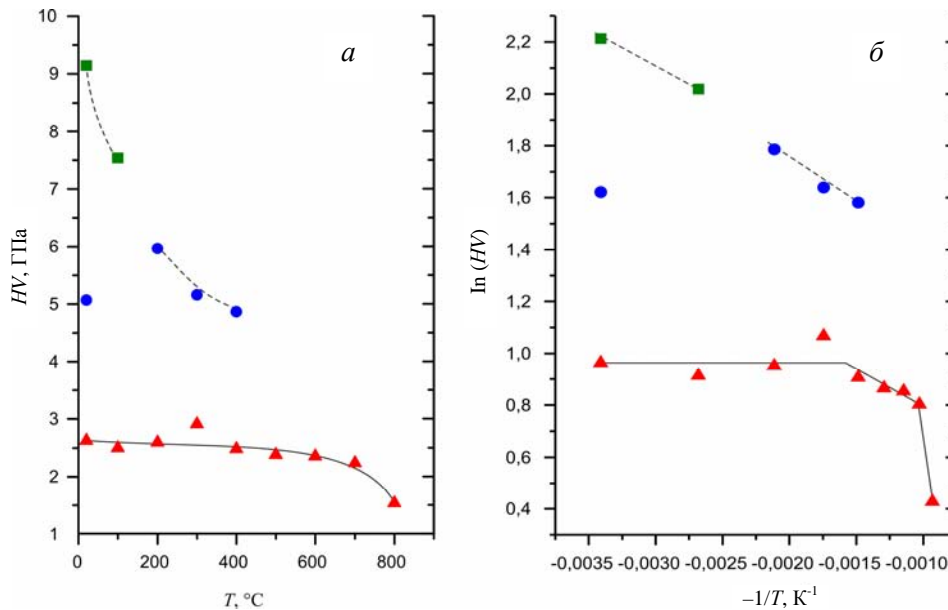


Рис. 10. Температурна залежність твердості литих евтектичних металоборидних сплавів системи Nb—Mo—В в координатах $HV—T$ (а) та $\ln(HV)—(-1/T)$ (б) (% (ат.)): \blacktriangle — Nb_{81,8}B_{18,2}; \bullet — Nb_{60,6}Mo_{20,2}B_{19,2}; \blacksquare — Nb_{39,9}Mo_{39,9}B_{20,2}.

(Nb_{1-x}Mo_x)₃B₂ і (Nb_{1-x}Mo_x)В — максимальна твердість притаманна складам із співрозмірним вмістом металів.

Температурну залежність твердості побудовано лише для одного евтектичного сплаву системи Nb—В (рис. 10), оскільки вимірювання на трикомпонентних сплавах закінчувалося поломкою індентора. Серед отриманих результатів слід відмітити високу температуру початку різкого зменшення базового сплаву Nb_{81,8}B_{18,2} — ~680 °С і високу твердість трикомпонентних сплавів Nb_{60,6}Mo_{20,2}B_{19,2} та Nb_{39,9}Mo_{39,9}B_{20,2} — 5,1—9,1 ГПа.

Висновки

При зміні складу сплавів у металоборидній області системи Ti—Mo—В від двокомпонентних Ti—В до двокомпонентних Mo—В відмічаються наступні закономірності.

Вміст боридної складової в моноваріантних евтектиках Ti_{1-x}Mo_xV_y + (TiВ) і Ti_{1-x}Mo_xV_y + (β-MoВ) зростає безперервно, при переході до евтектики (Mo) + (Mo₂В) — стрибкоподібно. Внаслідок цього спостерігається підвищення твердості евтектичних сплавів.

При $\sim 0,02 < [\text{Mo}]/([\text{Ti}] + [\text{Mo}]) < \sim 0,10$ (вміст металів у % (ат.)) часткова стабілізація молібденом фази на основі β-титану призводить до утворення багатокомпонентної матриці, яка, крім α- і β-фаз, містить мартенситну фазу α'' і, можливо, ω. На концентраційних залежностях мікротвердості металічної матриці і твердості евтектики це знаходить відображення у вигляді локальних максимумів при $[\text{Mo}]/([\text{Ti}] + [\text{Mo}]) = \sim 0,05$ (% (ат.)). Максимальне зміцнення β-матриці до 6,1—6,9 ГПа спостерігається в області $\sim 0,45 < [\text{Mo}]/([\text{Ti}] + [\text{Mo}]) < \sim 0,80$.

Мікротвердість бориду на основі TiВ при розчиненні молібдену дещо знижується, від 50,6 до 45,4 ГПа в області $0,03 < [\text{Mo}]/([\text{Ti}] + [\text{Mo}]) < 0,26$.

Температура початку різкого зменшення евтектичних сплавів залишається практично незмінною в області складів із багатофазною матрицею і зростає приблизно на 200 °С в області із β-матрицею (до ~680 °С).

У металоборидній області системи Nb—Mo—В особливості структури і властивостей сплавів наступні.

У металоборидній області реалізуються високодисперсні ектектики $Nb_{1-x}Mo_xV_y + (Nb_{1-x}Mo_x)_3B_2$, $Nb_{1-x}Mo_xV_y + (Nb_{1-x}Mo_x)_3B_2 + (Mo_2B)$ і $(Mo) + (Mo_2B)$ з високим вмістом зміцнюючих боридних фаз, (зростаючим при збагаченні молібденом). Їх мікротвердість — 10—12; 15,6 і 16,9 ГПа відповідно.

Концентраційні залежності мікротвердості боридних фаз $(Nb_{1-x}Mo_x)_3B_2$ і $(Nb_{1-x}Mo_x)V$ демонструють максимуми при співрозмірному вмісті металів — ~50 і ~62 ГПа відповідно.

Враховуючи отримані високі значення мікротвердості та твердості і прогножуючи високу жаростійкість досліджених сплавів, можна зробити висновок про перспективність їх застосування у вигляді зносостійких жароміцних покриттів.

1. Ravi Chandran K. S. Titanium-boron alloys and composites: processing, properties, and applications / K. S. Ravi Chandran, D. B. Miracle // JOM. — 2004. — **56**, No. 5. — P. 32—33.
2. Bilous O. O. Titanium-boride eutectic materials: Effects of vanadium and niobium on high-temperature strength / [O. O. Bilous, N. I. Tsyganenko, M. P. Burka et al.] // High Temp. Mat. Pr. — Isr. — 2005. — **25**, No. 1—2. — P. 83—96.
3. Циганенко Н. І. Вплив легування р-елементами (Al, Si, Ge, Si) і цирконієм на структуру та властивості титан-боридних евтектичних сплавів / [Н. І. Циганенко, А. А. Бондар, О. О. Білоус та ін.] // Порошковая металлургия. — 2011. — № 7—8. — С. 133—156.
4. Захаров А. М. Молибденовый угол тройных систем Mo—Ti—В и Mo—Zr—В / А. М. Захаров, В. С. Полькин // Изв. вузов. Цветн. металлургия. — 1972. — № 4. — С. 109—113.
5. Velikanova T. Boron—molybdenum—titanium / T. Velikanova, M. Turchanin // Landolt-Börnstein, Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology, (New Series) Group IV: Phys. Chemistry / Ed. W. Martensen, “Ternary Alloy Systems. Phase Diagrams, Crystallographic and Thermodynamic Data Critically Evaluated by MSIT” / G. Effenberg, S. Ilyenko (Eds.). — Berlin, Heidelberg: Springer-Verlag. — 2010. — **11E2**. — P. 46—60.
6. Потажевська О. А. Структура сплавів системи В—Mo—Ti та фазові рівноваги в області плавлення—кристалізації / [О. А. Потажевська, А. А. Бондар, Л. А. Дума та ін.] // Порошковая металлургия. — 2014. — № 3—4. — С. 135—150.
7. Потажевська О. А. Структура та властивості метал-боридних сплавів перерізу $Ti_{93}V_7—Mo_{77,5}B_{22,5}$ в системі В—Mo—Ti / [О. А. Потажевська, А. А. Бондар, Л. А. Дума, В. Б. Соболев] // Перспективные технологии, материалы и оборудование в литейном производстве: Материалы V Междунар. науч.-техн. конф., сент. 2015 г. / А. Н. Фесенко, М. А. Турчанин (ред.). — Краматорск : ДГМА, 2015. — С. 134—135.
8. Witusiewicz V. T. Thermodynamic modeling of the ternary В—Mo—Ti system with refined В—Mo description / [V. T. Witusiewicz, A. A. Bondar, U. Hecht et al.] // J. Alloys Compd. — 2016. — **655**. — P. 336—352.
9. Потажевська О. А. Структура сплавів системи Nb—Mo—В в області Nb—NbV—MoB—Mo / [О. А. Потажевська, А. А. Бондар, Л. А. Дума та ін.] // Современные проблемы физического материаловедения. — К. : Ин-т пробл. материаловедения НАН Украины. — 2012. — Вып. 21. — С. 34—42.
10. Потажевська О. А. Структура сплавів системи Nb—Mo—В в області Nb—NbV—MoB—Mo та фазові рівноваги в області плавлення—кристалізації / [О. А. Потажевська, А. А. Бондар, Л. А. Дума та ін.] // Порошковая металлургия. — 2015. — № 11—12. — С. 100—113.
11. Potazhevska O. A. Structure of В—Mo—Nb alloys and phase equilibria in the range of melting-solidification / [O. A. Potazhevska, A. A. Bondar, L. A. Duma et al.] // J. Phase Equilib. Diff. — 2016. — **448**, DOI: 10.1007/s11669-015-0448-5.

12. Портной К. И. Исследование материалов на основе боридов / К. И. Портной, Г. В. Самсонов // Исследования по жаропрочным сплавам. — 1959. — № 5. — С. 192—198.
13. Ковальченко М. С. Сплавы боридов переходных металлов с другими металлами / М. С. Ковальченко, Г. В. Самсонов, Г. А. Ясинская // Изв. АН СССР. Отдел техн. наук. Металл. топл. — 1960. — 2, № 2. — С. 115—119.
14. Velikanova T. Ya. Titanium-boride composites: Influence of alloying on constitution and properties of titanium-boride eutectic alloys / [T. Ya. Velikanova, A. A. Bondar, L. V. Artyukh et al.] // Metallic Materials with High Structural Efficiency / O. N. Senkov, D. B. Miracle, S. O. Firstov (Eds.). — Dordrecht, Boston, London : Kluwer Academic Publ, 2004. — P. 259—268.
15. Ivasishin O. M. Temperature dependence of activation energy of deformation of near- α , ($\alpha + \beta$) and near- β titanium alloys / [O. M. Ivasishin, V. I. Bondarchuk, I. V. Moiseeva et al.] // Mater. Phys. Adv. Tech. — 2001. — 19. — P. 397—404.

Структура и свойства металлоборидных эвтектических сплавов систем Ti—Mo—B и Nb—Mo—B

О. А. Потажевская, А. А. Бондар, О. А. Белоус, Н. И. Цыганенко,
С. Ю. Артюх

Исследованы структура и физико-механические свойства металлоборидных эвтектических сплавов систем Ti—Mo—B и Nb—Mo—B: микротвердость при комнатной температуре и твердость в интервале температур от комнатной до 900 °С. Установлено, что частичная стабилизация молибденом фазы на основе β -титана приводит к образованию многокомпонентной матрицы $\beta + \alpha'' + \omega$ при $[Mo]/([Ti] + [Mo]) = \sim 0,05$ (содержание металлов в % (ат.)), вследствие чего имеют место максимумы на концентрационных зависимостях микротвердости и твердости. Максимальное упрочнение β -матрицы (до 6,1—6,9 ГПа) наблюдается в области составов $0,45 < [Mo]/([Ti] + [Mo]) < 0,8$. Установлено, что температура начала резкого разупрочнения сплавов системы Ti—Mo—B остается практически неизменной в области составов с многофазной матрицей и повышается приблизительно на 200 °С в области с β -матрицей. В сплавах системы Nb—Mo—B при увеличении содержания молибдена микротвердость возрастает от 9,4—12,6 ГПа для эвтектики $\beta + (Nb_{1-x}Mo_x)_3B_2$, до 15,6 ГПа для $\beta + (Nb_{1-x}Mo_x)_3B_2 + (Mo_2B)$ и до 16,9 ГПа для $\beta + (Mo_2B)$.

Ключевые слова: эвтектика, матрица, борид, молибден, микротвердость, твердость, температура начала разупрочнения.

Structure and properties of metal-boride eutectic alloys of Ti—Mo—B and Nb—Mo—B systems

O. A. Potazhevskaya, A. A. Bondar, O. O. Bilous, N. I. Tsyganenko,
S. Yu. Arktyukh

Structure and physico-mechanical properties, microhardness at room temperature and Vickers hardness in the temperature range of 20—900 °C were studied for metal-boride eutectic alloys of Ti—Mo—B and Nb—Mo—B systems. As established, partial stabilization of the phase based on β -Ti by Mo leads to formation of multicomponent matrix $\beta + \alpha'' + \omega$ at $[Mo]/([Ti] + [Mo]) = \sim 0,05$ (contents of metals are in % (at.)) that results in maxima in curves of concentration dependences for microhardness and hardness. Maximum strengthening of the β -matrix (to 6,1—6,9 GPa) was observed in the range of $0,45 < [Mo]/([Ti] + [Mo]) < 0,8$. Temperatures of incipient sharp softening of Ti—Mo—B alloys were found to be practically unaffected by the metal ratio in the range of multicomponent matrix and to increase by approximately 200 °C for the β -matrix alloys. Microhardness of eutectics in Nb—Mo—B alloys increases with the Mo content increase, from 9,4—12,6 GPa for the $\beta + (Nb_{1-x}Mo_x)_3B_2$ eutectic to $\sim 15,6$ GPa for $\beta + (Nb_{1-x}Mo_x)_3B_2 + (Mo_2B)$ one and to 1,9 GPa for $\beta + (Mo_2B)$.

Keywords: eutectic, matrix, boride, molybdenum, microhardness, hardness, incipient temperature of sharp softening.