

НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ
ІНСТИТУТ ПРОБЛЕМ МАТЕРІАЛОЗНАВСТВА ім. І. М. ФРАНЦЕВИЧА

ПОТАЖЕВСЬКА ОКСАНА АНАТОЛІЇВНА



УДК 541.1:669.017

**ДІАГРАМИ СТАНУ ТА ВЛАСТИВОСТІ СПЛАВІВ
СИСТЕМ В– Мо– Ti ТА В– Мо– Nb**

Спеціальність 02.00.04 – фізична хімія

Автореферат
дисертації на здобуття наукового ступеня
кандидата хімічних наук

Київ – 2016

Дисертацією є рукопис.

Роботу виконано в Інституті проблем матеріалознавства ім. І. М. Францевича НАН України, м. Київ.

Науковий керівник: кандидат хімічних наук,
старший науковий співробітник
Бондар Анатолій Адольфович,
Інститут проблем матеріалознавства
ім. І. М. Францевича НАН України, м. Київ,
провідний науковий співробітник
відділу фізичної хімії неорганічних матеріалів

Офіційні опоненти: доктор хімічних наук, професор
Казіміров Володимир Петрович,
Київський національний університет
імені Тараса Шевченка МОН України,
професор кафедри фізичної хімії

кандидат хімічних наук, доцент
Агравал Павло Гянович,
Донбаська державна машинобудівна
академія МОН України,
доцент кафедри технології і обладнання
ливарного виробництва

Захист відбудеться «27» жовтня 2016р. о 11 годині на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 26.207.02 при Інституті проблем матеріалознавства ім. І. М. Францевича НАН України за адресою: 03680, м. Київ-142, вул. Кржижанівського, 3 у залі засідань вченої ради (корпус Б, к. 208).

З дисертацією можна ознайомитись у бібліотеці Інституту проблем матеріалознавства ім. І. М. Францевича НАН України за адресою: 03680, м. Київ-142, вул. Кржижанівського, 3.

Автореферат розісланий «24» вересня 2016р.

Учений секретар
спеціалізованої вченої ради Д 26.207.02
доктор хімічних наук

О. В. Дуднік

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми. Сучасна техніка потребує нових матеріалів з підвищеними службовими характеристиками. До них належать сплави титану, ніобію і молібдену, які характеризуються високими температурами плавлення, жароміцністю, твердістю та стійкістю до корозії. Для розробки нових матеріалів необхідні діаграми стану базових систем. Знання про структуру сплавів, склад та стабільність фаз, що співіснують у рівновагах, і фазові перетворення в них, а також про взаємозв'язок між структурою і властивостями досліджених сплавів, дозволяють оцінити їх перспективність для промислового використання, запропонувати склад і оптимальні умови їх виробництва та експлуатації.

Останнім часом зріс інтерес до бору як легуючої добавки і тугоплавких боридів як зміцнюючої складової металоматричних композитів. Бор – подрібнювач зерен у традиційних титанових сплавах і титан-алюмінідних матеріалах. Багато робіт за останні 20 років присвячено титаноматричним композитам із боридним зміцненням. Відомо про композиційний матеріал на основі системи В–Мо–Ті із β -матрицею складу 75,7 Ті–24,3 Мо (% мас.), зміцнений 34 % (об.) ТіВ, який отримали методом порошкової металургії. Молібден – традиційна легуюча добавка для титанових сплавів із твердорозчинним зміцненням, у яких він, головним чином, виступає як стабілізатор β -фази. Знаходить застосування одночасне введення молібдену і ніобію в титан-алюмінідні боровмісні сплави. Для розширення наукової бази в даному напрямку актуальним є дослідження фазових рівноваг та властивостей багатокомпонентних сплавів, які містять згадані компоненти, і, зокрема, систем В–Мо–Ті та В–Мо–Nb як об'єктів даної роботи.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Дисертаційна робота виконана у відділі фізичної хімії неорганічних матеріалів Інституту проблем матеріалознавства ім. І. М. Францевича (м. Київ) в рамках тем: 0110U002347 “Дослідження стабільності фаз і фазових перетворень в багатокомпонентних системах, утворених титаном, хромом, *d*-металами VIII групи із алюмінієм, оловом, рідкісноземельними та іншими елементами як наукових засад розробки нових легких жароміцних конструкційних сплавів та функціональних матеріалів з особливими властивостями” (2010–2012 рр.); 0113U000310 “Діаграми стану та термодинаміка сплавів багатокомпонентних систем на основі титану, металів VIII групи та рідкісноземельних елементів як фізико-хімічний базис дизайну високоміцних складнолегованих сплавів, титан- і алюміній-матричних композитів та функціональних матеріалів з особливими властивостями” (2013–2015 рр.).

Мета і задачі дослідження. Мета – побудувати діаграми стану систем В–Мо–Ті та В–Мо–Nb у повному концентраційному інтервалі в області плавлення/кристалізації, на основі власних експериментальних результатів та критично проаналізованих літературних даних, застосовуючи термодинамічне моделювання до першої із систем; оцінити рівень фізико-механічних властивостей металоборидних сплавів і сформулювати рекомендації щодо їх можливого застосування.

Задачі дослідження:

1. На основі аналізу літературних даних про діаграми стану потрібних систем

В–Мо–Ті та В–Мо–Nb та обмежуючих подвійних побудувати робочу модель діаграм стану в області плавлення/кристалізації, вибрати склад сплавів для дослідження та скласти план проведення робіт.

2. Синтезувати та атестувати сплави і приготувати зразки для досліджень. Виміряти температури фазових перетворень у сплавах та провести їх термообробку при високих температурах.

3. Дослідити фазовий склад і структуру литих та відпалених сплавів. Встановити склад фаз, що співіснують у рівновагах.

4. На основі отриманих експериментальних та літературних даних побудувати діаграми стану вказаних потрійних систем у повному концентраційному інтервалі.

5. Виконати термодинамічне моделювання і отримати термодинамічний опис обмежуючої подвійної В–Мо і потрійної В–Мо–Ті систем на основі власних експериментальних та літературних даних про фазові рівноваги і фазові перетворення, а також літературних даних про термодинамічні властивості боридів молібдену.

6. Проаналізувати закономірності будови діаграм стану систем Мо–В–М, де М – d-метал IV і V груп Періодичної системи елементів.

7. Дослідити мікротвердість структурних складових при кімнатній температурі та твердість вибраних сплавів в інтервалі температур від кімнатної до 900 °С. Проаналізувати концентраційні залежності отриманих властивостей та температурні залежності твердості. Сформулювати рекомендації щодо можливого застосування досліджених сплавів.

Об'єкт дослідження – фазові рівноваги та фазові перетворення в подвійних та потрійних системах, утворених d-металами з бором.

Предмет дослідження – сплави потрійних систем В–Мо–Ті та В–Мо–Nb.

Методи дослідження. Для дослідження сплавів систем В–Мо–Ті та В–Мо–Nb використовували наступні експериментальні методи фізико-хімічного аналізу: рентгенівський фазовий аналіз (дифрактометр ДРОН-3, випромінювання $\text{Cu-K}\alpha$), оптична мікроскопія (мікроскопи ММР-4 і МИМ-8, збільшення 100–1000), скануюча електронна мікроскопія (“Superprobe-8200”) із локальним рентгеноспектральним аналізом, високотемпературний диференційний термічний аналіз (метод Ю. А. Кочержинського, струнна термопара вольфрам/ВР-20), вимірювання температур початку плавлення сплавів методом Пірані–Альтертума (пірометр ЭОП-66), а також вимірювання мікротвердості (ПМТ-3) при кімнатній температурі та твердості за Віккерсом в інтервалі температур від кімнатної до 900 °С. Термодинамічне моделювання методом CALPHAD використано для дослідження систем В–Мо та В–Мо–Ті.

Наукова новизна одержаних результатів.

1. Вперше методами фізико-хімічного аналізу досліджені литі та відпалені при субсолідусних температурах сплави потрійних систем В–Мо–Ті та В–Мо–Nb в широкому концентраційному інтервалі і експериментально встановлено їх структуру та характер фазових рівноваг.
2. На основі отриманих експериментальних даних вперше побудовані діаграми стану потрійних систем В–Мо–Ті та В–Мо–Nb, які представлені у вигляді проєкцій поверхонь солідуса та ліквідуса, діаграм плавкості і реакційних схем за Шайлем в області кристалізації сплавів.

3. Уперше отримано термодинамічний опис системи В–Мо–Ті і розраховано її діаграму стану у повному концентраційному та широкому температурному інтервалах.

Практичне значення одержаних результатів. Експериментально виявлені концентраційно-температурні області кристалізації дисперсних металоборидних евтектик та твердих розчинів на основі подвійних боридних фаз є важливі для розробки жароміцних матеріалів. Встановлений взаємозв'язок між складом металоборидних сплавів і їх твердістю в інтервалі температур від кімнатної до 900 °С є основою для вибору складу композитів і рекомендацій щодо технологій їх отримання. Результати роботи будуть використані матеріалознавцями, спеціалістами з фізичної та неорганічної хімії, фізики міцності та іншими науковцями як довідковий матеріал для розробки нових жароміцних сплавів. Розроблені термодинамічні моделі систем В–Мо та В–Мо–Ті будуть використані для термодинамічного моделювання систем вищого порядку за їх участю.

Особистий внесок здобувача. Вибір об'єктів досліджень, постановка мети і задач дисертаційної роботи, планування експерименту проведено автором разом з науковим керівником – к.х.н. Бондарем А. А.

Здобувачем самостійно проведено пошук літературних даних по фазових рівновагах та термодинаміці досліджених систем і аналіз отриманої інформації. Дисертантка особисто виконала основний об'єм експериментальних досліджень: виплавку і термообробку сплавів, металографічний аналіз, пірометричні вимірювання температур початку плавлення та вимірювання мікротвердості. Вона самостійно ідентифікувала фази та встановила фазовий склад сплавів методом повнопрофільного аналізу за допомогою програми PowderCell 2.2. Дисертанткою з науковим керівником здійснено аналіз сумісності результатів термодинамічних розрахунків з експериментальними даними.

Хімічний аналіз лігатур та сплавів досліджених систем здійснено хімічною лабораторією Інституту проблем матеріалознавства ім. І. М. Францевича НАН України за участю дисертантки. Визначення складу фаз методом локального рентгеноспектрального аналізу проведено разом з мол. наук. спів. Соболевим В. Б. (Науково-технічний центр, м. Київ), вимірювання гарячої твердості проведено разом з інж. Чоловійчук Т. І (ІПМ НАН України), диференційний термічний аналіз – спільно із ст.н.спів. Петюхом В. М. (ІПМ НАН України), зйомку дифрактограм – спільно із пров. інж. Думою Л. А. (ІПМ НАН України). Термодинамічне моделювання систем В–Мо і В–Мо–Ті виконано спільно з д.х.н. Вітусевичем В. Т. (ACCESS e.V., Аахен, Німеччина).

Отримані результати обговорені з науковим керівником к.х.н. Бондарем А. А.

Апробація результатів дисертації. Матеріали дисертаційної роботи представлені на 5 міжнародних наукових конференціях та одній регіональній: Регіональна науково-практична конференція “Житомирські хімічні читання”, Житомир (Україна), 2010; Міжнародна конференція “HighMatTech”, Київ (Україна), 2011; Міжнародна Самсонівська конференція “Материаловедение тугоплавких соединений”, Київ (Україна), 2012; Міжнародна конференція “XII International Conference on Crystal Chemistry of Intermetallic Compounds”, Львів (Україна), 2013;

Науково-технічна конференція “Перспективные технологии, материалы и оборудование в литейном производстве”, Краматорськ (Україна), 2013 і 2015.

Публікації. За матеріалами дисертації опубліковано 12 друкованих праць: 6 статей, з яких 5 у фахових виданнях, і 6 тез наукових доповідей на конференціях.

Структура та об’єм дисертації. Дисертація складається із вступу, семи розділів, загальних висновків, списку використаних літературних джерел з 139 найменувань та двох додатків. Роботу викладено на 209 сторінках, що включає 120 сторінок основного тексту, 80 рисунків, 25 таблиць та 35 сторінок додатків.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У вступі обґрунтовано актуальність теми дисертаційної роботи, визначено її мету та основні завдання дослідження, наукову новизну та практичне значення.

У першому розділі наведено огляд літератури в рамках проблем, які відповідають поставленій меті, та сформульовано завдання дослідження. Подано відомості про фізико-хімічні властивості компонентів, кристалічну структуру фаз та діаграми стану обмежуючих подвійних систем та потрійних В– Мо– Тi і В– Мо– Nb. Діаграми стану подвійних систем побудовані надійно. У металічних системах Мо– Тi і Мо– Nb утворюються неперервні ряди ОЦК твердих розчинів. Для систем В– Тi та В– Nb за результатами термодинамічного моделювання (V. T. Witusiewicz et al., 2008) опубліковано нові версії діаграм стану. Відомі в літературі на початок даної роботи термодинамічні описи обмежуючої подвійної системи В– Мо не відтворюють наявні експериментальні дані. Тому нами поставлено завдання провести по цій подвійній системі критичний аналіз наявних даних з термодинамічної точки зору і виконати повторне термодинамічне моделювання.

Фазові рівноваги у вказаних потрійних системах вивчені недостатньо, обидві системи не досліджені в області плавлення/кристалізації сплавів. Для системи В– Мо– Тi опубліковано ізотермічні перерізи при 1700, 1400 і 1200 °С на основі критичного аналізу суперечливих і неповних експериментальних даних, а також зроблено прогноз проєкції поверхні солідуса (Т. Я. Великанова і М. А. Турчанін, 2010). Для системи В– Мо– Nb опубліковано ізотермічний переріз при 1400 °С на основі експериментальних даних (Ю. Б. Кузьма, 1971). На основі цих даних і результатів першопринципних розрахунків виконано термодинамічне моделювання і розраховано фазові рівноваги в температурному інтервалі від 1200 до 2400 °С (К. Yamada et al., 2009).

Таким чином, для систем В– Мо– Тi і В– Мо– Nb були відсутні дані стосовно способу кристалізації сплавів, що є важливою інформацією з точки зору формування структури і, відповідно, властивостей сплавів, отриманих методом традиційної плавильної металургії. Тому необхідно дослідити обидві системи відповідно до мети та завдань, сформульованих вище.

У другому розділі описано методи приготування, атестації і дослідження сплавів. В якості вихідних матеріалів використані йодидний титан (99,9% (мас.) Тi); пруток молибдену високої чистоти (99,97% (мас.) Мо), домішки: 0,01 Fe, 0,002 Al, 0,002 Ni, 0,003 Si, 0,0005 Ca + Mg, 0,004 C та 0,002 O (% мас.); ніобій НБШ-00, домішки: 0,05 Ta, 0,02 Fe, <0,03 N, < 0,03 C, < 0,03 O, 0,009 Тi та 0,009 Si (% мас.) і

порошок бору, домішки: 1,39 O, 0,02 C, <0,03 N і <0,03 H (% мас.). Для того, щоб позбутися легких домішок, порошок бору пресували та відпалювали в печі опору СШВЛ-0,6.2/25 у вакуумі при 1500 °С протягом 1 год. Сплави готували із лігатур, склад яких був визначений хімічним аналізом. Вміст кисню складає 0,04–0,09% (мас.), карбону – 0,03 % (мас.), нітрогену і гідрогену – нижче порогу чутливості (10^{-3} % (мас.)). Склад отриманих сплавів для дослідження контролювали за втратами маси при плаві. Оскільки вони не перевищували 0,3% (мас.), склад сплавів прийнятий за складом шихти. За даними хімічного аналізу, сплави містили 0,05–0,09% (мас.) кисню, а вміст нітрогену і гідрогену не перевищував межі чутливості методу. Вміст карбону у них становив 0,03–0,04% (мас.).

Лігатури та сплави одержували плавкою в електродуговій печі. Швидкість охолодження зливків становила приблизно 100 °С/с. Температури фазових перетворень визначали методом диференційного термічного аналізу (ДТА). Захисне середовище – гелій високої чистоти під тиском ~100 кПа. Зразки вміщували в тиглі із Sc₂O₃. Термопари прокалібровані за вторинними реперами МПТШ – Al, Au, Pd, Pt, Rd, Rh, а також допоміжними – Fe та Al₂O₃. Швидкість нагріву (охолодження) становила приблизно 20 °С/хв. Температуру початку плавлення (солідуса) визначали методом Пірані–Альтертума у середовищі аргону високої чистоти під тиском близько 150 кПа. Температуру вимірювали пірометром ЭОП-66, інструментальна похибка якого в області 900–1400 °С становить ±2,8; 1400–2000 °С – ±4,0; 2000–3000 °С – ±12,0 °С.

Сплави були відпалені при 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 відпалу сплавів системи В–Мо–Ті знаходяться в інтервалі від 1500 до 1980 °С (тривалість – 4–6 год), а В–Мо–Nb – 1900 або 2080 °С (10 годин).

Литі та відпалені сплави досліджені методами рентгенівського фазового аналізу (РФА) та скануючої електронної мікроскопії (СЕМ) із локальним рентгеноспектральним аналізом (ЛРСА). Дифрактограми зняті на дифрактометрі ДРОН-3 поточною з кроком $2\theta = 0,05^\circ$ та експозицією 8 с (для деяких зразків експозиція була збільшена у чотири рази) від металографічних шліфів пластичних зразків і порошоків крихких зразків (всі сплави із вмістом бору понад 12% (ат.)), використовуючи фільтроване мідне випромінювання, і оброблені за допомогою програми для повнопрофільного аналізу PowderCell 2.2. Дослідження мікроструктури та визначення складу фаз та евтектик методом хвиледисперсійного мікроаналізу (WDX) проводили на растровому електронному мікроскопі “Superprobe 8200”. Вимірювання для кожної фази здійснювали не менше 3–5 разів. Корекція вимірювань проведена за стандартною ZAF-процедурою.

Мікротвердість фаз та структурних складових у литих та відпалених зразках вимірювали на приладі ПМТ-3 за кімнатної температури при навантаженнях 0,196, 0,49 або 0,98 Н і тривалості витримки 15 с. Для кожної фази виміри проводили 5–10 разів. Твердість сплавів при температурах від кімнатної до 900 °С (гаряча твердість) визначена у вакуумі 10^{-3} Па методом статичного вдавлювання індентора із сапфіру при навантаженні 9,81 Н (витримка під індентором 60 с). Перед нанесенням відбитка

зразок витримували при заданій температурі 3– 5 хв.

Для термодинамічного моделювання методом CALPHAD використали пакет програм Thermo-Calk. Енергії Гіббса чистих елементів зі стабільними і метастабільними структурами взяті із бази SGTE (Scientific Group Thermodata Europe), скомпільованої Дінсдейлом (А. Т. Dinsdale, 1991). Параметри термодинамічних моделей всіх індивідуальних фаз визначені пошуком найкращої відповідності розрахунку експериментальним даним по фазових рівновагах і термодинаміці за допомогою оптимізатора PARROT. Концентраційна залежність надлишкової енергії Гіббса рідкої фази і твердих розчинів заміщення описана за допомогою поліномів Редліха– Кістера– Муджіану, застосовуючи модель з однією підґраткою. Для температурно-концентраційних залежностей енергії Гіббса боридів і твердих розчинів на основі ОЦК металічних фаз використали двопідґраткову модель Хіллера і Стаффансона.

У третьому розділі наведено результати термодинамічного моделювання подвійної системи В– Мо методом CALPHAD. В отриманому термодинамічному описі повністю відтворено як температури інваріантних реакцій, так і області гомогенності усіх експериментально отриманих фаз. Области гомогенності боридів MoB_2 і Mo_2B_5 лежать поза межами їх стехіометричних складів – для MoB_2 область гомогенності становить 61,5– 66,1% (ат.) В замість стехіометричного 66,67% (ат.), а для Mo_2B_5 – 67,0– 69,7% (ат.) В замість 71,43% (ат.). Розраховані нами стандартні ентальпії ($\Delta_{298}\text{H}$) та ентропії ($\Delta_{298}\text{S}$) утворення, енергії Гіббса утворення при 1800 °С, температурні залежності енергії Гіббса для боридів Mo_2B , $\alpha\text{-MoB}$, Mo_2B_5 і $\text{Mo}_{1-x}\text{B}_3$, теплоємності та ентальпії перших трьох боридів, ентальпії змішування для рідкої фази та активності бору у системі В– Мо відповідають експериментальним даним. На основі отриманого термодинамічного опису розраховано нову версію діаграми стану подвійної обмежуючої системи В– Мо (рис. 1).

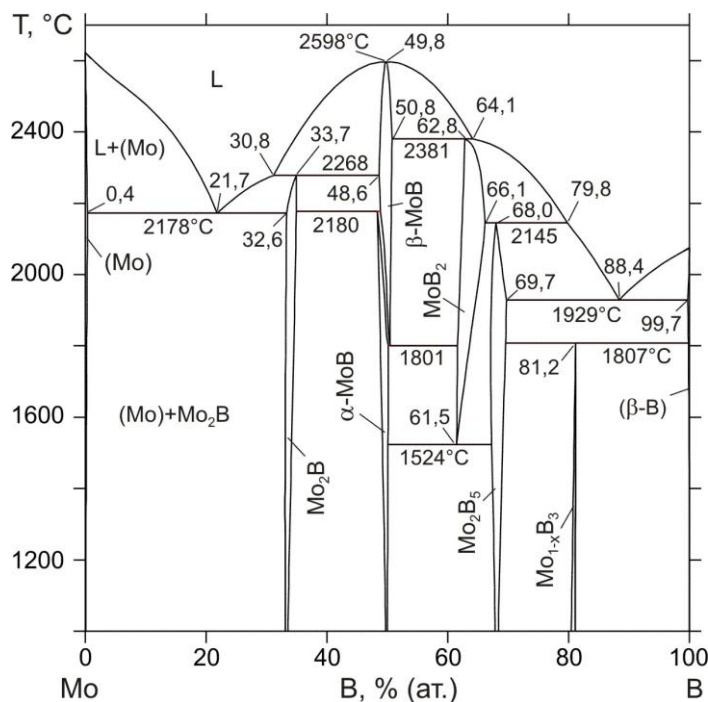
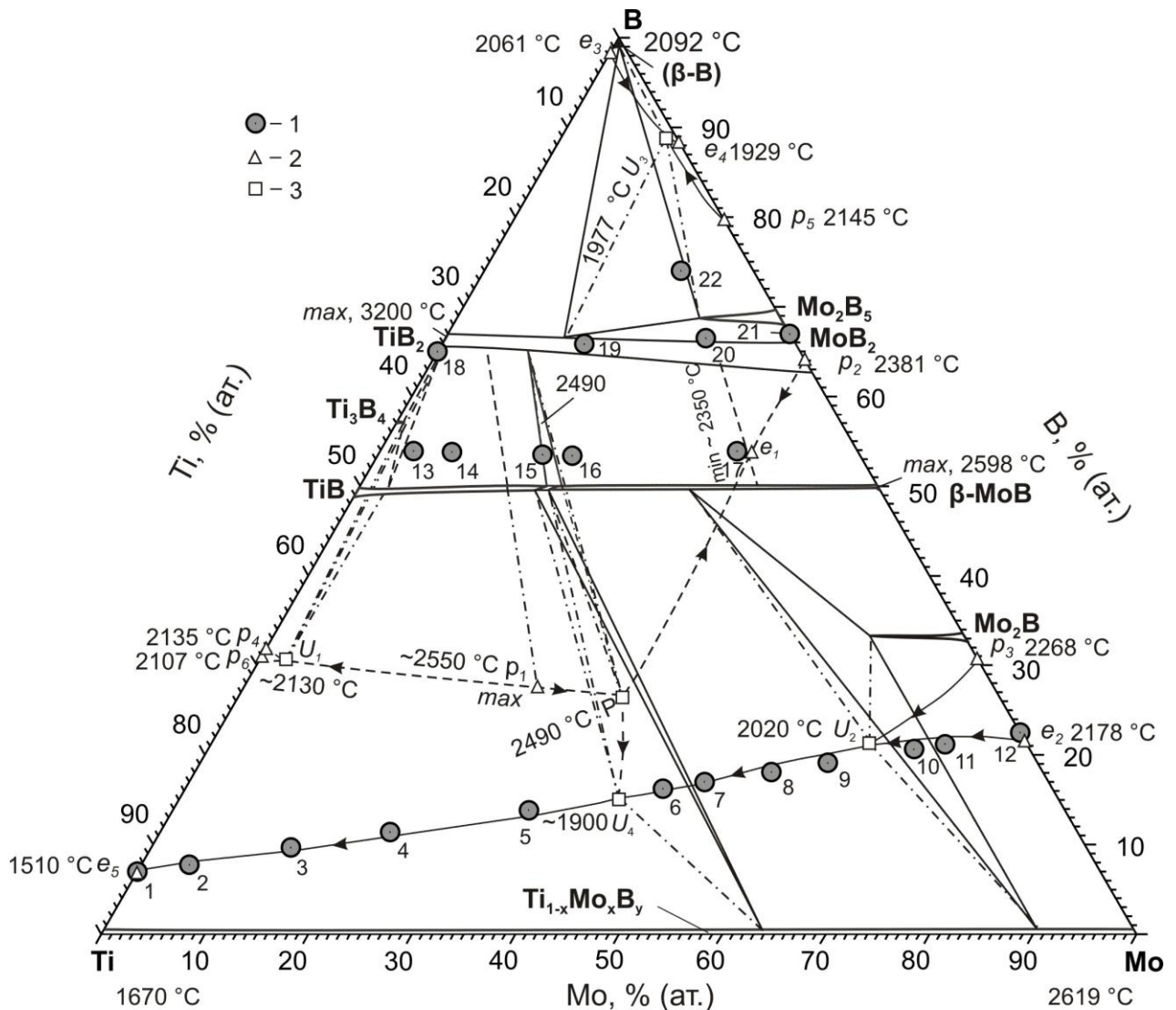


Рис. 1. Діаграма стану системи В– Мо за нашим термодинамічним описом

У четвертому розділі наведено результати експериментального дослідження фазових рівноваг у потрійній системі В–Мо–Ті та термодинамічного моделювання методом CALPHAD.

За даними скануючої електронної мікроскопії (СЕМ/ЛРСА), РФА, пірометрії та ДТА, а також враховуючи діаграми стану обмежуючих подвійних систем, для потрійної системи побудовані проекції поверхонь солідуса та ліквідуса, діаграма плавкості (рис. 2) та схема реакцій за Шайлем при кристалізації сплавів. У досліджених сплавах системи В–Мо–Ті потрійні сполуки не знайдені. Система триангулюється по перерізу TiB – MoB нижче поверхні солідуса.

Сплави перерізу Ti_{93}V_7 – $\text{Mo}_{77,5}\text{V}_{22,5}$ (№№ 1–12) знаходяться в області рівноваг металічної β -фази $\text{Ti}_{1-x}\text{Mo}_x\text{V}_y$ із моноборидами на основі TiB та β - MoB і геміборидом



1 – склад досліджених сплавів, 2–3 – склад рідкої фази у три- і чотирифазних інваріантних рівновагах відповідно

Рис. 2. Діаграма плавкості системи В–Мо–Ті

(Mo₂V). Литі сплави цього перерізу мають доевтектичну, евтектичну та заевтектичну мікроструктуру в залежності від складу, а точки їх складу лежать в безпосередній близькості від моноваріантних кривих спільної кристалізації β-фази з твердими розчинами на основі TiV, β-MoV і Mo₂V. Области двофазних рівноваг β + (TiV) та β + (β-MoV) розділені дуже вузьким конодним трикутником β – (TiV) – (β-MoV), β-вершина якого знаходиться при 64% (ат.) Мо. За даними РФА (рис. 3) відпалені сплави Ti_{37,7}Mo_{46,1}V_{16,2} і Ti_{33,2}Mo_{49,8}V₁₇ (№ 6 і № 7), як і литі, є трифазними β + (TiV) + (β-MoV). За даними ЛРСА, ширина двофазної області (TiV) + (β-MoV) становить не більше 1,5–2% (ат.). Розчинність молібдену в TiV при субсолідусній температурі (~1900 °С) становить 17% (ат.).

У мікроструктурі потрійних сплавів цього перерізу спостерігали три двофазних евтектики: β + (TiV), β + (β-MoV) і β + (Mo₂V). Із них найбільш дисперсну структуру має β + (β-MoV), яка реалізується в інтервалі концентрацій від Ti_{26,2}Mo_{55,7}V_{18,1} до Ti_{11,1}Mo_{68,2}V_{20,7} (рис. 4 а і б).

Протяжність трифазної області β + (β-MoV) + (Mo₂V) становить 6% (ат.) при вмісті бору 33% (ат.). Координати вершин цього конодного трикутника на поверхні солідуса: Ti_{18,3}Mo_{32,8}V_{~49,5}, Ti₉Mo₅₈V_{~33} і Ti_{0,093}Mo_{0,907}V_y відповідно (де y ≈ 0,01–0,02). Розчинність титану в Mo₂V при субсолідусній температурі складає 9% (ат.).

За результатами дослідження сплавів із вмістом бору 54% (ат.) і більше встановлено, що між ізоструктурними диборидами TiV₂ і MoV₂ існує неперервний ряд твердих розчинів. Рівноваги за участю фази на основі бориду Ti₃V₄ реалізуються в області з малим (до ~3% (ат.)) вмістом молібдену, про що свідчить фазовий склад сплаву Ti_{42,8}Mo_{3,3}V_{53,9}, в якому цей борид не знайдено.

Аналіз температур початку плавлення високоборидних сплавів вказує на існування складок на лінійчастих поверхнях солідуса двофазних областей (Ti, Mo)V₂ + TiV та (Ti, Mo)V₂ + β-MoV з максимальною та мінімальною температурами і відповідних трифазних рівноваг інконгруентної та конгруентної (p₁ і e₁ на рис. 2).

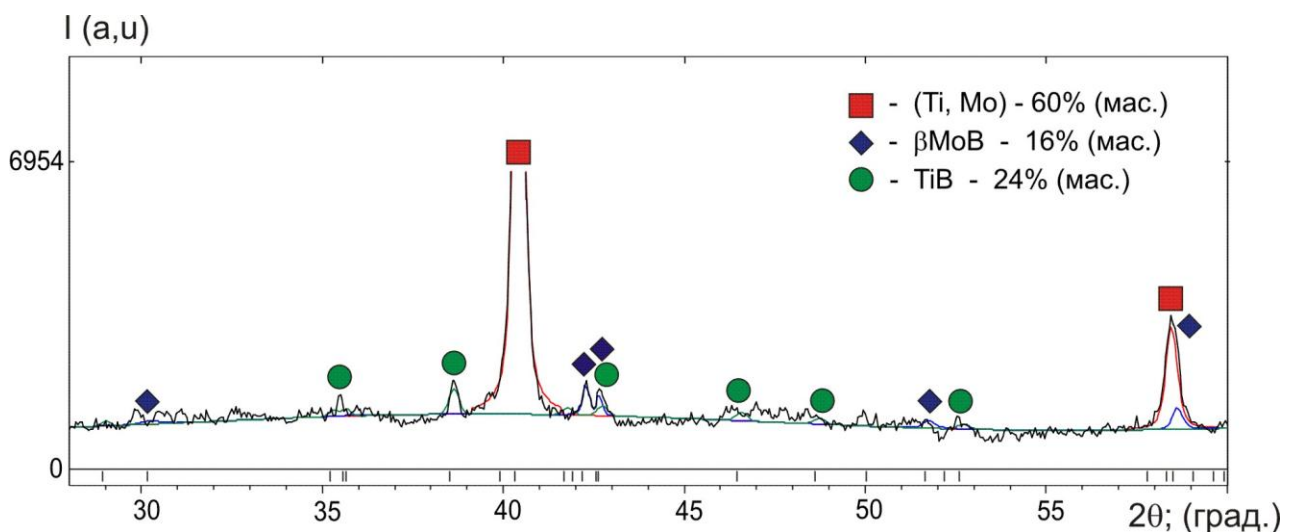
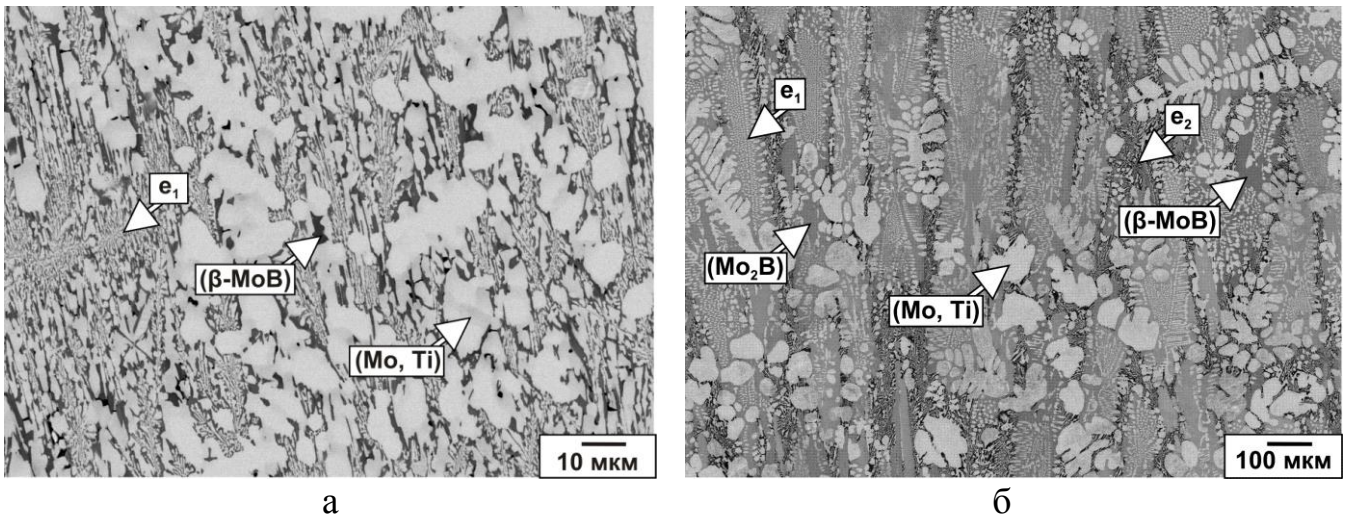


Рис. 3 Фрагмент повнопрофільного аналізу дифрактограми (за Рітвельдом) трифазного сплаву Ti_{33,2}Mo_{49,8}V₁₇ (№ 7), відпаленого при 1850 °С протягом 5 годин



а – $\text{Ti}_{26,2}\text{Mo}_{55,7}\text{B}_{18,1}$ (№ 8); б – $\text{Ti}_{11,1}\text{Mo}_{68,2}\text{B}_{20,7}$ (№ 10); двофазні евтектики e_1 – $(\text{Mo}, \text{Ti}) + (\beta\text{-MoB})$, e_2 – $(\text{Mo}, \text{Ti}) + (\text{Mo}_2\text{B})$.

Рис. 4 Мікроструктура литих сплавів перерізу $\text{Ti}_{93}\text{V}_7\text{-Mo}_{77,5}\text{B}_{22,5}$ у відбитих електронах (SEM)

Температура p_1 є найвищою із отриманих нами для потрійних сплавів – ~ 2550 °С. Отримані температури початку плавлення відповідають версії проєкції поверхні ліквідуса із зміною характеру спільної кристалізації боридів $(\text{Ti}, \text{Mo})\text{B}_2$ і $\beta\text{-MoB}$ з ростом вмісту бору: від точки L_P до $\sim 50\%$ (ат.) – інконгруентний; від 50 до $\sim 63\text{--}66\%$ (ат.) – конгруентний; вище $\sim 63\text{--}66\%$ (ат.) – знову інконгруентний.

Отримані нами експериментальні дані і термодинамічний опис подвійної системи В–Мо, а також узяті з літературних джерел описи систем В–Ті (V. T. Witusiewicz et al., 2008) та Мо–Ті (J.-H. Shim, 1996) стали основою для термодинамічного моделювання потрійної системи В–Мо–Ті. Термодинамічний опис подвійної системи В–Ті уточнено нами за рахунок взятих із літератури експериментальних даних по теплоємності TiB та TiB_2 і введення метастабільного монобориду TiB структурного типу CrB (B33), ізоструктурного $\beta\text{-MoB}$. Для оптимізації термодинамічних моделей фаз потрійної системи В–Мо–Ті використано власні експериментальні дані, одержані на литих та відпалених сплавах, і літературні. Проєкції поверхонь солідуса та ліквідуса, повна реакційна схема за Шайлем в інтервалі температур від кімнатної до ліквідуса, ізотермічні перерізи при 1700, 1400 °С і кімнатній температурі, а також ряд політермічних перерізів (рис. 5– 9), наведені в дисертаційній роботі за результатами розрахунку, проведеного з використанням отриманого термодинамічного опису потрійної системи В–Мо–Ті. Реакційна схема за Шайлем включає 8 чотирифазних інваріантних реакцій, серед яких одна конгруентного типу та 7 інконгруентних, і 2 трифазні інваріантні реакції: одна інконгруентного типу (p_1) та одна конгруентного типу (e_5), що демонструє рис. 7. Моноборид на основі $\beta\text{-MoB}$ стабілізується заміщенням молібдену титаном, так що при 1400 °С він має широку область гомогенності (рис. 8) і, як показує термодинамічний розрахунок, зберігає стабільність до кімнатної температури.

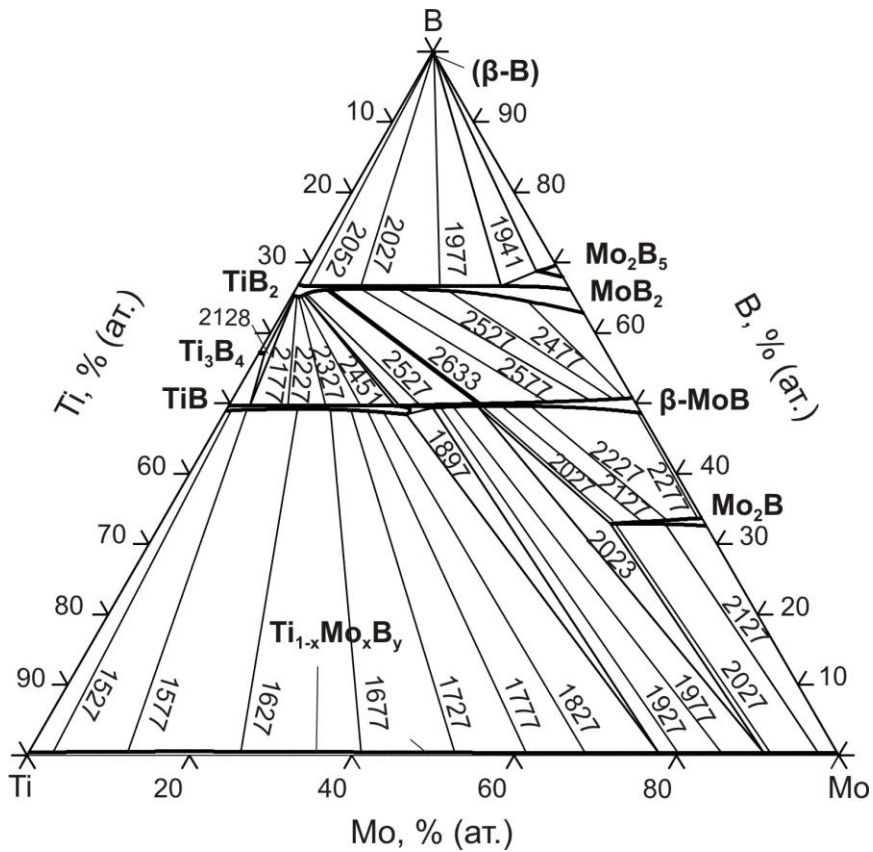


Рис. 5 Проекція поверхні солідуса системи В– Мо– Тi, розрахована за нашим термодинамічним описом. Температури наведено в °С

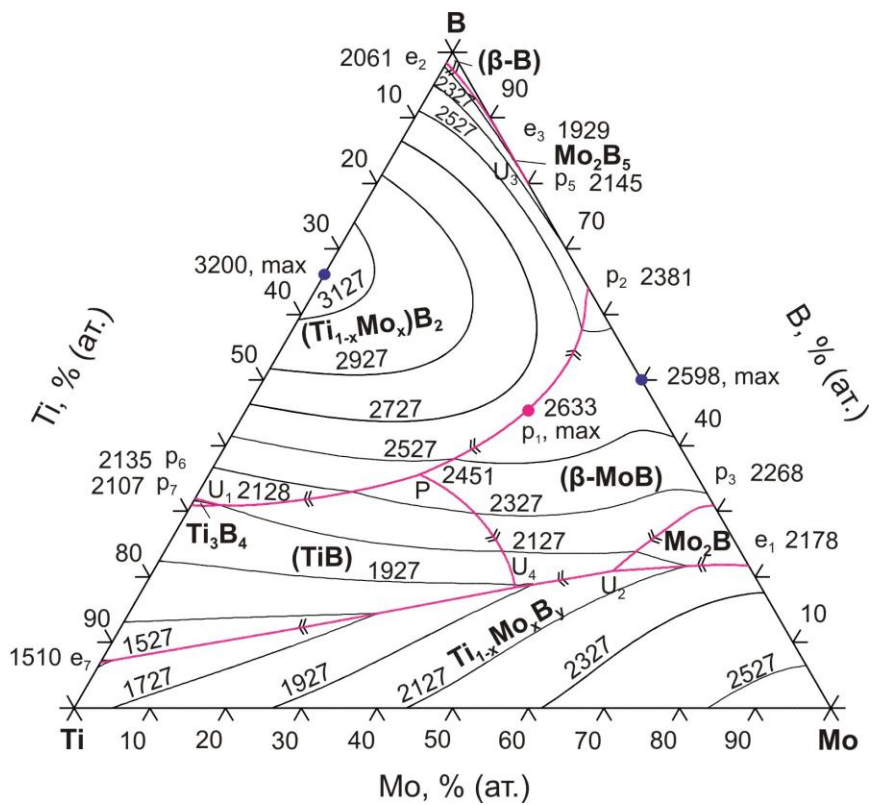


Рис. 6. Проекція поверхні ліквідуса системи В– Мо– Тi, розрахована за нашим

термодинамічним описом. Температури наведено в °С

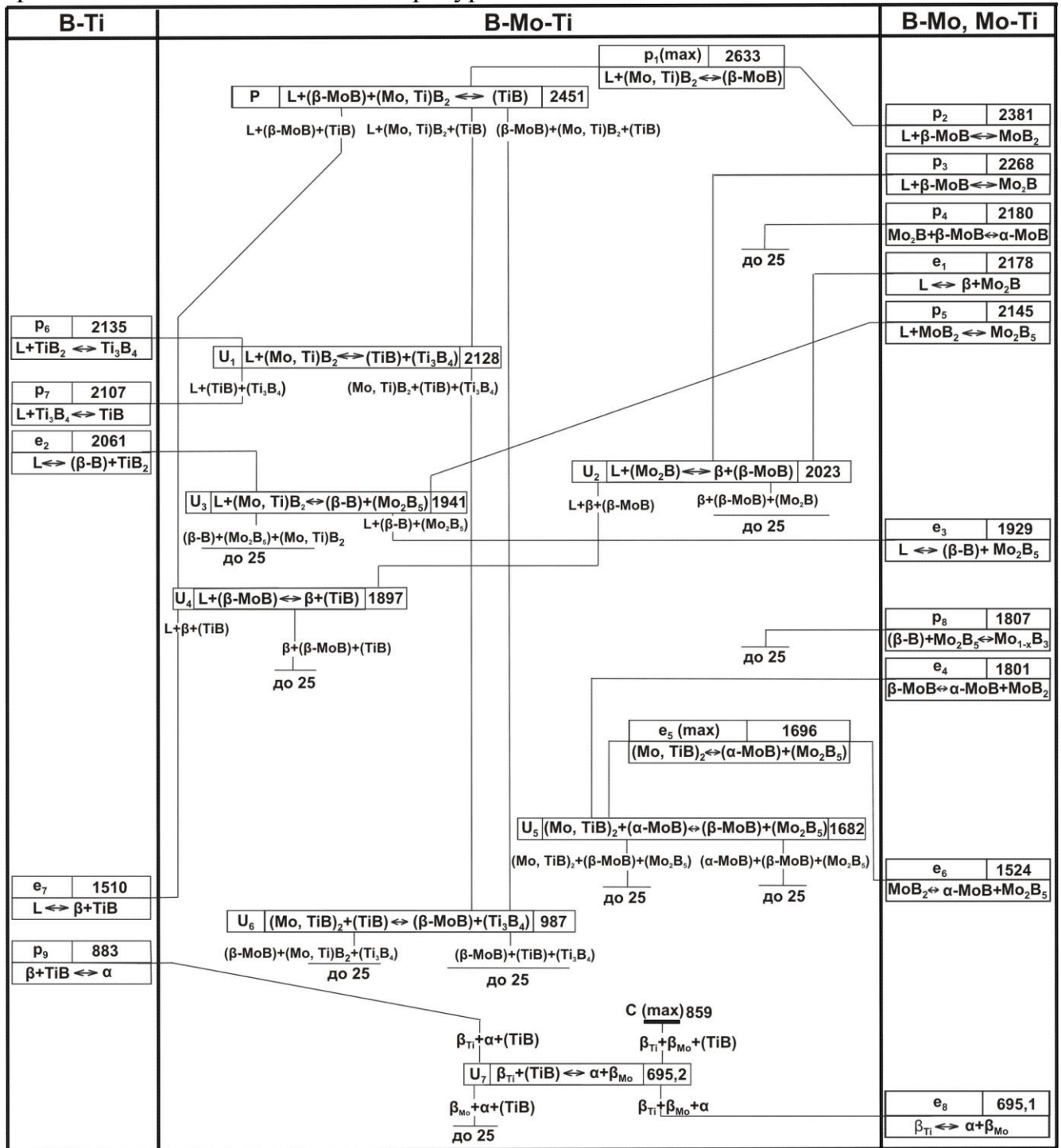


Рис. 7. Повна реакційна схема при кристалізації сплавів системи В– Мо– Ті, отримана за нашим термодинамічним описом. Температури наведено в °С

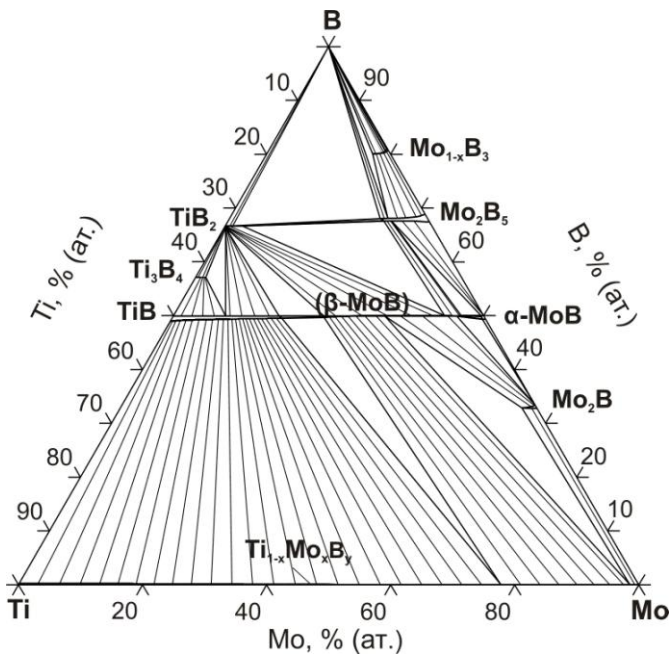


Рис. 8. Ізотермічний переріз системи В–Мо–Ті при 1400 °С, розрахований за нашим термодинамічним описом. Температури подано в °С

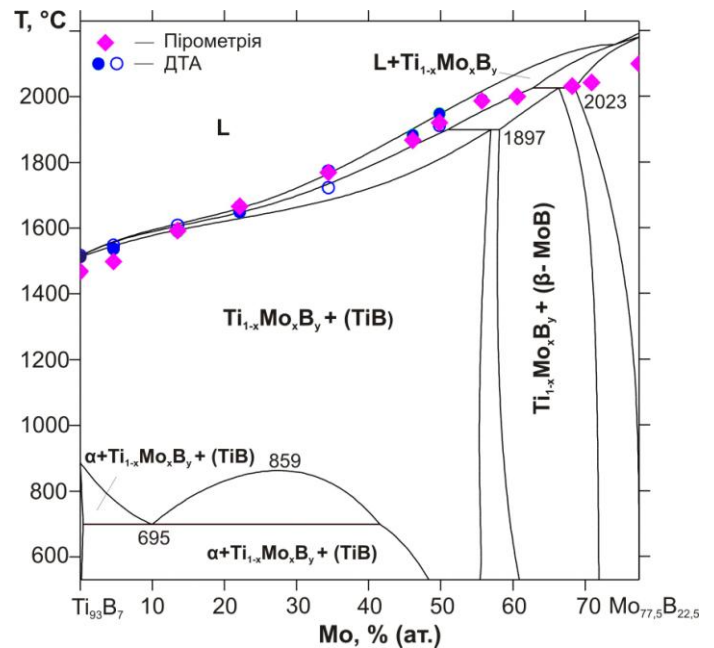


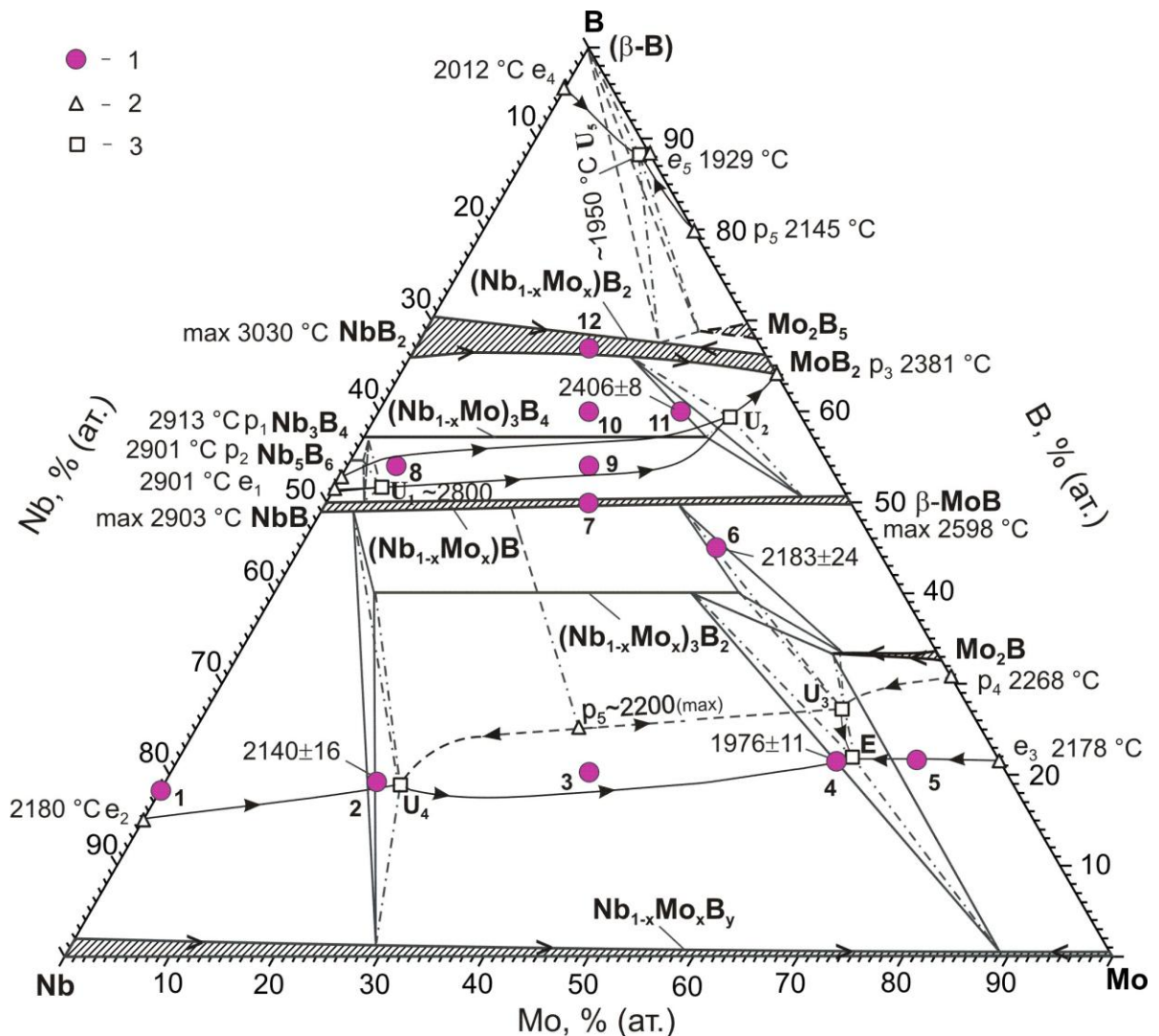
Рис. 9. Політермічний переріз $Ti_{93}B_7-Mo_{77.5}V_{22.5}$, розрахований за нашим термодинамічним описом. Точками показано власні експериментальні дані

У п'ятому розділі наведено результати дослідження фазових рівноваг у потрійній системі В–Мо–Nb. Досліджено сплави 12 складів. На основі отриманих експериментальних даних побудовані проекції поверхонь солідуса, ліквідуса, діаграма плавкості (рис. 10) та схема реакцій за Шайлем при кристалізації сплавів.

Потрійні сполуки в системі не знайдено. Найбільш важливі характеристики системи: існування в ній квазібінарного перерізу NbV–MoV, за яким її можна триангулювати на 2 підсистеми – Nb–NbV–MoV–Mo та NbV–В–MoV; стабілізація бориду на основі Nb_3V_2 заміщенням ніобію молібденом; висока взаємна розчинність боридів. Ізоструктурні монобориди NbV та β -MoV і дибориди NbV_2 та MoV_2 утворюють неперервні ряди твердих розчинів $(Nb_{1-x}Mo_x)V$ і $(Nb_{1-x}Mo_x)V_2$. Сплави перерізу $Nb_{81.8}V_{18.2}-Mo_{77.9}V_{22.5}$ на поверхні солідуса знаходяться в області рівноваг металічної фази $Nb_{1-x}Mo_xV_y$ ($y \approx 0,01-0,02$) із боридними фазами на основі NbV, Nb_3V_2 та Mo_2V . Борид на основі Nb_3V_2 стабілізується розчиненням в ньому молібденом до високих температур та існує на поверхні солідуса як потрійна фаза в інтервалі складів від $(Nb_{0,84}Mo_{0,16})_3V_2$ до $(Nb_{0,26}Mo_{0,74})_3V_2$. Металічна фаза і борид $(Nb_{1-x}Mo_x)_3V_2$ утворюють високодисперсну евтектику $(Nb_{1-x}Mo_xV_y) + (Nb_{1-x}Mo_x)_3V_2$ (рис. 11), яка спостерігається в концентраційному інтервалі $Nb_{60,6}Mo_{20,2}V_{19,2}-Nb_{15,7}Mo_{62,9}V_{21,4}$. За даними РФА, у сплаві $Nb_{15,7}Mo_{62,9}V_{21,4}$ (№ 4) дві основні фази: $Nb_{1-x}Mo_xV_y$ і $(Nb_{1-x}Mo_x)_3V_2$. Електронно-мікроскопічні дослідження (СЕМ/ЛІРСА) додатково виявили невелику кількість бориду (Mo_2V) на периферії евтектичних колоній (рис. 11 в). Температура початку плавлення цього трифазного сплаву 1976 ± 11 °С найнижча у потрійній системі. Відсутність фази, закристалізованої первинно, приводить до висновку, що він потрапив на криву ліквідуса $L \rightarrow Nb_{1-x}Mo_xV_y + (Nb_{1-x}Mo_x)_3V_2$. Отже, першою у цьому сплаві

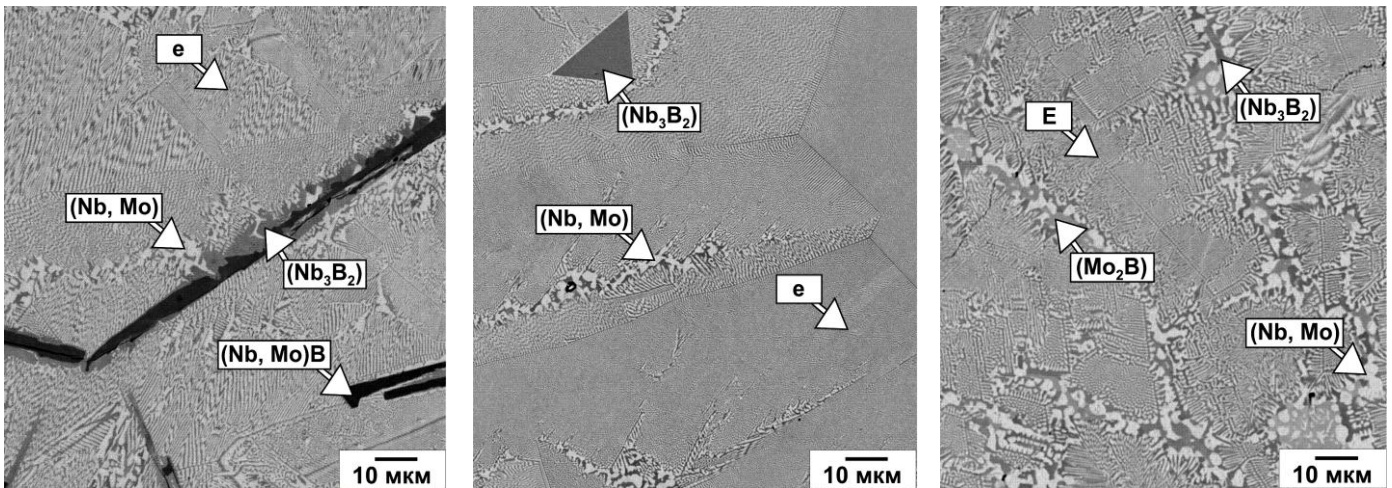
кристалізується моноваріантна двофазна евтектика $Nb_{1-x}Mo_xB_y + (Nb_{1-x}Mo_x)_3B_2$, а за нею інваріантна трифазна $Nb_{1-x}Mo_xB_y + (Nb_{1-x}Mo_x)_3B_2 + (Mo_{1-x}Nb_x)_2B$, склад якої можна оцінити як $Nb_{16,5}Mo_{62,5}B_{21}$.

Вершини конодного трикутника $(Nb_{1-x}Mo_x)B_2 + (Nb_{1-x}Mo_x)_3B_4 + (Nb_{1-x}Mo_x)B$ на поверхні солідуса, за даними ЛРСА, визначено як $Nb_{13}Mo_{22}B_{65} - Nb_{10,5}Mo_{32,5}B_{57} - Nb_{4,5}Mo_{45,5}B_{50}$. Аналіз отриманих температур початку плавлення високоборидних сплавів привів до висновку про існування відповідної інваріантної реакції U-типу $L_u + (Nb_{1-x}Mo_x)_3B_4 \leftrightarrow (Nb_{1-x}Mo_x)B + (Nb_{1-x}Mo_x)B_2$ (U_2). Загалом встановлено існування у системі 6 чотирифазних інваріантних рівноваг, з яких 5 інконгруентного перехідного U-типу та одна конгруентного (E-типу) і одна трифазна інваріантна рівновага (p-типу).



1 – склад досліджених сплавів, 2–3 – склад рідкої фази у три- і чотирифазних інваріантних рівновагах відповідно

Рис. 10. Діаграма плавкості системи В–Мо–Nb



а

б

в

а – $\text{Nb}_{60,6}\text{Mo}_{20,2}\text{B}_{19,2}$; б – $\text{Nb}_{39,9}\text{Mo}_{39,9}\text{B}_{20,2}$; в – $\text{Nb}_{15,7}\text{Mo}_{62,9}\text{B}_{21,4}$; двофазна евтектика е – $(\text{Nb}, \text{Mo}) + (\text{Nb}_3\text{B}_2)$, трифазна евтектика Е – $(\text{Nb}, \text{Mo}) + (\text{Nb}_3\text{B}_2) + (\text{Mo}_2\text{B})$

Рис. 11. Мікроструктура литих сплавів перерізу $\text{Nb}_{81,8}\text{B}_{18,2} - \text{Mo}_{77,5}\text{B}_{22,5}$ у відбитих електронах (СЕМ)

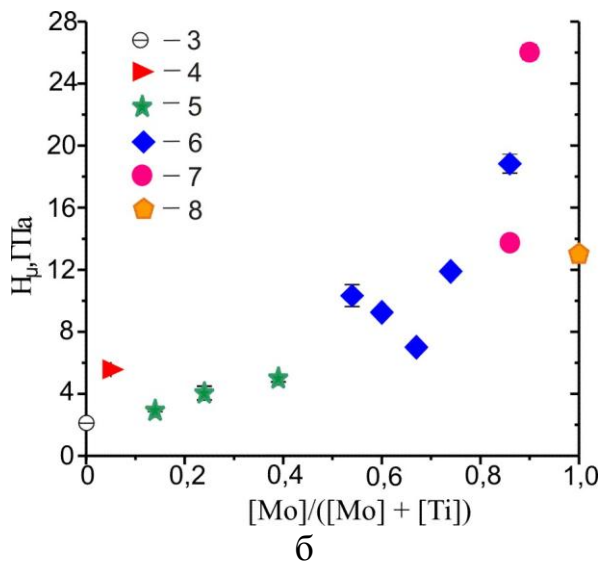
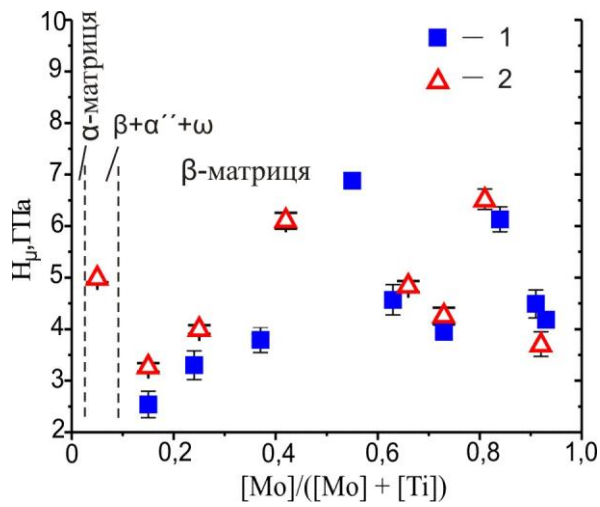
У шостому розділі наведено результати вимірювання мікротвердості структурних складових при кімнатній температурі та “гарячої” твердості в інтервалі температур від кімнатної до 900 °С.

Розпад фази на основі β -титану у концентраційній області $\sim 0,02 < [\text{Mo}]/([\text{Ti}] + [\text{Mo}]) < \sim 0,10$ (вміст металів у % (ат.)) приводить до утворення багатофазної матриці яка, крім фаз α - і β містить мартенситну фазу α'' і, можливо, ω . Це знаходить відображення на концентраційних залежностях мікротвердості металічної матриці і твердості евтектики у вигляді локального максимуму при $[\text{Mo}]/([\text{Ti}] + [\text{Mo}]) = \sim 0,05$ (% (ат.)) (рис. 12а). Максимальне зміцнення β -матриці 6,1–6,9 ГПа спостерігається в області $\sim 0,45 < [\text{Mo}]/([\text{Ti}] + [\text{Mo}]) < \sim 0,80$. Мікротвердість бориду на основі TiB при розчиненні молібдену дещо знижується – від 50,6 до 45,4 ГПа в концентраційній області $0,03 < [\text{Mo}]/([\text{Ti}] + [\text{Mo}]) < 0,26$.

При збільшенні вмісту молібдену в сплавах перерізу $\text{Ti}_{93}\text{B}_7 - \text{Mo}_{77,5}\text{B}_{22,5}$ вміст боридної складової в моноваріантних евтектиках $\text{Ti}_{1-x}\text{Mo}_x\text{B}_y + (\text{TiB})$ і $\text{Ti}_{1-x}\text{Mo}_x\text{B}_y + (\beta\text{-MoB})$ безперервно зростає (рис. 12 б), при переході від $(\text{Ti}) + (\text{TiB})$ до евтектики $(\text{Mo}) + (\text{Mo}_2\text{B})$ – стрибкоподібно. Відповідно до цього зростає і твердість евтектичних сплавів.

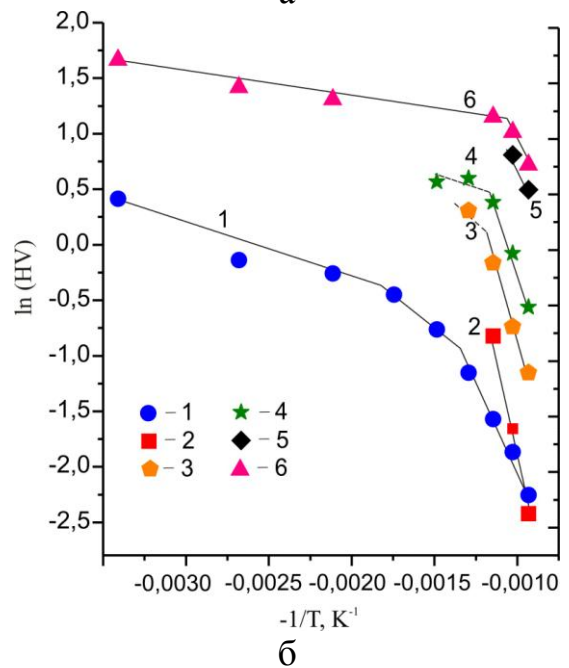
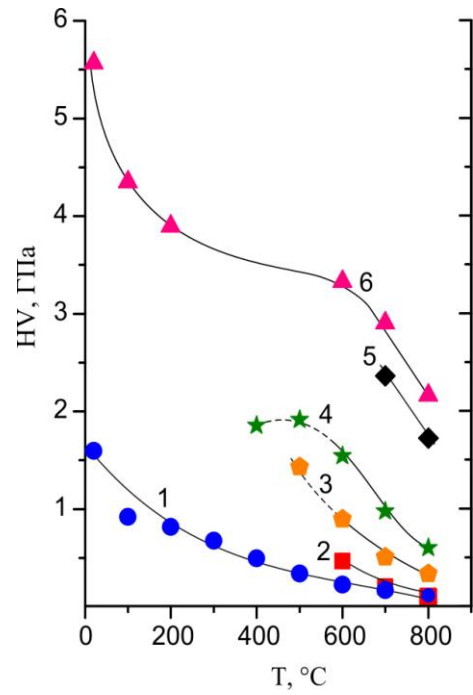
Температура початку різкого знеміцнення визначена за результатами термоактиваційного аналізу – дані по “гарячій” твердості (HV) представлені в координатах $\ln(\text{HV}) - (-1/T)$ (рис. 13б). Ця характеристика залишається практично незмінною в області складів із багатофазною металічною матрицею і зростає приблизно на 200 °С в області із β -матрицею (до ~ 680 °С).

У металоборидній області системи B–Mo–Nb реалізуються високодисперсні ектектики $\text{Nb}_{1-x}\text{Mo}_x\text{B}_y + (\text{Nb}_{1-x}\text{Mo}_x)_3\text{B}_2$, $\text{Nb}_{1-x}\text{Mo}_x\text{B}_y + (\text{Nb}_{1-x}\text{Mo}_x)_3\text{B}_2 + (\text{Mo}_2\text{B})$ і $(\text{Mo}) + (\text{Mo}_2\text{B})$ з високим вмістом зміцнюючих боридних фаз, зростаючим при збагаченні молібдену. Їх мікротвердість висока і складає, відповідно: 10–12; 15,6 і 16,9 ГПа.



а) – матриця литих (1) та відпалених (2) сплавів; б) – евтектична складова литих сплавів: $(\alpha\text{-Ti}) + (\text{TiB})$ (3); $\beta + \alpha'' + \omega + (\text{TiB})$ (4); $\beta + (\text{TiB})$ (5); $\beta + (\beta\text{-MoB})$ (6); $\beta + (\text{Mo}_2\text{B})$ (7); $(\text{Mo}) + (\text{Mo}_2\text{B})$ (8); β – ОЦК металічна фаза $\text{Ti}_{1-x}\text{Mo}_x\text{V}_y$

Рис. 12. Мікротвердість матриці та евтектики в литих та відпалених сплавах перерізу $\text{Ti}_{93}\text{V}_7 - \text{Mo}_{77,5}\text{V}_{22,5}$



Ti_{93}V_7 (1); $\text{Ti}_{87,5}\text{Mo}_{4,6}\text{V}_{7,9}$ (2); $\text{Ti}_{76,8}\text{Mo}_{13,5}\text{V}_{9,7}$ (3); $\text{Ti}_{66,5}\text{Mo}_{22,1}\text{V}_{11,4}$ (4); $\text{Ti}_{51,7}\text{Mo}_{34,4}\text{V}_{13,9}$ (5); $\text{Ti}_{37,7}\text{Mo}_{46,1}\text{V}_{16,2}$ (6)

Рис. 13. Температурна залежність твердості литих евтектичних сплавів перерізу $\text{Ti}_{93}\text{V}_7 - \text{Mo}_{77,5}\text{V}_{22,5}$ (склад у % (ат.)) в координатах $\text{HV}-\text{T}$ (а) та $\ln(\text{HV}) - (-1/\text{T})$ (б)

Вища мікротвердість евтектик, твердість та прогнозована висока жароміцність багатих на молібден евтектичних металоборидних сплавів обох систем, у яких

більший вміст боридних фаз, ніж при малому вмісті молібдену, свідчать про їх більшу перспективність для отримання зносостійких покриттів, де суттєва пластичність не є обов'язковою. У той же час, бідні на молібден сплави містять більше пластичної металічної матричної фази, тому їх можна рекомендувати для розробки металоматричних композитів.

У сьомому розділі обговорюються будова діаграм стану потрійних систем В–Мо–М, де М – d-метали IV і V груп Періодичної системи. Із аналізу власних та літературних даних про фазові рівноваги у цих потрійних системах впливає, що важливою рисою є відсутність тернарних сполук у системах В–Мо–М, де М – титан або d-метали V-ї групи (на відміну від систем із цирконієм та гафнієм, де утворюються тернарні бориди складу Zr_9Mo_4V та Hf_9Mo_4V). Друга особливість – утворення неперервних рядів твердих розчинів між ізоструктурними боридами та протяжні області гомогенності фаз на основі TiB та боридів d-металів V-ої групи.

За нашими і літературними даними існують неперервні ряди диборидних фаз у системах В–Мо–М із титаном, цирконієм, ніобієм і танталом. Тому, зважаючи на відповідні різниці атомних радіусів і періодів кристалічних ґраток, неперервну розчинність диборидів слід прогнозувати у недосліджених при високих температурах системах В–Мо–Hf і В–Мо–V. Аналогічним чином варто прогнозувати утворення моноборидів $(V_{1-x}Mo_x)V$ і $(Ta_{1-x}Mo_x)V$. У системах В–Мо–М із d-металами V-ої групи встановлено велику протяжність боридних фаз M_3B_2 і M_3B_4 . Протяжні області твердих розчинів на основі боридів зумовлені невеликою різницею атомних радіусів між титаном або d-металами V-ої групи і молібденом, що корелює із малою різницею параметрів кристалічних ґраток ізоструктурних моноборидів та диборидів. За аналогією із стабілізацією Nb_3B_2 до солідусних температур розчиненням молібдену, таку ж особливість слід чекати у системі В–Мо–Та.

ВИСНОВКИ

1. Вперше на основі отриманих експериментальних даних для сплавів в областях температур плавлення/кристалізації в усьому концентраційному інтервалі побудовано діаграми стану систем В–Мо–Ti і В–Мо–Nb у вигляді проєкцій поверхонь солідуса, ліквідуса, діаграм плавкості та схем реакцій при кристалізації. В обох досліджених системах потрійні сполуки не утворюються. Система В–Мо–Nb триангулюється сингулярно по перерізу NbB–MoB, а система В–Мо–Ti може триангулюватися частково по перерізу TiB–MoB нижче поверхні солідуса.

2. Вперше термодинамічним моделюванням методом CALPHAD отримано термодинамічний опис системи В–Мо–Ti та уточнено термодинамічний опис системи В–Мо, які добре відтворюють наявні експериментальні дані. Отримано уточнену версію діаграми стану подвійної системи В–Мо та вперше розраховані елементи діаграми стану системи В–Мо–Ti (поверхні солідуса та ліквідуса, ізотермічні та політермічні перерізи) у повному інтервалі концентрацій та широкому діапазоні температур.

3. Встановлено, що між ізоструктурними диборидами в системах В–Мо–Ti та В–Мо–Nb та моноборидами в системі В–Мо–Nb утворюються неперервні ряди твердих розчинів $(Ti_{1-x}Mo_x)_2B_2$, $(Nb_{1-x}Mo_x)_2B_2$ та $(Nb_{1-x}Mo_x)V$. Знайдено, що тверді розчини на основі боридів Nb_3B_2 , TiB, β -MoB, Nb_3B_4 мають велику протяжність

областей гомогенності, а на основі інших – Ti_3B_4 , Nb_5B_6 , Nb_2B_3 , Mo_2B , $\alpha-MoB$, Mo_2B_5 та $Mo_{1-x}B_3$ – малу.

4. Визначено, що при збільшенні вмісту молібдену в евтектичних металоборидних сплавах систем В–Мо–Ті та В–Мо–Nb збільшується їх твердість і зростає температура початку різкого зменшення приблизно на 200 °С, тобто суттєво підвищується їх жароміцність. Завдяки високій мікротвердості та твердості в інтервалі температур досліджені сплави систем можна рекомендувати для розробки на їх основі нових жароміцних матеріалів і покриттів.

5. За результатами аналізу закономірностей будови діаграм стану систем В–Мо–М, де М – d-метал IV-ої та V-ої груп Періодичної системи елементів, прогнозується утворення неперервних рядів твердих розчинів між диборидами у недостатньо досліджених системах В–Мо–Hf та В–Мо–V і моноборидами у системах із ванадієм та танталом.

ПЕРЕЛІК РОБІТ, ОПУБЛІКОВАНИХ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

Статті

1. **Потажевська О. А.** Структура сплавів системи Nb–Mo–B в області Nb–NbB–MoB–Mo / **О. А. Потажевська**, А. А. Бондар, Л. А. Дума, О. І. Довбенко, В. Б. Соколов, Т. Я. Великанова // Современные проблемы физического материаловедения : сб. науч. тр. / отв. ред. В. В. Скороход и др. ; Ин-т пробл. материаловедения им. И. Н. Францевича НАН Украины. – 2012. – Вып. 21. – С. 34–42. (*Особистий внесок здобувача: виплавка і термообробка сплавів; підготовка зразків для рентгенівського фазового аналізу і шліфів; встановлення фазового складу методом повнопрофільного аналізу; обробка результатів дослідження; участь в обговоренні результатів та підготовка статті до друку*).

2. **Потажевська О. А.** Фазові рівноваги в області плавлення/кристалізації сплавів системи В–Мо–Ті / **О. А. Потажевська**, А. А. Бондар, Л. А. Дума, В. М. Петюх, В. Б. Соколов, Т. Я. Великанова // Порошковая металлургия. – 2014. – № 3–4. – С. 135–150. (*Особистий внесок здобувача: виплавка і термообробка сплавів; підготовка зразків для рентгенівського фазового аналізу і шліфів; встановлення фазового складу методом повнопрофільного аналізу; обробка результатів дослідження; участь в обговоренні результатів та підготовка статті до друку*).

3. **Potazhevskia O. A.** Structure of Nb–Mo–B alloys in the Nb–NbB–MoB–Mo region and phase equilibria at melting-solidification temperatures / **O. A. Potazhevskia**, А. А. Bondar, L. A. Duma, V. B. Sobolev, T. Ya. Velikanova // Powder Metallurgy and Metal Ceramics. – 2016 (march). – Vol. 54, No. 11–12. – P. 712–724. (*Особистий внесок здобувача: виплавка і термообробка сплавів; підготовка зразків для рентгенівського фазового аналізу і шліфів; встановлення фазового складу методом повнопрофільного аналізу; обробка результатів дослідження; участь в обговоренні результатів та підготовка статті до друку*).

4. Witusiewicz V. T. Thermodynamic modelling of the ternary В–Мо–Ті system with refined В–Мо description / V. T. Witusiewicz, А. А. Bondar, U. Hecht, **O. A. Potazhevskia**, T. Ya. Velikanova // Journal of Alloys and Compounds. – 2016. – Vol. 655. – P. 336–352. (*Особистий внесок здобувача: пошук літератури, співставлення*

термодинамічних розрахунків із експериментальними даними та прийняття рішення щодо необхідності і напрямів усунення неузгодженостей та протиріч; участь у обговоренні результатів та підготовці статті до друку).

5. **Potazhevskaya O. A.** Structure of B– Mo– Nb alloys and phase equilibria in the range of melting-solidification / **O. A. Potazhevskaya**, A. A. Bondar, L. A. Duma, V. B. Sobolev, T. Ya. Velikanova // Journal of Phase Equilibria and Diffusion. – 2016. – Vol. 37, No. 2. – P. 212– 221. (*Особистий внесок здобувача: виплавка і термообробка сплавів; підготовка зразків для рентгенівського фазового аналізу і шліфів; встановлення фазового складу методом повнопрофільного аналізу; обробка результатів; участь в обговоренні результатів та підготовка статті до друку).*

6. **Потажевська О. А.** Структура та властивості металоборидних евтектичних сплавів систем Ti–Mo–B та Nb–Mo–B / **О. А. Потажевська**, А. А. Бондар, О. О. Білоус, Н. І. Циганенко, С. Ю. Артюх // Современные проблемы физического материаловедения : сб. науч. тр. / отв. ред. В. В. Скороход и др. ; Ин-т пробл. материаловедения им. И. Н. Францевича НАН Украины. – Киев, 2015. – Вып. 24. – С. 38–49. (*Особистий внесок здобувача: підготовка шліфів; вимірювання мікротвердості; обробка результатів; участь в обговоренні результатів та підготовка статті до друку).*

Тези доповідей

7. **Потажевська О. А.** Аналітичний опис ліній фазових рівноваг в системі Ti–Mo / **О. А. Потажевська**, В. М. Наумчук, А. А. Бондар, В. І. Гриців // Житомирські хімічні читання : друга регіональна наук.-практ. конф., 21 квіт. 2010 р. : тези доп. – Житомир, 2010. – С. 20–24.

8. **Потажевська О. А.** Фазові рівноваги в системі Ti– Mo– B при субсолідусних температурах / **О. А. Потажевська**, А. А. Бондар, Л. А. Дума, В. М. Петюх // HighMatTech : 3-я междунар. конф., 3– 7 окт. 2011 г. : тезисы докл. – К., 2011. – С. 114.

9. **Потажевська О. А.** Фазові рівноваги в системі B– Mo– Ti в області плавлення сплавів із вмістом бору до 50 ат. %. / **О. А. Потажевська**, А. А. Бондар, Л. А. Дума, В. М. Петюх, В. Б. Соколов, Т. Я. Великанова // Материаловедение тугоплавких соединений : III-я междунар. самсоновская конф., 23– 25 май 2012 г. : тезисы докл. – К., 2012. – С. 95.

10. **Potazhevskaya O. A.** Phase equilibria in the B– Mo– Nb system in the melting range of alloys with boron content up to 50 at.% / **O. A. Potazhevskaya**, A. A. Bondar, L. A. Duma, V. B. Sobolev, T. Ya. Velikanova // XII International conference on crystal chemistry of intermetallic compounds : international conf., 22– 26 sept. 2013 : abstr. – Lviv, 2013. – P. 58.

11. **Потажевська О. А.** Фазові рівноваги в системі Nb– Mo– B в області плавлення сплавів із вмістом бору до 50 ат. % / **О. А. Потажевська**, А. А. Бондар, Л. А. Дума, О. І. Довбенко, В. Б. Соколов // Перспективные технологии, материалы и оборудование в литейном производстве : IV междунар. науч.-техн. конф., 30 сент.– 4 окт. 2013 г. : тезисы докл. – Краматорск, 2013. – С. 185–186.

12. **Потажевська О. А.** Структура та властивості метал-боридних сплавів перерізу $Ti_{93}B_7-Mo_{77,5}B_{22,5}$ в системі B–Mo–Ti / **О. А. Потажевська**, А. А. Бондар, Л. А. Дума, В. Б. Соколов // Перспективные технологии, материалы и оборудование в

литейном производстве : V междун. науч.-техн. конф., 21–25 сент. 2015 г. : тезисы докл. – Краматорск, 2015. – С. 134–135.

АНОТАЦІЯ

Потажевська О. А. Діаграми стану та властивості сплавів систем В–Мо–Ті та В–Мо–Nb. – Рукопис.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата хімічних наук за спеціальністю 02.00.04 – фізична хімія. – Інститут проблем матеріалознавства ім. І. М. Францевича НАН України, Київ, 2016.

Дисертація присвячена дослідженню фазових рівноваг у потрійних системах В–Мо–Ті і В–Мо–Nb. Комплексом методів фізико-хімічного аналізу експериментально досліджені литі та відпалені сплави систем В–Мо–Ті і В–Мо–Nb. На основі отриманих експериментальних та критично проаналізованих літературних даних побудовані діаграми стану вказаних систем при температурах плавлення-кристалізації в повному концентраційному інтервалі у вигляді проєкцій поверхонь солідуса, ліквідуса, діаграми плавкості та схеми реакцій при кристалізації. У результаті проведеного методом CALPHAD термодинамічного моделювання розраховано вперше діаграму стану потрійної В–Мо–Ті та отримано нову версію діаграми стану подвійної системи В–Мо. Завдяки високій мікротвердості при кімнатній температурі та твердості в інтервалі температур сплави досліджених систем можна рекомендувати для розробки на їх основі нових жароміцних матеріалів і покриттів. Зроблено прогноз щодо утворення неперервних рядів твердих розчинів між диборидами у недостатньо досліджених системах В–Мо–Hf та В–Мо–V і моноборидами у системах із ванадієм та танталом.

Ключові слова: молібден, титан, ніобій, борид, діаграма стану, солідус, ліквідус, евтектика, матриця, твердість.

АННОТАЦИЯ

Потажевская О. А. – Диаграммы состояния и свойства сплавов систем В–Мо–Ті и В–Мо–Nb. – Рукопись.

Диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия. – Институт проблем материаловедения им. И. Н. Францевича НАН Украины, Киев, 2016.

В диссертационной работе комплексом методов физико-химического анализа (рентгеновский фазовый анализ, сканирующая электронная микроскопия с локальным рентгеноструктурным анализом, пирометрическое измерение температур начала плавления методом Пирани–Альтертума, дифференциальный термический анализ) экспериментально исследованы литые и отожженные при субсолидусных температурах сплавы систем В–Мо–Ті и В–Мо–Nb. На основании экспериментально полученных и критически проанализированных литературных данных построены диаграммы состояния указанных систем при температурах плавления/кристаллизации в полном концентрационном интервале в виде проєкций поверхностей солидуса и ликвидуса, диаграммы плавкости и схемы реакций при кристаллизации сплавов. Тройные соединения в исследованных системах не найдены. Система В–Мо–Nb полностью триангулируется разрезом NbB–MoB, а система В–Мо–Ті триангулируется разрезом TiB–MoB ниже температур солидуса.

Установлено, что между изоструктурными диборидами в системах В–Мо–Ті и В–Мо–Nb и моноборидами в системе В–Мо–Nb существуют непрерывные ряды твердых растворов. Проведено термодинамическое моделирование систем В–Мо–Ті и В–Мо, в результате которого впервые получено термодинамическое описание системы В–Мо–Ті и рассчитаны проекции поверхностей солидуса и ликвидуса, полная реакционная схема в интервале температур от комнатной до области существования жидкой фазы, изотермические сечения при 1700, 1400 °С и комнатной температуре, а также ряд политермических сечений. В целом полученное термодинамическое описание хорошо отображает имеющиеся экспериментальные данные. Исследованы физико-механические характеристики металл-боридных эвтектических сплавов обеих систем: микротвердость при комнатной температуре и твердость в интервале температур от комнатной до 900 °С. Установлено, что температура начала резкого разупрочнения сплавов системы Ті–Мо–В остается практически неизменной в области составов с многофазной матрицей и увеличивается приблизительно на 200 °С в области с β -матрицей. В сплавах системы Nb–Мо–В при увеличении содержания молибдена микротвердость эвтектики возрастает от 9,4–12,6 ГПа для $\beta + (\text{Nb}_{1-x}\text{Mo}_x)_3\text{B}_2$ до 15,6 ГПа для $\beta + (\text{Nb}_{1-x}\text{Mo}_x)_3\text{B}_2 + (\text{Mo}_2\text{B})$ и до 16,9 ГПа для $\beta + (\text{Mo}_2\text{B})$. Полученный высокий уровень свойств позволяет рекомендовать исследованные эвтектические сплавы для разработки на их основе новых жаропрочных материалов и покрытий. Исходя из анализа диаграмм состояния систем В–Мо–М, где М – d-метал IV и V групп Периодической системы, спрогнозировано образование непрерывных рядов твердых растворов (Hf, Mo)B₂, (V, Mo)B₂, (V, Mo)B и (Ta, Mo)B.

Ключевые слова: молибден, титан, ниобий, борид, диаграмма состояния, солидус, ликвидус, эвтектика, матрица, твердость.

SUMMARY

Potazhevska O. A. – The phase diagram and properties of alloys of В–Мо–Ті and В–Мо–Nb systems. – Manuscript.

The Doctor of Philosophy (PhD) thesis by speciality 02.00.04 – physical chemistry. – Frantsevich Institute for Problems of Materials Sciences, NAS of Ukraine, Kyiv, 2016.

The thesis is devoted to investigation of phase equilibria in the ternary systems В–Мо–Ті and В–Мо–Nb. Ternary alloys, both as-cast and annealed at subsolidus temperatures, were studied by a number of techniques. Basing on the experimental data and assessed literature information, phase diagrams at temperatures of melting-solidification were constructed in full concentration ranges as solidus and liquidus surface projections, phase diagram at melting (solidification) and reaction scheme. As a result of thermodynamic modeling by CALPHAD approach, a new version of В–Мо binary phase diagram and ternary В–Мо–Ті one were calculated. The alloys of investigated systems in the metal-boride ranges have high ambient-temperature microhardness and hardness at elevated temperature and are promising for applications as high-temperature materials and heat-resistant coatings. Existence of continuous solid solutions of diborides was predicted in uninvestigated systems В–Мо–Hf and В–Мо–V, continuous solid solutions of monoborides were proposed to form in systems with V and Ta.

Keywords: molybdenum, titanium, niobium, boride, phase diagram, solidus,

liquidus, eutectic, matrix, hardness.

Підписано до друку