

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

Кваліфікаційна наукова праця  
на правах рукопису

**УТКІН СЕРГІЙ ВІКТОРОВИЧ**

УДК 541.1:669.017.1: []

ДИСЕРТАЦІЯ  
**ДІАГРАМИ СТАНУ ТА ВЛАСТИВОСТІ СПЛАВІВ  
СИСТЕМ МОЛІБДЕН–ЗАЛІЗО–БОР  
ТА МОЛІБДЕН–НІКЕЛЬ–БОР**

Спеціальність 02.00.04 — «фізична хімія»

Подається на здобуття наукового ступеня кандидата хімічних наук

Дисертація містить результати власних досліджень. Використання ідей, результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело

\_\_\_\_\_ С. В. Уткін  
(підпис, ініціали та прізвище здобувача)

Науковий керівник: **БОНДАР АНАТОЛІЙ АДОЛЬФОВИЧ**, доктор хімічних наук, старший науковий співробітник

Київ — 2021

## АНОТАЦІЯ

**Уткін С. В. «Діаграми стану та властивості сплавів систем молібден–залізо–бор і молібден–нікель–бор». — Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.**

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, 2021.

В останні десятиліття у світі підвищується інтерес до створення сплавів із твердою фазою на основі тернарних боридів  $\text{Mo}_2\text{NiB}_2$  і  $\text{Mo}_2\text{FeB}_2$ . Застосування боридовмісних матеріалів було донедавна обмежене, оскільки морфологія і фізико-хімічні властивості боридів потребували застосування інших підходів, порівняно із карбидовмісними. Зокрема, отримання зміцнених складними боридами твердих сплавів і покриттів часто проводять не з готових фаз-компонентів, а шляхом реакційного спікання у твердо-рідкому стані. Схильність до аморфізації сплавів заліза і кобальту з бором обумовлює пошук нових матеріалів зі специфічними властивостями, зокрема, магнітно-м'яких. Науково обґрунтована розробка нових матеріалів потребує надійної інформації про фазові рівноваги та властивості сплавів потрійних і багатокомпонентних систем, утворених металами групи заліза з молібденом та бором.

У даній дисертаційній роботі досліджено фазові рівноваги та фазові перетворення у трикомпонентних системах  $\text{Mo-Ni-B}$  і  $\text{Mo-Fe-B}$ , а також у подвійній обмежуючій системі  $\text{Fe-B}$ . Сплави масою 8–30 г готували шляхом електродугової плавки в середовищі аргону. Використовували залізо карбонільне особливо чисте, нікель електролітичний марки «Н-1» у пластинах, молібден високої чистоти 99,97% (мас.) у прутках, бор аморфний чорний, а

також молібден і нікель у вигляді порошків. Сплави готували з переплавлених чистих металів і метал-боридних та інтерметалідних лігатур, приготовлених у тих же умовах. Вміст домішки вуглецю у лігатурах і металічних компонентах був у межах 0,01-0,04 % (мас.), кисню — 0,04-0,09 % (мас.), азоту і водню — не перевищував порогу чутливості 0,001 % (мас.). Зразки сплавів вивчено в литому стані та після відпалу при субсолідусних температурах, тобто на 30–50 °С нижче від температури початку плавлення. Відпали проводили в печах опору СШВЛ 0,6.2/16 та 0,6.2/25.

Для дослідження фазових перетворень у сплавах і їх структури застосовано комплекс експериментальних методів фізико-хімічного аналізу: рентгенівський фазовий аналіз (РФА); високотемпературний диференційний термічний аналіз (ДТА); пірометричне вимірювання температури початку плавлення за методом Пірані-Альтертума; високочутлива диференційна скануюча калориметрія (ДСК); скануюча електронна мікроскопія (СЕМ) з локальним рентгеноспектральним аналізом (ЛРСА) і зворотна дифракція електронів (EBSD); вимірювання мікротвердості при кімнатній температурі і міцності на стиск в інтервалі температур від кімнатної до 700 °С. Для розрахунку діаграм стану використано термодинамічне моделювання в рамках підходу CALPHAD і оптимізацію термодинамічних параметрів за допомогою пакету програм "ThermoCalc".

На основі експериментальних даних і критично проаналізованих відомостей з літературних джерел для систем Мо–Ni–В та Мо–Fe–В вперше побудовано проєкції поверхонь солідуса, діаграми плавкості та схеми реакцій при кристалізації сплавів при вмісті бору до ~50 % (ат.). Показано, що тернарні боридні фази  $\tau_1$  —  $\text{Mo}_2\text{NiB}_2$  і  $\text{Mo}_2\text{FeB}_2$ ,  $\tau_2$  —  $\text{Mo}_3\text{Ni}_{10}\text{B}_{11}$  і  $\text{Mo}_x\text{Fe}_{3-x}\text{B}$ , а також  $\text{Mo}_3\text{NiB}_3$  ( $\tau_3$ ), є стабільними на поверхні солідуса і плавляться інконгруентно.

Вперше показано, що  $\tau_1$ -бориди  $\text{Mo}_2\text{NiB}_2$  та  $\text{Mo}_2\text{FeB}_2$  утворюються з розплаву за квазібінарною перитектичною реакцією  $L_{p2\text{max}} + \alpha\text{-MoB} \leftrightarrow \tau_1$  при температурах не нижче  $1793^\circ\text{C}$  та  $1940^\circ\text{C}$  відповідно, а при подальшому зниженні температури розплаву беруть участь у перехідних чотирифазних (перитектично-евтектичних) інваріантних рівновагах  $U$ -типу (Übergangsreaktion). Вперше надійно виміряно ширину області гомогенності  $\tau_1$ -боридів за вмістом металів, яка при субсолідусних температурах становить для  $\text{Mo}_2\text{NiB}_2$  від 20 до 21,4 % (ат.) Ni, а для фази на основі  $\text{Mo}_2\text{FeB}_2$  — від 13 до 27 % (ат.) Fe.

В системі Mo–Ni–B тернарна сполука  $\text{Mo}_3\text{NiB}_3$  ( $\tau_3$ ) утворюється за перитектичною реакцією  $L_{p1} + \alpha\text{-MoB} + \text{Mo}_2\text{NiB}_2 \leftrightarrow \text{Mo}_3\text{NiB}_3$  при температурі  $\sim 1790^\circ\text{C}$ . В області, багатій на молібден, вперше виявлено перехідне (перитектоїдно-евтектоїдне) перетворення  $U$ -типу в твердому стані  $\text{Mo}_2\text{V} + \text{MoNi} \leftrightarrow (\text{Mo}) + \text{Mo}_2\text{NiB}_2$  при  $1293 \pm 10^\circ\text{C}$  і аномально високу спільну розчинність бору і нікелю у молібдені, яка доходить до 6 та 3,0 % (ат.) відповідно. В області, багатій на нікель, уточнено температури чотирифазних евтектичних рівноваг  $L_{E1} \leftrightarrow \tau_1 + (\text{Ni}) + \text{MoNi}$  при  $1231 \pm 10^\circ\text{C}$ ,  $L_{E2} \leftrightarrow \tau_1 + \text{Ni}_3\text{B} + \text{Ni}_2\text{B}$  при  $1100 \pm 10^\circ\text{C}$  та  $L_{E3} \leftrightarrow \tau_1 + (\text{Ni}) + \text{Ni}_3\text{B}$  при  $1077 \pm 10^\circ\text{C}$  і склад відповідних трифазних евтектик. Встановлено, що евтектичне перетворення  $L \leftrightarrow \text{Mo}_2\text{NiB}_2 + \text{Ni}_3\text{B} + \text{Ni}_2\text{B}$  ( $E_2$ ) не супроводжується утворенням евтектичної структурної складової. У двофазних областях  $(\text{Ni}) + \text{Mo}_2\text{NiB}_2$  та  $\text{Ni}_3\text{B} + \text{Mo}_2\text{NiB}_2$  існують температурні складки з максимумами на поверхні солідуса при температурах  $1260^\circ\text{C}$  і  $1116^\circ\text{C}$ , яким на поверхні ліквідуса відповідають сідловинні точки  $e_{3\text{max}}$  і  $e_{4\text{max}}$  квазібінарних евтектик. Розчинність нікелю в гемібориді  $\text{Mo}_2\text{V}$  доходить до 3 % (ат.), а в монобориді  $\alpha\text{-MoB}$  — до 6 % (ат.) Розчинність молібдену в боридях нікелю порівняно невелика — до 0,4 % (ат.) у тринікельбориді  $\text{Ni}_3\text{B}$  та до 0,1 % (ат.) в гемібориді  $\text{Ni}_2\text{B}$ .

Дослідженням сплаву  $\text{Fe}_{72}\text{B}_{28}$  показано, що його відпал при  $1190^\circ\text{C}$  20 хв проходив у твердо-рідкому стані  $l + \text{Fe}_2\text{B}$ . Це підтверджує ту версію діаграми стану подвійної системи Fe-B, у якій відсутній триферумборид  $\text{Fe}_3\text{B}$ . Він є метастабільною фазою, яка може утворюватися лише при нерівноважній кристалізації. Методом високочутливої ДСК/ДТА визначено температуру поліморфного перетворення  $\alpha\text{-FeB} \leftrightarrow \beta\text{-FeB}$  як  $1211 \pm 3^\circ\text{C}$ , а також температури феромагнітно-парамагнітних перетворень у сплавах системи Fe-B. Встановлено, що вони дорівнюють  $307 \pm 1^\circ\text{C}$  та  $744 \pm 1^\circ\text{C}$  відповідно для боридів  $\alpha\text{-FeB}$  і  $\text{Fe}_2\text{B}$  та  $770 \pm 1^\circ\text{C}$  для насиченої бором фази ( $\alpha\text{-Fe}$ ).

За допомогою методів CALPHAD проведено термодинамічну оцінку даних та вперше розроблено термодинамічний опис системи Fe-B, який враховує вказані фазові переходи 1-го і 2-го роду, розчинність заліза у ромбоєдричній фазі ( $\beta\text{-B}$ ), а також поліморфізм і протяжність області гомогенності монобориду заліза. Для твердих розчинів на основі заліза застосовано модель впровадження, а для рідкої фази — модель заміщення. Проведено уточнення температур інваріантних реакцій у стабільній діаграмі стану системи Fe-B. Шляхом усунення фази  $\text{Fe}_2\text{B}$  із розгляду було розраховано метастабільну діаграму стану, що містить триферумборид  $\text{Fe}_3\text{B}$  та евтектику  $\text{Fe}_3\text{B} + (\gamma\text{-Fe})$ , які утворюються при високій швидкості кристалізації розплаву.

Показано, що тернарна сполука  $\text{Mo}_x\text{F}_{3-x}\text{B}$  ( $\tau_2$ ) на основі триферумбориду стабілізується у потрійній системі Mo-Fe-B шляхом розчинення 1,3-2,0% (ат.) молібдену та існує у вигляді двох модифікацій: тетрагональної примітивної (ТП) зі структурою типу  $\text{Ti}_3\text{P}$  і об'ємноцентрованої тетрагональної (ОЦТ) зі структурою типу  $\text{Ni}_3\text{P}$ . Встановлено, що високотемпературна тернарна ТП-фаза  $\tau_2$  (ТП- $\tau_2$ ) існує на поверхні солідуса при  $\sim 1168^\circ\text{C}$ , утворюючись з розплаву за перитектичною реакцією  $L_{P3} + \text{Fe}_2\text{B} + \gamma\text{-Fe} \leftrightarrow \text{Mo}_x\text{F}_{3-x}\text{B}$  ( $\tau_2$ ), і стабільна при зниженні температури до  $\sim 1050^\circ\text{C}$ . Тернарна ОЦТ-фаза  $\tau_2$  (ОЦТ- $\tau_2$ ) стабільна

від кімнатної температури до 954 °С.

У системі Мо-Fe-V експериментально встановлено існування вздовж сторони Мо-Fe трикутника складів каскаду інваріантних перехідних (перитектично-евтектичних) реакцій *U*-типу за участю розплаву, який починається утворенням твердого розчину на основі низькотемпературної модифікації монобориду молібдену  $\alpha$ -MoV за реакцією  $L_{UI} + \beta\text{-MoV} \leftrightarrow \alpha\text{-MoV} + \text{Mo}_2\text{FeV}_2$  при  $1940 \pm 15$  °С, а завершується кристалізацією трифазної евтектики  $L_{EI} \leftrightarrow (\gamma\text{-Fe}) + \text{Mo}_2\text{FeV}_2 (\tau_1) + \text{Mo}_x\text{F}_{3-x}\text{V} (\tau_2)$  при  $1146 \pm 4$  °С. Знайдено, що при температурах солідуса у потрійній системі Мо-Fe-V існують тернарні фази на основі бінарних сполук  $\alpha$ -MoV та  $\mu$ -(Mo<sub>6</sub>Fe<sub>7</sub>).

На основі отриманих експериментальних результатів і наявних в літературі термодинамічних моделей фаз вперше створено термодинамічний опис трикомпонентної системи Мо-Fe-V у повному інтервалі температур і концентрацій, який включає фазові переходи 1-го і 2-го роду (феромагнітно-парамагнітні перетворення). Вперше побудовано повну схему реакцій за Шайлем, яка складається із 43 чотирифазних інваріантних реакцій 1-го роду, серед яких 33 належать до перехідних (*U*-тип), 3 — до евтектичних (*E*-тип), 2 — до перитектичних (*P*-тип), 4 — до дегенеративних, тобто, вироджених (*D*-тип), та одна двічі дегенеративна рівновага (*D*<sup>2</sup>-тип). Розрахована температура квазібінарної реакції  $L_{p \max} + \alpha\text{-MoV} \leftrightarrow \text{Mo}_2\text{FeV}_2 (\tau_1)$  становить 2060 °С. Крім того, нараховується 8 чотирифазних інваріантних реакцій, що включають феромагнітні перетворення, серед яких присутня багатократно вироджена реакція, що поєднує в собі чотири інваріантні перетворення 2-го роду, які відбуваються при одній і тій же температурі 307 °С (580 К) внаслідок переходу монобориду  $\alpha$ -FeV зі структурою типу CrV із парамагнітного (B33) у феромагнітний (B33<sup>f</sup>) стан. При кімнатній температурі в системі Мо-Fe-V існують 17 трифазних областей. Отримано добре співпадіння результатів

розрахунку за методами CALPHAD і експериментів в області, багатій на молібден, та їх задовільне узгодження в області утворення інтерметалідів і тернарних фаз. Певна невідповідність між визначеними експериментально фазовими рівновагами і результатами термодинамічного моделювання залишилася для області, багатой на залізо.

Виявлено закономірності будови діаграм стану трикомпонентних систем Мо–{Fe, Co, Ni}–В та дано прогноз будови діаграми плавкості системи Мо-Со-В.

Тернарний тугоплавкий борид  $\text{Mo}_2\text{NiB}_2$  ( $\tau_1$ ), являючись домінуючою фазою в системі Мо-Ni-В, характеризується високою мікротвердістю на рівні 18-20 ГПа і значною абразивною стійкістю. Це дозволяє використовувати тверді зміцнюючі фази на його основі при розробці сплавів, зміцнених боридами. Найбільш важливими з точки зору перспектив використання є двофазні доевтектичні сплави зі складом, наближеним до лінії спільної кристалізації тернарного бориду  $\text{Mo}_2\text{NiB}_2$  ( $\tau_1$ ) і металеві фази на основі нікелю (металевої зв'язки), які перспективні як *in-situ* тверді сплави для абразивостійких матеріалів і покриттів, а також інструментальних матеріалів з підвищеною жароміцністю і жаростійкістю. Доволі значна ширина цієї двофазної області за вмістом металів, дозволяє керувати співвідношенням Мо/Ni і проводити легування іншими *d*-металами. Області складів, наближені до трифазних евтектик, мають перспективу для розробки твердих припоїв та заповнюючих матеріалів для з'єднань деталей із жароміцних сплавів.

**Ключові слова:** діаграма стану, ліквідус, солідус, діаграма плавкості, схема реакцій, Мо–Ni–В, Мо–Fe–В, Fe–В,  $\text{Fe}_3\text{B}$ , термодинамічний опис, тернарний борид.

## SUMMARY

**Utkin S. V. "Phase Diagrams and Alloy Properties in Systems Molybdenum– Iron–Boron and Molybdenum–Nickel–Boron". — Qualifying scientific work on rights of manuscript.**

Thesis for the Candidate Degree in Chemical Sciences (Ph.D.) in a speciality 02.00.04 — "physical chemistry". — I. M. Frantsevych Institute for Problems of Materials Science, NAS of Ukraine, Kyiv, 2021.

The growing world interest to the development of hard alloys based on ternary borides  $\text{Mo}_2\text{NiB}_2$  and  $\text{Mo}_2\text{FeB}_2$  is arising more and more in the last decades. The previous limitations of using the boride-containing materials is explained by the requirements of applying the other methods for thereof morphology and physico-chemical properties (in contrast with carbide-containing ones). By the way, in order to obtain the hard alloys and coatings reinforced by complex borides is is mostly used the reaction sintering in the solid-liquid state instead of the finished phases-components. The tendency of iron and cobalt alloys with boron to amorphize leads to the research for new materials with specific properties, in particular, soft magnetics. Scientifically substantiated development of new materials requires reliable information about the phase equilibria and alloy properties in the ternary and multicomponent systems formed by metals of the iron group with molybdenum and boron.

The scope of this thesis is investigation of phase equilibria in the Mo–Ni–B and Mo–Fe–B ternary systems, as well as in the boundary binary system Fe–B. Arc-melted alloys of mass 8–30 g were prepared in the argon medium. As starting materials we used the carbonyl iron of high purity, electrolytic nickel of «N-1» grade in the form of plates, molybdenum of high purity in the form of a rod (99.97 wt. %), and black amorphous boron that contained impurity of 0.02–0.05 wt. % carbon. There



were also used molybdenum and nickel in the form of powders. The alloys were prepared of re-melted pure metal components and metal-boride and intermetallic master alloys made in the same conditions. Impurities of carbon and oxygen in the master-alloys were respectively (in wt.%): 0.01–0.04% C and 0.03–0.09% O; hydrogen and nitrogen contents were less than the sensitivity threshold of 0.001 wt.%. The alloys were studied both in as-cast state and after annealing at subsolidus temperatures, i. e. 30–50 °C lower than the incipient melting temperature. The alloy samples were annealed in resistance furnaces SShVL 0,6.2/16 or 0,6.2/25.

A following set of physicochemical analysis experimental methods was used to study alloy structures and phase transformations: X-ray diffraction (XRD); high-temperature differential thermal analysis (DTA); pyrometric measurements of incipient melting temperatures using the Pirani-Altertum method; high-sensitivity differential scanning calorimetry (DSC); scanning electron microscopy (SEM) with local X-ray spectral analysis (EPMA) and electron back scattering diffraction (EBSD); measurement of microhardness at the room temperature and compressive strength testing in the temperature range from the room temperature to 700 °C. Thermodynamic modeling within the CALPHAD approach and optimization of thermodynamic parameters using the ThermoCalc software package were used to calculate phase diagrams.

Basing on the experimental data obtained and critically analyzed information from literature the solidus surface projections, melting diagrams and reaction schemes for alloys crystallization in the Mo–Ni–B and Mo–Fe–B ternary systems in the range of boron content up to ~50 at. % were constructed for the first time. It is shown that ternary boride phases such as  $\text{Mo}_2\text{NiB}_2$  and  $\text{Mo}_2\text{FeB}_2$  ( $\tau_1$ ),  $\text{Mo}_3\text{Ni}_{10}\text{B}_{11}$  and  $\text{Mo}_x\text{Fe}_{3-x}\text{B}$  ( $\tau_2$ ), as well as  $\text{Mo}_3\text{NiB}_3$  ( $\tau_3$ ), are stable in the solidus surface and melt incongruently.

It was firstly shown that  $\tau_1$  ternary phases  $\text{Mo}_2\text{NiB}_2$  and  $\text{Mo}_2\text{FeB}_2$  are formed *via* the quasibinary peritectical reaction  $L_{p2\text{max}} + \alpha\text{-MoB} \leftrightarrow \tau_1$  at temperature not lower than 1793 °C and 1900 °C respectively and are involved in the transitory (peritectic-

eutectical) *U*-type phase transformations (Übergangsreaktion) at lower temperatures. The homogeneity ranges at subsolidus temperatures were measured thoroughly on metal contents for the first time, which are equal from 20 to 21.4 at. % Ni for Mo<sub>2</sub>NiB<sub>2</sub> and from 13 to 27 at. % Fe for Mo<sub>2</sub>FeB<sub>2</sub>.

The ternary compound Mo<sub>3</sub>NiB<sub>3</sub> ( $\tau_3$ ) in the Mo-Ni-B system is formed *via* the peritectical reaction  $L_{P1} + \alpha\text{-MoB} + \text{Mo}_2\text{NiB}_2 \leftrightarrow \text{Mo}_3\text{NiB}_3$  at the temperature of  $\sim 1790$  °C. In the molybdenum-rich region, a transitory *U*-type (peritecto-eutectoid) phase transformation  $\text{Mo}_2\text{B} + \text{MoNi} \leftrightarrow (\text{Mo}) + \text{Mo}_2\text{NiB}_2$  occurring at  $1293 \pm 10$  °C was detected for the first time in the solid state. The joint solubility of boron and nickel in the (Mo) phase is reached to abnormally great values as 6 and 3,0 at. % respectively. In the Ni-rich region, the temperatures of four-phase eutectic invariant equilibria  $L_{E1} \leftrightarrow \tau_1 + (\text{Ni}) + \text{MoNi}$  at  $1231 \pm 10$  °C,  $L_{E2} \leftrightarrow \tau_1 + \text{Ni}_3\text{B} + \text{Ni}_2\text{B}$  at  $1100 \pm 10$  °C and  $L_{E3} \leftrightarrow \tau_1 + (\text{Ni}) + \text{Ni}_3\text{B}$  at  $1077 \pm 10$  °C as well as the compositions of corresponding three-phase eutectics were measured. It was established that the eutectic invariant reaction  $L \leftrightarrow \text{Mo}_2\text{NiB}_2 + \text{Ni}_3\text{B} + \text{Ni}_2\text{B}$  ( $E_2$ ) is not accompanied by the formation of an eutectic structural component. There exist temperature folds in the two-phase regions (Ni) + Mo<sub>2</sub>NiB<sub>2</sub> and Ni<sub>3</sub>B + Mo<sub>2</sub>NiB<sub>2</sub> with maxima in the solidus surface at temperatures of 1260 °C and 1116 °C respectively, which correspond to the saddle points  $e_{3 \max}$  and  $e_{4 \max}$  and the quasi-binary eutectics in the liquidus surface. The solubility of nickel in Mo<sub>2</sub>B hemiboride reaches 3 at. %, and up to 6 at. % in  $\alpha$ -MoB monoboride. The solubility of molybdenum in nickel binary borides is relatively small, up to 0.4 at. % (at.) in Ni<sub>3</sub>B trinickelboride and 0.1 at. % (at.) in Ni<sub>2</sub>B hemiboride.

Study of the Fe<sub>72</sub>B<sub>28</sub> alloy showed that during annealing at 1190 °C for 20 min it was in the solid-liquid field  $l + \text{Fe}_2\text{B}$ . This result confirms the version of phase diagram of binary system Fe-B without the triferumbordide Fe<sub>3</sub>B. This one is a metastable phase that can be formed only at nonequilibrium crystallization. The temperature of polymorphic transformation  $\alpha\text{-FeB} \leftrightarrow \beta\text{-FeB}$  was determined to be

1211 ± 3 °C, as well as the temperatures of ferromagnetic-paramagnetic transformations in alloys of the Fe-B system by the technique of high-sensitivity (precision) DSC/DTA, which were found to be 307 ± 1 °C and 744 ± 1 °C for α-FeB and Fe<sub>2</sub>B borides, respectively, and 770 ± 1 °C for the boron-saturated A2 phase (α-Fe).

Using CALPHAD methods, evaluation of thermodynamic data for the Fe-B system was performed and thermodynamic description was elaborated for the first time, that takes into account the mentioned above phase transitions of the 1<sup>st</sup> and 2<sup>nd</sup> orders, solubility of iron in rhombohedral phase (β-B), as well as polymorphism and homogeneity range of FeB. An interstitial model was used for Fe-based solid solutions, and a substitution model for the liquid phase. The temperatures of invariant reactions in the Fe-B stable diagram have been refined. By suspending the Fe<sub>2</sub>B phase from consideration the metastable Fe-B phase diagram was calculated, which contains Fe<sub>3</sub>B triferumboride and Fe<sub>3</sub>B + (γ-Fe) eutectic formed at high rates of melt crystallization.

It is shown that the Fe<sub>3</sub>B-based ternary compound Mo<sub>x</sub>F<sub>3-x</sub>B (τ<sub>2</sub>) is stabilized in the ternary system Mo-Fe-B by solution of 1.3-2.0 at. % Mo and exists there in the form of two structural modifications, tetragonal primitive (tp) one of Ti<sub>3</sub>P crystal structure type and a body-centered tetragonal (bct) structure of Ni<sub>3</sub>P structure type. It was established that the high-temperature tp-τ<sub>2</sub> ternary phase exists in the solidus surface at ~ 1168 °C, being formed from the melt *via* the peritectic reaction  $L_{P3} + Fe_2B + \gamma-Fe \leftrightarrow Mo_xF_{3-x}B (\tau_2)$ . This phase is stable with temperature decrease to ~ 1050 °C. Another ternary phase, bct-τ<sub>2</sub> is stable from the room temperature up to 954 °C.

It was experimentally established that along the Mo-Fe side of Gibbs triangle in the Mo-Fe-B system exists a cascade of invariant *U*-type transitory (peritectic-eutectical) reactions involving the liquid phase. This set begins with the formation of a solid solution based on the low-temperature modification of MoB *via* the reaction  $L_{U1} + \beta-MoB \leftrightarrow \alpha-MoB + Mo_2B$  at 1940 ± 15 °C, and it is finished by crystallization

of the three-phase eutectic  $L_{EI} \leftrightarrow (\gamma\text{-Fe}) + \text{Mo}_2\text{FeB}_2 (\tau_1) + \text{Mo}_x\text{F}_{3-x}\text{B} (\tau_2)$  at  $1146 \pm 4^\circ\text{C}$ . The existence of ternary phases based on the binary compounds  $\alpha\text{-MoB}$  and  $\mu\text{-(Mo}_6\text{Fe}_7)$  was also found at solidus temperatures in the Mo-Fe-B ternary system.

Basing on own experimental results and thermodynamic phase models available in the literature, a thermodynamic description for the ternary Mo-Fe-B system in the full temperature and concentration range was elaborated, which includes phase transitions of the 1<sup>st</sup> and 2<sup>nd</sup> order (ferromagnetic-paramagnetic transformations). A complete reaction scheme after Scheil was constructed for the first time, which in the Mo-Fe-B system hosts 43 four-phase invariant reactions of the 1<sup>st</sup> order, encompassing 33 transitory (*U*-type), 3 eutectic (*E*-type), 2 peritectic (*P*-type), 4 degenerated (*D*-type), and one double-degenerated (*D*<sup>2</sup>-type) ones. The calculated temperature of the quasi-binary reaction  $L_{p\text{max}} + \alpha\text{-MoB} \leftrightarrow \text{Mo}_2\text{FeB}_2 (\tau_1)$  is found to be  $2060^\circ\text{C}$ . Furthermore, there are 8 four-phase invariant reactions of the 2<sup>nd</sup> order nature involving ferromagnetic transformations. From them there is a multiple degenerated reaction that comprises four invariant reactions of the 2<sup>nd</sup> order, occurring at the identical temperature of  $307^\circ\text{C}$  ( $580\text{K}$ ) as a result of transition of  $\alpha\text{-FeB}$  monoboride with a CrB-type structure from paramagnetic (B33) to ferromagnetic (B33<sup>f</sup>) state. At the room temperature there exist 17 three-phase fields in the Mo-Fe-B system. A good agreement was obtained for the results calculated by CALPHAD approach and experimental data in the Mo-rich corner, as well as their satisfactory agreement in the region of intermetallics and ternary phase formation. A certain discrepancy remained in the Fe-rich region between the phase equilibria determined experimentally and the results of thermodynamic modeling.

Regularities in the constitution of the ternary Mo-{Fe, Co, Ni}-B phase diagrams were also revealed, and constitution of solidus surface in the Mo-Co-B system is predicted.

The refractory ternary boride  $\text{Mo}_2\text{NiB}_2$  ( $\tau_1$ ), being the dominant phase in the Mo–Ni–B system, is characterized by high microhardness of 18–20 GPa, as well as significant abrasion resistance. These peculiarities allow to develop alloys reinforced with borides due to using the solid hardening phases based on it. The greatest potential belongs to two-phase hypo-eutectic alloys with composition close to the line of joint crystallization of ternary boride  $\text{Mo}_2\text{NiB}_2$  ( $\tau_1$ ) and Ni-based metal phase (metal binder). They may be promising as *in-situ* novell hard alloys for abrasive-resistant materials and coatings, and also as tool materials having high level of high-temperature strength and heat resistance. The wide two-phase field  $\text{Mo}_2\text{NiB}_2$  ( $\tau_1$ ) + (Ni) allows to control the Mo/Ni ratio and great variety to carry out additional alloying with other *d*-metals. The other concentration regions, which close to three-phase eutectics, have the potential to develop novel brazing spelters and filler materials for joints of the heat-resistant alloy parts.

**Keywords:** phase diagram, liquidus, solidus, melting diagram, reaction scheme, Mo–Ni–B, Mo–Fe–B, Fe–B,  $\text{Fe}_3\text{B}$ , thermodynamic description, ternary boride.

## ПУБЛІКАЦІ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

*Статті у фахових виданнях, які розкривають основний зміст дисертації:*

1. Kublii V. Z., Bondar A. A., **Utkin S. V.**, Petyukh V. M., Lysenko S. I., Velikanova T. Ya. Phase equilibria in the nickel corner of the Mo–Ni–B system at temperatures close to melting // *Powder Metall. Met. Ceram.* — 2008. — Vol. **47**, No. ¾. — P. 211–222 (*особистий внесок: участь у виплавці сплавів, приготування шліфів і зразків, обробка даних ДТА, участь в обробці даних СЕМ/ЛРСА, обговоренні і написанні статті*). — **Q3**.

2. Кублій В. З., **Уткін С. В.**, Слепцов С. В., Дума Л. А., Бондар А. А. Структура литих і відпалених сплавів системи Мо–Ni–В з вмістом бору 41 % (ат.) // *Современные проблемы физического материаловедения, Ин-т проблем материаловедения им. И. Н. Францевича.* — 2012. — Вып. 21. — С. 43–50 (*особистий внесок: ідея дослідження, виплавка сплавів, приготування шліфів і зразків, участь в одержанні експериментальних даних*).

3. Кублій В. З., **Уткін С. В.**, Слепцов С. В., Довбенко О. І., Бондар А. А. Фазові рівноваги в області багатих на молібден сплавів системи Мо–Ni–В при температурах плавлення-кристалізації // *Современные проблемы физического материаловедения, Ин-т проблем материаловедения им. И. Н. Францевича.* — 2013. — Вып. 23. — С. 10–22 (*особистий внесок: ідея дослідження, виплавка сплавів, приготування шліфів і зразків*).

4. Witusiewicz V. T., Bondar A. A., Hecht U., Theofilatos A., Tsyganenko N. I., **Utkin S. V.**, Tikhonova I. B. Experimental study and thermodynamic re-modelling of the constituent binaries and ternary B–Fe–Ti system // *J. Alloys Compd.* — 2019. — Vol. **800**. — P. 419–449 (*особистий внесок: виплавка сплавів, приготування шліфів і зразків системи Fe–B, дослідження їх методом ДТА, обробка даних РФА, участь у дослідженні і обробка даних СЕМ/ЛРСА, участь у обговоренні результатів*). — **Q1**.

5. Кублій В. З., Уткін С. В., Бондар А. А. Властивості фаз у багатих на молібден сплавах системи Мо-Ni-B та сплавах із вмістом бору 40–43 % (ат.) // *Адгезія расплавов и пайка материалов*, Ин-т проблем матеріалознавства ім. І. Н. Францевича. — 2019. — Вып. 21. — С. 62–75 (особистий внесок: виплавка сплавів, приготування шліфів, участь в обробці експериментальних даних, участь у написанні статті).

6. **Utkin S. V.**, Kublii V. Z., Sleptsov S. V., Bondar A. A., Levchenko P. P., Osokin G. A., Velikanova T. Ya. Solidus surface of the Mo–Ni–B System // *Journal of Superhard Materials*. — 2019. — Vol. **41**, No. 5. — P. 287–301 (особистий внесок: ідея дослідження і планування експерименту, виплавка сплавів, приготування шліфів і зразків, участь у дослідженнях методом ДТА, обробка даних РФА, СЕМ/ЛРСА і пірометрії, написання статті). — **Q2**.

7. **Utkin S. V.**, Bondar A. A., Kublii V. Z., Kapitanchuk L. M., Tikhonova I. B., Solidus surface of the Mo–Fe–B system // *Powder Met. Metal. Ceram.* — 2020. — Vol. 59, No. ½. — P. 89–105 (особистий внесок: планування експерименту, виплавка сплавів, приготування шліфів і зразків, дослідження методом ДТА, обробка даних РФА і пірометрії, участь у дослідженні і обробка даних СЕМ/ЛРСА, написання статті). — **Q3**.

8. Witusiewicz V. T., Bondar A. A., Hecht U., Stryzhyboroda O., **Utkin S. V.**, Kublii V. Z. Thermodynamic re-modelling of the ternary B–Fe–Mo system based on novel experimental data // *J. Alloys Compd.* — 2021. — Vol. **854**. — P. 157–173. (особистий внесок: ідея дослідження, приготування шліфів і зразків, дослідження методом ДТА, обробка даних РФА, участь в інтерпретації даних СЕМ/ЛРСА і EBSD, участь у співставленні розрахункових і експериментальних даних, участь у підготовці статті). — **Q1**.

*Наукові статті, які додатково розкривають результати дисертації:*

9. Кублій В. З., Бондар А. А., **Уткін С. В.**, Петюх В. М., Лисенко С. І., Мініцький А. В., Яковенко Р. В., Маслюк В. А., Великанова Т. Я. Структура та властивості сплавів на основі комплексного бориду  $(\text{Mo}, \text{Ni}, \text{Cr})_3\text{B}_2$  // *Современные проблемы физического материаловедения*, Ин-т проблем материаловедения им. И. Н. Францевича. — 2006. — Вып. 15. — С. 84–92 (особистий внесок: виготовлення зразків, обробка експериментальних даних, участь у написанні статті).

10. Кублій В. З., **Уткін С. В.**, Лисенко С. І., Бондар А. А. Структура та фазові перетворення в литих сплавах системи В–Fe–Mo, багатих на залізо // *Современные проблемы физического материаловедения*, Ин-т проблем материаловедения им. И. Н. Францевича. — 2008. — Вып. 17. — С. 1–13 (особистий внесок: участь у виплавці сплавів, приготування шліфів і зразків, дослідження методом ДТА, участь у дослідженні і обробка даних СЕМ/ЛРСА, участь у написанні статті).

11. Кублій В. З., **Уткін С. В.**, Бондар А. А., Ремез М. В. Властивості фаз та сплавів системи Mo–Ni–B в області Ni–MoNi–Mo<sub>2</sub>NiB<sub>2</sub>–Ni<sub>2</sub>B // *Фізико-хімічна механіка матеріалів*. — 2020. — Т. 56, № 6. — С. 125–131 (особистий внесок: виплавка сплавів, приготування зразків, участь у обговоренні і написанні статті). — Q2.

*Тези доповідей:*

12. Кублій В. З., Бондар А. А., **Уткін С. В.**, Петюх В. М., Лисенко С. І., Великанова Т. Я. Фазові рівноваги в нікелевому куті системи Mo–Ni–B при температурах солідуса // Тез. докл. 4-й международной конференции «Материалы и покрытия в экстремальных условиях: исследования, применение, экологически чистые технологии производства и утилизации изделий», 18–22



вересня 2006 р., с. м. т. Жуковка, Велика Ялта, АР Крим, Україна. — С. 117. (участь у приготуванні зразків і обробці даних), (стендова доповідь, заочна участь).

13. **Уткін С. В.**, Лисенко С. І., Петюх В. М., Кублій В. З. Структура та мікротвердість сплавів Мо–Ni–В в області Мо–60Мо40В–60Ni40В–Ni // Матеріали IV Всеукраїнської науково-технічної конференції молодих учених та спеціалістів «Зварювання та суміжні технології», 23–25 травня 2007 р., с. м. т. Ворзель, Україна. — С. 193. (приготування шліфів, участь в обробці даних, написання тез), (усна доповідь, очна участь).

14. **Уткин С. В.**, Кублій В. З., Петюх В. М., Лысенко С. И., Бондар А. А., Великанова Т. Я. Поверхность ликвидуса системы Мо–Ni–В в области до 40 ат. % бора // Тез. докл. международной конференции «HighMatTech», 15–19 октября 2007 г., г. Киев, Украина. — С. 134. (участь у приготуванні зразків і обробці даних), (стендова доповідь, очна участь).

15. **Уткін С. В.**, Кублій В. З., Петюх В. М., Лисенко С. І., Бондар А. А., Великанова Т. Я. Структура та властивості литих сплавів системи Fe–Mo–В, багатих на залізо // Матеріали международной научно-технической конференции «Перспективные технологии, материалы и оборудование в литейном производстве», 9–12 сентября 2008 г., г. Краматорск, Украина. — С. 141–142. (участь у приготуванні зразків і обробці даних, дослідження методом ДТА, написання тез), (усна доповідь, очна участь).

16. **Уткін С. В.**, Кублій В. З., Лисенко С. І. Фазові рівноваги в системах Fe–Mo–В та Ni–Mo–В при температурах, близьких до солідуса // Матеріали II международной научно-технической конференции «Перспективные технологии, материалы и оборудование в литейном производстве», 7–11 сентября 2009 г., г. Краматорск, Украина. — С. 199–200. (участь у приготуванні зразків і обробці даних, написання тез), (стендова доповідь, заочна участь).

17. Kublii V., **Utkin S.**, Bondar A., Lysenko S., Velikanova T. Phases equilibria in the Mo-corner of the Mo-Ni-B system at subsolidus temperatures // Proceedings of the 3<sup>rd</sup> international conference "HighMatTech", 3–7 October, 2011, Kiev, Ukraine. — P.182 (*участь у приготуванні зразків і обробці даних*), (*стендова доповідь, заочна участь*).

18. Кублій В. З., **Уткін С. В.**, Слепцов С. В., Бондар А. А., Великанова Т. Я. Борид  $\text{Mo}_2\text{NiB}_2$ : спосіб кристалізації та властивості // Труды III-ей международной самсоновской конференции «Материаловедение тугоплавких соединений», 23–25 мая 2012 г., Киев, Украина. — С.107 (*участь у приготуванні зразків і обробці даних*), (*стендова доповідь, заочна участь*).

19. Кублій В. З., **Уткін С. В.**, Слепцов С. В., Бондар А. А., Великанова Т. Я. Поверхня солідуса системи Mo–Ni–B в області Mo– $\text{Mo}_2\text{B}$ – $\text{Ni}_2\text{B}$ –Ni // Тез. докл. 7-й Международной конференции «Материалы и покрытия в экстремальных условиях: исследования, применение, экологически чистые технологии производства и утилизации изделий», 24–28 сентября 2012 г., п. г. т. Кацивели, АР Крым, Украина. — С. 95. (*участь у приготуванні зразків і обробці даних*), (*стендова доповідь, заочна участь*).

20. Кублій В. З., **Уткін С. В.**, Слепцов С. В., Бондар А. А., Великанова Т. Я. Структура и свойства сплавов системи Mo–Ni–B, содержащих 40 at. % В // Тезисы докладов конференции ПМ 2012 «Порошковая металлургия: её сегодня и завтра», посвященной 60-летию Института проблем материаловедения им. И. Н. Францевича НАН Украины, 27–30 ноября 2012 г., Киев, Украина.— С. 80. (*участь у приготуванні зразків і обробці даних*), (*стендова доповідь, очна участь*).

21. Kublii V. Z., **Utkin S. V.**, Bondar A. A., Sleptsov S. V., and Velikanova T. Ya. Phase equilibria in the Mo–Ni–B system at melting-crystallization temperatures // Collected Abstracts of «XII International Conference on Crystal

Chemistry of Intermetallic Compounds», September 22–26, 2013, Lviv, Ukraine. — P. 60. *(участь у приготуванні зразків і обробці даних), (стендова доповідь, заочна участь).*

22. Кублій В. З., **Уткін С. В.**, Слепцов С. В., Бондар А. А., Великанова Т. Я. Проекція поверхні ліквідуса системи Мо–Ni–В в області до 50 % (ат.) бору // Матеріали IV міжнародної науково-технічної конференції «Перспективні технології, матеріали і обладнання в литейному виробництві», 30 вересня–4 жовтня 2013 р., м. Краматорськ Донецької обл., Україна — С. 130–131. *(участь у приготуванні зразків і обробці даних), (стендова доповідь, заочна участь).*

23. **Уткін С. В.**, Кублій В. З., Слепцов С. В., Бондар А. А., Довбенко А. І., Великанова Т. Я. Спосіб утворення трійних сполук Мо<sub>2</sub>NiV<sub>2</sub> і Мо<sub>3</sub>NiV<sub>3</sub> в системі Мо–Ni–В // Матеріали V міжнародної науково-технічної конференції «Перспективні технології, матеріали і обладнання в литейному виробництві», 21–25 вересня 2015 р., м. Краматорськ Донецької обл., Україна. — С. 157–158 *(участь у приготуванні зразків і обробці даних, написання тез), (стендова доповідь, заочна участь).*

24. **Уткін С. В.**, Кублій В. З., Слепцов С. В., Бондар А. А., Довбенко О. І., Тихонова І. Б., Великанова Т. Я. Спільна розчинність бору і нікелю в молібдені // Матеріали VI Міжнародної науково-технічної конференції «Перспективні технології, матеріали та обладнання у литейному виробництві», 25–28 вересня 2017 р. — м. Краматорськ, Донецької обл., Україна. — С. 128–129 *(участь у приготуванні зразків і обробці даних, написання тез), (усна доповідь, очна участь).*

## ЗМІСТ

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ.....	25
ВСТУП.....	27
<b>РОЗДІЛ 1 ЛІТЕРАТУРНІ ВІДОМОСТІ ПРО СИСТЕМИ Мо–M<sup>VIII</sup>–В ТА ДІАГРАМИ СТАНУ ПОДВІЙНИХ ОБМЕЖУЮЧИХ СИСТЕМ .....</b>	<b>35</b>
1.1 Стан робіт зі створення твердих та спеціальних сплавів на основі боридів .....	35
1.2 Фізико-хімічні властивості компонентів.....	37
1.3 Металічні обмежуючі системи Мо–Fe, Мо–Co і Мо–Ni.....	41
1.3.1 Система молібден–залізо.....	41
1.3.2 Система молібден–кобальт.....	44
1.3.3 Система молібден–нікель.....	45
1.4 Боридні обмежуючі системи Мо–В, Со–В і Ni–В .....	49
1.4.1 Система молібден–бор.....	49
1.4.2 Система кобальт–бор.....	52
1.4.3 Система нікель–бор.....	52
1.5 Подвійна обмежуюча система Fe–В .....	55
1.5.1 Діаграма стану і фази системи залізо–бор.....	55
1.5.2 Термодинамічні описи системи залізо–бор.....	59
1.6 Система молібден–залізо–бор.....	60
1.7 Система молібден–кобальт–бор.....	66
1.8 Система молібден–нікель–бор .....	70
Висновки до розділу 1 .....	78

## РОЗДІЛ 2 МЕТОДИКА ПРИГОТУВАННЯ, АТЕСТАЦІЇ

І ДОСЛІДЖЕННЯ СПЛАВІВ.....	81
2.1 Методи приготування сплавів і їх термообробка .....	81
2.2 Вихідні матеріали і склад сплавів .....	83
2.3 Диференційний термічний аналіз (ДТА) і диференційна скануюча калориметрія (ДСК) .....	85
2.4 Визначення температури початку плавлення за методом Пірані–Альтертума.....	88
2.5 Рентгенівський фазовий аналіз (РФА).....	90
2.6 Металографія і локальний рентгеноспектральний аналіз (ЛРСА) .....	91
2.7 Метод зворотної дифракції електронів (EBSD) .....	92
2.8 Вимірювання мікротвердості .....	93
2.9 Термодинамічне моделювання і розрахунок діаграм стану за методами CALPHAD.....	93
2.9.1 Основи підходу CALPHAD. ....	93
2.9.2 Моделювання надлишкової енергії Гіббса.....	95
Висновки до розділу 2 .....	98

## РОЗДІЛ 3 ДОСЛІДЖЕННЯ СПЛАВІВ І ПОБУДОВА ДІАГРАМИ

ПЛАВКОСТІ СИСТЕМИ Мо–Ni–В .....	100
3.1 Фазові рівноваги в області, багатій на молібден .....	101
3.1.1 Характер плавлення сполук $\text{Mo}_2\text{NiB}_2$ ( $\tau_1$ ) і $\text{Mo}_3\text{NiB}_3$ ( $\tau_3$ ) .....	101
3.1.2 Фазові рівноваги в області Мо– $\text{Mo}_2\text{B}$ – $\text{Mo}_2\text{NiB}_2$ – $\text{MoNi}$ . .....	109
3.2 Фазові рівноваги в області утворення тернарних фаз.....	114
3.3 Фазові рівноваги в області, багатій на нікель .....	118
3.4 Протяжність областей гомогенності фаз.....	127
3.5 Діаграма плавкості та схема реакцій .....	129
3.6 Загальна характеристика діаграми стану системи Мо–Ni–В.....	133

3.7	Властивості фаз та сплавів потрійної системи Mo–Ni–V .....	137
3.7.1	Мікротвердість структурних складових .....	137
3.7.2	Температурна залежність міцності та пластичності доевтектичного сплаву $Mo_{13}Ni_{81}V_6$ .....	142
3.8	Створення твердих сплавів на основі тетрагонального бориду $(Mo, Ni, Cr)_3V_2$ .....	144
	Висновки до розділу 3 .....	149

## **РОЗДІЛ 4 ДОСЛІДЖЕННЯ СПЛАВІВ І ТЕРМОДИНАМІЧНЕ**

### **МОДЕЛЮВАННЯ СИСТЕМИ Fe–V..... 152**

4.1	Ключові дослідження сплавів системи Fe–V .....	152
4.1.1	Дослідження стабільності триферумбориду $Fe_3V$ .....	152
4.1.2	Поліморфне перетворення в монобориді FeV.....	155
4.1.3	Феромагнітні перетворення. ....	155
4.1.4	Фактор переохолодження і структурні модифікації бориду $Fe_3V$ .....	156
4.2	Розроблення термодинамічного опису системи Fe–V.....	162
4.3	Уточнена діаграма стану системи Fe–V .....	164
4.4	Метастабільна діаграма стану системи Fe–V.....	170
	Висновки до розділу 4 .....	174

## **РОЗДІЛ 5 ДОСЛІДЖЕННЯ СПЛАВІВ І ПОБУДОВА ДІАГРАМИ СТАНУ**

### **СИСТЕМИ Mo–Fe–V .....**

5.1	Фазові рівноваги в області, багатій на залізо.....	182
5.1.1	Фазові рівноваги за участю ГЦК і ОЦК модифікацій заліза.....	182
5.1.2	Фазові рівноваги за участю модифікацій сполуки $Mo_xFe_{3-x}V$ ( $\tau_2$ ). ....	188

5.2	Фазові рівноваги за участю бінарних боридів заліза та молібдену.....	212
5.3	Область фазових рівноваг за участю інтерметалідів.....	217
5.3.1	Фазові рівноваги за участю високотемпературної фази $\sigma$ -(MoFe).....	217
5.3.2	Фазові рівноваги за участю інтерметалідів $\mu$ -(Mo <sub>6</sub> Fe <sub>7</sub> ) та R-(Mo <sub>2</sub> Fe <sub>3</sub> ). ....	220
5.4	Діаграма плавкості при вмісті бору до 50 % (ат.) за результатами експериментів .....	226
5.5	Термодинамічне моделювання за методами CALPHAD і розроблення термодинамічного опису системи Mo–Fe–В .....	228
5.5.1	Термодинамічні моделі фаз і оптимізація. ....	229
5.5.2	Повна схема реакцій. ....	233
5.5.3	Поверхні ліквідуса і солідуса.....	237
5.5.4	Ізотермічні перетини. ....	244
5.5.5	Політермічні перерізи .....	248
5.5.6	Термодинамічна стабільність тернарних фаз.....	258
5.6	Загальна характеристика діаграми стану системи Mo–Fe–В.....	260
5.7	Дослідження мікротвердості сплавів Mo–Fe–В.....	262
5.7.1	Унарні фази на основі молібдену (Mo) та заліза ( $\alpha\delta$ -Fe) .....	262
5.7.2	Бінарні фази на основі $\sigma$ -(MoFe), $\mu$ -(Mo <sub>6</sub> Fe <sub>7</sub> ) та R-(Mo <sub>2</sub> Fe <sub>3</sub> ).....	264
5.7.3	Фаза на основі тернарної сполуки Mo <sub>2</sub> FeB <sub>2</sub> ( $\tau_1$ ).....	267
	Висновки до розділу 5 .....	270

## **РОЗДІЛ 6 ЗАКОНОМІРНОСТІ БУДОВИ ДІАГРАМ СТАНУ ТРИКОМПОНЕНТНИХ СИСТЕМ Mo–M<sup>VIII</sup>–В .....**

6.1	Закономірності будови діаграм стану подвійних обмежуючих систем Mo– M <sup>VIII</sup> .....	272
-----	---	-----

6.2	Закономірності будови діаграм стану подвійних обмежуючих систем $M^{VIII}-V$ .....	275
6.3	Закономірності фазових рівноваг у потрійних системах $Mo-M^{VIII}-V$ і прогноз діаграми плавкості системи $Mo-Co-V$ .....	277
6.3.1	Фазові рівноваги і перетворення в області, багатій на молібден. ....	278
6.3.2	Фазові рівноваги і перетворення в області, багатій на кобальт. ....	282
6.3.3	Відмінність і схожість потрійних систем $Mo-\{Fe, Co, Ni\}-V$ .....	284
	Висновки до розділу 6 .....	285
	ВИСНОВКИ .....	287
	СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ .....	289
	ДОДАТКИ .....	314
	ДОДАТОК А. Перелік опублікованих праць за темою дисертації .....	314
	ДОДАТОК Б. Результати рентгенівського фазового аналізу сплавів систем $Mo-Ni-V$ та $Mo-Fe-V$ .....	320
	ДОДАТОК В. Температури фазових перетворень у сплавах систем $Mo-Ni-V$ та $Mo$ та $Mo-Fe-V$ даними ДТА .....	336
	ДОДАТОК Г. Оптимізовані термодинамічні параметри для подвійної обмежуючої системи $Fe-V$ і потрійної $Mo-Fe-V$ .....	353



## ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ

### Позначення фаз і кристалічних структур:

- (Mo), (Ni), ( $\varepsilon$ -Co) — твердий розчин на основі відповідного металу;  
( $\alpha$ -Fe) — фаза на основі низькотемпературної ОЦК-модифікації заліза;  
( $\gamma$ -Fe) — фаза на основі середньотемпературної ГЦК-модифікації заліза;  
( $\delta$ -Fe) — фаза на основі високотемпературної ОЦК-модифікації заліза;  
 $\tau_1$  — фаза на основі тернарних боридів  $\text{Mo}_2\text{FeB}_2$ ,  $\text{Mo}_2\text{CoB}_2$  або  $\text{Mo}_2\text{NiB}_2$ ;  
 $\tau_2$  — фаза на основі тернарних боридів  $\text{Mo}_x\text{Fe}_{3-x}\text{B}$ ,  $\text{Mo}_2\text{Co}_{21}\text{B}_6$  або  $\text{Mo}_3\text{Ni}_{10}\text{B}_{11}$ ;  
 $\tau_3$  — фаза на основі тернарного бориду  $\text{Mo}_3\text{NiB}_3$  або  $\text{Mo}_{1+x}\text{Fe}_{2-x}\text{B}_4$ ;  
 $\sigma$  — фаза на основі високотемпературних інтерметалідів  $\text{MoFe}$  або  $\text{Mo}_3\text{Co}_2$ ;  
R — високотемпературна інтерметалідна фаза на основі складу  $\text{Mo}_2\text{Fe}_3$ ;  
 $\mu$  — фаза на основі інтерметалідів  $\text{Mo}_6\text{Fe}_7$  або  $\text{Mo}_6\text{Co}_7$ ;  
 $\kappa$  — фаза на основі інтерметаліду  $\text{MoCo}_3$ ;  
ГЦК або (A1) — гранецентрована кубічна гратка;  
ОЦК або (A2) — об'ємноцентрована кубічна гратка;  
ГЦУ — гексагональна щільноупакована гратка;  
ТП або  $tr$ - — тетрагональна примітивна гратка;  
ОЦТ або  $bct$ - — об'ємноцентрована тетрагональна гратка;  
 $\sigma$  — ромбічна кристалічна гратка;  
 $m$ - — моноклінна гратка.

### Позначення інваріантних точок:

- $L$  — рідка фаза (розплав) в трикомпонентній системі;  
 $E_i$  — трифазна евтектика;  
 $P_i$  — чотирифазна рівновага перитектичного типу в потрійній системі;  
 $U_i$  — перехідна (перитектико-евтектична) чотирифазна рівновага  $U$ -типу (Übergangsreaktion) у трикомпонентній системі;

$l$  — рідина (розплав) у подвійній системі;

$e_i$  — евтектика в подвійній системі;

$p_i$  — перитектична рівновага в подвійній системі;

$e_{i \max}$  або  $e_{i \min}$  — квазібінарна евтектика в трикомпонентній системі (інваріантна точка максимуму або мінімуму на моноваріантній кривій спільної евтектичної кристалізації двох фаз);

$p_{i \max}$  або  $p_{i \min}$  — точка квазібінарної перитектичної рівноваги в потрійній системі (інваріантна точка максимуму або мінімуму на моноваріантній кривій спільної перитектичної кристалізації двох фаз).

### **Вираження концентрацій:**

% (ат.), % (мас.) — доли елементів, виражені у атомних або масових відсотках;

$\text{Mo}_{xx}\text{Fe}_{yy}\text{V}_{zz}$ , де  $xx + yy + zz = 100$  — склад сплаву (або структурної складової), виражений у атомних відсотках;

$\text{Mo}/(\text{Mo} + \text{Fe})$  або  $\text{Mo}/(\text{Mo} + \text{Ni})$  — відношення атомної доли молібдену до сумарної атомної доли металів у сплаві або структурній складовій.

### **Методи дослідження:**

РФА — рентгенівський фазовий аналіз;

СЕМ — сканувальна (растрова) електронна мікроскопія;

ЛРСА — локальний рентгеноспектральний аналіз;

EBSD — зворотня дифракція електронів (Electron Back Scattering Diffraction);

ВДТА, ДТА — високотемпературний диференційний термічний аналіз;

ДСК — диференційна скануюча калориметрія;

CALPHAD — термодинамічне моделювання і розрахунок діаграм стану шляхом оптимізації термодинамічних параметрів і термодинамічних властивостей (CALculation of PHase Diagrams).

## ВСТУП

**Актуальність теми.** Станом на кінець ХХ ст. можливості покращення властивостей традиційних сплавів на основі металів групи заліза та карбідів було практично вичерпано. До того ж карбіди деяких *d*-металів (WC, TaC), особливо карбіди вольфраму  $W_2C$  і WC, які застосовуються у багатьох інструментальних і абразивностійких матеріалах, є дефіцитними і дорогими компонентами.

Роботи із використання боридів у розробці промислових сплавів розпочалися ще у 1960-ті рр., але їх застосування до кінця ХХ століття було обмежене, оскільки морфологія і фізико-хімічні властивості боридів потребували застосування інших підходів при розробці сплавів, порівняно із карбидовмісними. У 1990-ті – 2000-ні рр. отримано конкурентноздатні зразки твердих сплавів на основі тернарних боридів  $Mo_2NiB_2$  і  $Mo_2FeB_2$  та з'явилися приклади їх успішного застосування в промисловості. Для науково обґрунтованої розробки нових матеріалів, зміцнених тернарними і більш складними боридами, потрібно мати надійну інформацію про взаємодію і співвідношення фаз у відповідних системах, перш за все — у базових потрійних системах Mo–Ni–B та Mo–Fe–B. Знання про структуру сплавів і про фазові перетворення, при яких утворюється ця структура, та врахування стабільності фаз дозволяють цілеспрямовано проводити вибір складу, режимів приготування та експлуатації матеріалів. Дослідження фазових рівноваг у трикомпонентних і більш складних системах є особливо важливим, оскільки в цих системах при нагріванні бінарних боридів у контакті з іншим металом, зокрема залізом і нікелем, відбувається хімічна взаємодія [1].

Схильність до аморфізації сплавів заліза і кобальту з бором обумовлює пошук нових матеріалів зі специфічними властивостями, зокрема, магнітно-м'яких феромагнітних сплавів для електротехніки. Цим фактором теж обумовлене значне збільшення кількості робіт зі створення нових матеріалів на

основі сплавів потрійних та багатокомпонентних систем *d*-металів-ферромагнетиків з бором.

Хоча розробка матеріалів на базі систем Mo–Ni–B, Mo–Fe–B та Mo–Co–B проводиться в багатьох лабораторіях світу, фазові рівноваги у цих важливих для практичного використання потрійних системах залишаються недостатньо вивченими, особливо при температурах плавлення/кристалізації. Оскільки отримання зміцнених боридами твердих сплавів і покриттів на практиці часто проводять не з готових компонентів, а шляхом реакційного спікання у твердо-рідкому стані [2–5], то побудова діаграм стану систем, утворених металами групи заліза з молібденом і бором, є **актуальною** задачею і її виконанню присвячено дану роботу.

**Зв'язок роботи з науковими програмами, планами і темами.** Дисертація відповідає основним науковим тематикам Інституту проблем матеріалознавства ім. І. М. Францевича (ІПМ) НАН України. Роботу виконано у відділі фізичної хімії неорганічних матеріалів (№6) згідно із загальним планом досліджень у рамках тем відомчого замовлення НАН України: III-4-06 «Діаграми стану та термодинаміка багатокомпонентних систем як фізико-хімічні засади розробки нових сплавів із специфічними властивостями: легких твердих на основі комплексних боридів, об'ємноаморфізованих, квазікристалоутворюючих, жароміцних титанових, а також сплавів з ефектом пам'яті форми» (2006–2009 рр., № державної реєстрації 0106U004137); III-6-10 «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 легких жароміцних конструкційних сплавів та функціональних матеріалів з особливими властивостями» (2010–2012 рр., № 0110U002347); III-6-13 «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., № 0113U000310); III-9-16 «Дослідження фізико-хімічної взаємодії та термодинамічних властивостей багатокomпонентних систем, утворених 3*d*- та 4*d*-металами і алюмінієм з бором, вуглецем, оловом, рідкісноземельними та іншими елементами як наукових засад розробки нових багатокomпонентних матеріалів: композиційних на основі наноламініатів (MAX-фаз); титан-алюмінідів та інших металідів і багатокomпонентних твердих розчинів як конструкційних та функціональних матеріалів з особливими властивостями» (2016–2018 рр., № 0116U003506); III-10-19 «Дослідження стабільності фаз і фазових перетворень у багатокomпонентних системах на основі 3*d*- і 4*d*-металів, термодинаміки сплавів подвійних і потрійних систем, утворених алюмінієм (оловом) з важкими РЗМ, та фізичних і фізико-механічних властивостей сплавів як фізико-хімічних засад розробки функціональних матеріалів з особливими властивостями та матеріалів для імплантів» (2019–2021 рр., № 0119U100778).

**Мета і задачі дослідження** — побудувати діаграми плавкості систем Mo-Ni-B та Mo-Fe-B при вмісті бору до ~50% (ат.) на основі своїх експериментальних результатів та критично проаналізованих даних літературних джерел; створити термодинамічний опис системи Mo-Fe-B; оцінити рівень фізико-механічних властивостей металоборидних сплавів зазначених систем і сформулювати рекомендації щодо їх застосування; виявити закономірності будови діаграм стану трикомпонентних систем Mo-{Fe, Co, Ni}-B.

Досягнення вказаної мети потребувало вирішення наступних **задач**:

1. На основі аналізу даних літератури про системи Mo-Ni-B і Mo-Fe-B та відповідні обмежуючі подвійні системи побудувати робочу модель фазових рівноваг при температурах плавлення/ кристалізації, вибрати склади сплавів та скласти план подальшого дослідження.

2. Виплавити та атестувати сплави і приготувати зразки для досліджень. Виміряти температури фазових перетворень у литих сплавах і провести їх субсолідусні та інші відпали.

3. Дослідити фазовий склад і структуру литих та відпалених сплавів. Встановити склад фаз, що співіснують у рівновагах. Виміряти температури фазових перетворень у відпалених сплавах.

4. Побудувати термодинамічний опис обмежуючої подвійної системи Fe–В та потрійної Мо–Fe–В. Шляхом термодинамічного моделювання знайти числові значення параметрів, які забезпечують найліпше відтворення експериментальних даних.

5. Виміряти мікротвердість структурних складових при кімнатній температурі та проаналізувати концентраційні залежності мікротвердості. Провести вимірювання міцності на стиск металоборидного сплаву в інтервалі температур від кімнатної до 700 °С. Визначити області складів, що представляють інтерес для практичного використання сплавів, зміцнених твердими боридними фазами  $\text{Mo}_2\text{NiB}_2$  і  $\text{Mo}_2\text{FeB}_2$ .

6. Виявити закономірності будови діаграм стану трикомпонентних систем  $\text{Mo}-M^{\text{VIII}}-\text{B}$ , де  $M^{\text{VIII}}$  — метал групи заліза (Fe, Co або Ni). Дати прогноз будови діаграми стану системи Мо–Со–В при температурах плавлення / кристалізації.

**Об’єкт дослідження** — фазові перетворення та фазові рівноваги у трикомпонентних системах, утворених металами групи заліза з *d*-металами і бором.

**Предмет дослідження** — зразки сплавів систем Мо–Ni–В, Мо–Fe–В і Fe–В, термодинамічні описи систем Мо–Fe–В та Fe–В, а також діаграми стану систем  $\text{Mo}-M^{\text{VIII}}-\text{B}$  та Fe–В.

**Методи дослідження** — рентгенівський фазовий аналіз (РФА); високотемпературний диференційний термічний аналіз (ДТА); пірометричне вимірювання температури початку плавлення за методом Пірані–Альтертума;

диференційна скануюча калориметрія (ДСК); растрова (сканувальна) електронна мікроскопія (СЕМ) з локальним рентгеноспектральним аналізом (ЛРСА) і зворотною дифракцією електронів (ЕБСД); вимірювання мікротвердості при кімнатній температурі та міцності на стиск в інтервалі температур від кімнатної до 700 °С. Для розрахунку діаграм стану використано термодинамічне моделювання і оптимізацію термодинамічних параметрів методами CALPHAD за допомогою пакету програм «ThermoCalc».

### **Наукова новизна отриманих результатів.**

1. Вперше комплексом експериментальних методів визначено характер і температури чотирифазних інваріантних рівноваг за участю рідкої фази в системі

Mo–Fe–B при вмісті бору до 50 % (ат.), а в системі Mo–Ni–B — в області, багатій на молібден. Для обох систем вперше побудовано діаграми стану у вигляді проєкцій поверхонь солідуса, діаграм плавкості та схем реакцій за Шайлем при кристалізації сплавів із вмістом бору до ~ 50 % (ат.).

2. Показано, що бориди  $\text{Mo}_2\text{NiB}_2$ ,  $\text{Mo}_2\text{FeB}_2$ ,  $\text{Mo}_3\text{Ni}_{10}\text{B}_{11}$ ,  $\text{Mo}_x\text{Fe}_{3-x}\text{B}$  та  $\text{Mo}_3\text{NiB}_3$  є стабільними на поверхні солідуса і плавляться інконгруентно. Вперше надійно виміряно ширину області гомогенності  $\tau_1$ -боридів  $\text{Mo}_2\text{NiB}_2$  та  $\text{Mo}_2\text{FeB}_2$  за вмістом металів при субсолідусних температурах. У системі Mo–Ni–B вперше виявлено перехідне (перитектоїдно-евтектоїдне) перетворення в твердому стані і аномально високу спільну розчинність бору і нікелю у фазі (Mo) на основі молібдену.

3. Отримано беззаперечні експериментальні докази того, що в подвійній обмежуючій системі Fe–B триферумборид  $\text{Fe}_3\text{B}$  є метастабільною фазою. Доведено, що у потрійній системі Mo–Fe–B тернарна сполука на його основі —  $\text{Mo}_x\text{Fe}_{3-x}\text{B}$  ( $\tau_2$ ) є стабільною та існує у вигляді двох модифікацій.

4. Вперше створено термодинамічні описи систем Fe–B і Mo–Fe–B, в яких враховано поліморфне перетворення в монобориді FeB та фазові переходи 2-го

роду (феромагнітні перетворення) у борих заліза. За методами CALPHAD уточнено стабільну та розраховано метастабільну діаграму стану системи Fe–V. Вперше розраховано діаграму стану системи Mo–Fe–V у повному температурному і концентраційному інтервалі із врахуванням феромагнітних перетворень.

5. Встановлено закономірності фазових рівноваг і перетворень у дво- та трикомпонентних системах, утворених металами групи заліза з молібденом і бором та зроблено прогноз будови поверхні солідуса системи Mo–Co–V.

**Практичне значення одержаних результатів.** Діаграми стану систем Mo– $M^{VIII}$ –V становлять довідниковий матеріал для фахівців у галузі металургії, зварювання і споріднених процесів, матеріалознавства та термічної обробки, що дозволить проводити на науковій основі цілеспрямований пошук нових твердих сплавів, зносостійких матеріалів, твердих припоїв, а також магнітних та аморфних сплавів.

Термодинамічні описи систем Fe–V і Mo–Fe–V із врахуванням феромагнітно-парамагнітних перетворень (фазових переходів 2-го роду) дозволять проводити моделювання температурних залежностей магнітних характеристик сплавів даних систем і термодинамічні розрахунки діаграм стану систем більш високого порядку.

**Особистий внесок здобувача.** Визначення загального плану діяльності, постановка задач і планування експерименту виконані дисертантом спільно із науковим керівником. Особисто автором проведено приготування сплавів, зразків і шліфів, виконано дослідження більшості зразків методами ДТА і металографії, обробку даних ДТА, РФА, СЕМ/ЛРСА та їх інтерпретацію, а також представлення результатів на наукових конференціях і семінарах.

Хімічний аналіз вихідних компонентів, лігатур та сплавів досліджених систем проведено хімічною лабораторією ІІМ за участю дисертанта. Пірометричні вимірювання температур початку плавлення і дослідження



мікротвердості проведено разом із к. х. н. В. З. Кублієм; дослідження методом СЕМ/ЛРСА — разом з м. н. с. В. Б. Соколовим (Технічний центр НАНУ, м. Київ) і н. с. Л. М. Капітанчуком (Інститут електрозварювання ім. Є. О. Патона НАНУ, м. Київ); дослідження методами ДСК та СЕМ/EBSD — разом з д. х. н. В. Т. Вітусевичем, д-ром У. Хехт (Dr. rer. nat. U. Hecht) та аспірантом О. Стрижибородою (ACCESS e.V., Аахен, Німеччина); вимірювання міцності на стиск — разом з м. н. с. М. В. Ремез (ІПМ, від. № 8). Термодинамічне моделювання виконано спільно з д. х. н. В. Т. Вітусевичем (ACCESS e.V., Аахен, Німеччина). Дані експериментів і сумісність термодинамічних розрахунків за методами CALPHAD із результатами експериментів проаналізовано та обговорено з науковим керівником.

**Апробація роботи.** Матеріали дисертації висвітлено у доповідях на 14 конференціях: 4-й та 7-й Міжнародних конференціях «Материалы и покрытия в экстремальных условиях: исследование, применение, экологически чистые технологии производства и утилизации изделий» (18–22 вересня 2006 р., с. м. т. Жуковка, Велика Ялта; та 24–28 вересня 2012 р., с. м. т. Кацивели, АР Крим, Україна); на IV і V Всеукраїнських науково-технічних конференціях молодих учених та спеціалістів «Зварювання та суміжні технології» (травень 2007 і 2009 р., с. м. т. Ворзель, Київська обл., Україна); на 1-й і 3-й Міжнародних конференціях «HighMatTech» (жовтень 2007 та 2011 рр., м. Київ, Україна); на III Міжнародній самсоновській конференції «Материаловедение тугоплавких соединений» (23–25 травня 2012 р, м. Київ, Україна); на Міжнародній конференції «ПМ-2012. Порошковая металлургия: её сегодня и завтра», присвяченій 60-річчю ІПМ НАН України (27–30 листопада 2012 р., м. Київ, Україна); на XII Міжнародній конференції «Crystal Chemistry of Intermetallic Compounds» (22–26 вересня 2013 р., м. Львів, Україна); на I, II, IV, V та VI Міжнародних науково-технічних конференціях «Перспективные технологии,

материалы и оборудование в литейном производстве» (вересень 2008, 2009, 2013, 2015 і 2017 рр. м. Краматорськ, Україна).

**Публікації.** Основні результати дисертації опубліковано в 24 друкованих працях: 11 статей, 8 з яких у фахових виданнях (в тому числі 3 статті у виданнях першого та другого кварталів і 2 — третього кварталу), та 13 тез доповідей на наукових конференціях.

**Структура і обсяг дисертації.** Робота складається із анотації українською і англійською мовами, вступу, 6 розділів, загальних висновків, списку літератури із 220 найменувань та 4 додатків. Дисертація викладена на 362 сторінках, з них 142 сторінки основного тексту; містить 87 рисунків, 26 таблиць та 49 сторінок додатків.

# РОЗДІЛ 1

## ЛІТЕРАТУРНІ ВІДОМОСТІ ПРО СИСТЕМИ Mo–M<sup>VIII</sup>–В ТА ДІАГРАМИ СТАНУ ПОДВІЙНИХ ОБМЕЖУЮЧИХ СИСТЕМ

### 1.1 Стан робіт зі створення твердих та спеціальних сплавів на основі боридів

Як відомо, метали VIII-ої групи, залізо, кобальт і нікель, мають широке практичне застосування як основа конструкційних, інструментальних, магнітних, жароміцних та теплостійких сплавів, а також у якості зв'язуючої фази у твердих сплавах. Станом на сьогодні можливості підвищення властивостей сплавів на основі металів групи заліза карбідними зміцнюючими фазами майже вичерпано.

Карбід вольфраму WC, який традиційно застосовується в якості твердої фази в інструментальних матеріалах, має мікротвердість близько 23 ГПа і високу зносостійкість [6], але залишається досить дорогою складовою. Тому тривають пошуки для його заміни. Перспективною заміною матеріалам, зміцненим твердими фазами на основі карбідів, є матеріали із боридними твердими фазами, в тому числі тернарними і більш складними боридами, які також характеризуються високими мікротвердістю та зносостійкістю.

Роботи із використання боридів для зміцнення промислових сплавів почалися ще у 1960-ті рр., але їх застосування донедавна було обмежене, оскільки морфологія і фізико-хімічні властивості боридів потребували застосування інших підходів при розробці сплавів, порівняно із карбідним зміцненням. Систематичне дослідження боридів показало, що вони відзначаються рядом цінних властивостей, зокрема, високою твердістю і жаростійкістю. Так, в подвійній системі Mo–В існують бориди Mo<sub>2</sub>В та MoВ, твердість яких перевищує твердість карбідів молібдену і наближається до твердості карбідів вольфраму WC і W<sub>2</sub>C [7, 8]. Також було виявлено, що в трикомпонентних

системах, утворених металами групи заліза з молібденом і бором, існують тернарні бориди  $\text{Mo}_2\text{FeB}_2$ ,  $\text{Mo}_2\text{NiB}_2$  та  $\text{Mo}_2\text{CoB}_2$ , які характеризуються високою твердістю і абразивною стійкістю, але водночас, маючи анізотропну структуру і несприятливу морфологію зерен, є досить крихкими.

Тільки в 1990-ті — 2000-ні рр. отримано вдалі зразки сплавів на основі боридів і з'явилися приклади їх успішного застосування в промисловості. В серії робіт [9–14] японських дослідників було отримано спечені кермети, в яких роль твердої фази відіграє легований складний борид на основі сполуки  $\text{Mo}_2\text{NiB}_2$ . Спечені сплави базової потрійної системи  $\text{Mo-Ni-B}$  достатньо тверді ( $\sim 85$  HRA), але мають низьку міцність на згин і крупнозернисту мікроструктуру [11]. Виявилось, що при легуванні сплавів на основі системи  $\text{Mo-Ni-B}$  ванадієм або хромом утворюються складні бориди  $(\text{Mo, Ni, V})_3\text{B}_2$  або  $(\text{Mo, Ni, Cr})_3\text{B}_2$ , що мають тетрагональну кристалічну структуру, яка є більш ізотропною порівняно із ромбічною структурою нелегованого  $\text{Mo}_2\text{NiB}_2$ . Разом з тим, кардинальної зміни зазнає морфологія сплавів: зерна бориду стають більш дрібними та рівномірно розподіленими у металевій матриці. Це привело до значного приросту міцності на згин — до 2,3–2,45 ГПа і твердості — 85–90 HRA [11]. За рахунок додаткового легування сплавів системи  $\text{Mo-Ni-V-B}$  марганцем, оптимізації температури рідкофазного спікання у вакуумі та співвідношення молібден/нікель отримано матеріали із високим рівнем властивостей [14]: міцність на згин  $\sim 3,5$  ГПа при твердості 87 HRA та 3,25 ГПа при 89,6 HRA.

В рамках пошукового дослідження за темою IV–5–05 «Створення твердих сплавів на основі тетрагонального бориду  $(\text{Mo, Ni, Cr})_3\text{B}_2$ » (№ державної реєстрації 0105U001912) [15] нами було отримано спечені тверді сплави системи  $\text{Mo-Ni-Cr-B}$  із рівнем твердості 81–84 HRA, що властивий твердим сплавам на основі карбиду WC.

Трикомпонентна система  $\text{Mo-Fe-B}$  також привертає увагу як базова для розробки безвольфрамових твердих сплавів [16] і боридних зносостійких та

корозійностійких покриттів [17] на основі тернарного бориду  $\text{Mo}_2\text{FeB}_2$ . В останній роботі повідомляється про отримання на сталевих підкладках методами порошкової металургії твердого захисного покриття на основі складного бориду  $\text{Mo}_2(\text{Fe}, \text{Ni})\text{B}_2$ , яке має добру адгезією до підкладки і твердість на рівні 84–85 HRA. Покриття на основі складних боридів знаходять практичне застосування як зміцнююче і захисне покриття на штампах [18], на магнітних стрічках [19] та як матеріал стінок ванн із розплавленим цинком [20].

Крім того, з літератури відомо, що мікролегування бором вважають важливим засобом для модифікації структури і полегшення спікання порошків сталей [21, 22]. Вплив бору на властивості заліза подібний до впливу вуглецю, тільки у декілька разів сильніший. Додаток бору у кількості  $\sim 0,02\%$  (ат.) сприяє подрібненню зерна в залізі і дає можливість використовувати термічну обробку (гартування) для підвищення його властивостей [23]. Бор знайшов своє застосування також у зміцненні поверхні сталевих виробів (боруванні).

Схильність до аморфізації сплавів заліза і кобальту з бором обумовлює пошук нових матеріалів зі специфічними властивостями, зокрема, магнітно-м'яких феромагнітних сплавів для електротехніки. Цим фактором теж обумовлене значне збільшення кількості робіт зі створення нових матеріалів на основі сплавів потрійних та багатоконпонентних систем *d*-металів-феромагнетиків з бором. Наприклад, сплави системи  $\text{Mo-Fe-B}$  схильні до аморфізації в області, багатій на залізо [24, 25], і мають високу магнітну проникність при низькій коерцитивній силі [26, 27], тобто, належать до магнітно-м'яких матеріалів.

## 1.2 Фізико-хімічні властивості компонентів

Фізико-хімічні властивості заліза, нікелю і кобальту, а також молібдену і бору вивчені добре [28, 29], відомості про них наведено в табл. 1.1. Залізо,

кобальт і нікель належать до VIII-ої групи Періодичної системи, утворюючи триаду елементів, яку називають металами групи заліза (або феруму). Вони є єдиними серед *d*-металів феромагнетиками. Залежно від температури, залізо і кобальт утворюють ряд поліморфних модифікацій. В табл. 1.2 наведено кристалографічні характеристики унарних фаз на основі елементів, які мають відношення до цього дослідження.

Молібден є основою багатьох тугоплавких сплавів, які застосовують при температурах до 2000 °С і вище. Але сам молібден досить інтенсивно окиснюється при тривалому знаходженні на повітрі, покриваючись вже при кімнатній температурі темно-сірою, іноді зеленкуватою оксидною плівкою.

Найбільш поширеними матеріалами на основі заліза є вуглецеві сталі з різним ступенем легування. Серед легуючих елементів досить широко застосовуються нікель і молібден. Окреме місце займають високолеговані сталі з особливими властивостями: твердістю, міцністю, теплостійкістю і зносостійкістю.

Нікель є основою більшості жароміцних і жаростійких сплавів. Проте вони характеризуються не дуже доброю зварюваністю, внаслідок схильності до утворення кристалізаційних тріщин [32]. Тому великого значення набувають з'єднання шляхом паяння.

Сплави на основі кобальту широко застосовуються як високотемпературні матеріали для аерокосмічних двигунів і наземних газових турбін. Механічні властивості комерційних сплавів на основі кобальту переважно програють порівняно із властивостями нікелевих суперсплавів, зміцнених  $\gamma'$ -фазою зі структурою  $L1_2$ . Молібден є важливим легуючим елементом для нових  $\gamma/\gamma'$  сплавів на основі кобальту [33]. Бориди можна розглядати як кандидати на роль зміцнюючої фази і захисного зносостійкого покриття.

Таблиця 1.1 — Фізико-хімічні властивості молібдену, бору і металів групи заліза

Характеристика	Компонент				
	Mo	B	Fe	Co	Ni
Атомний номер	42	5	26	27	28
Атомна маса, а. о. м.	95,94	10,811	55,845	58,9332	58,6934
Електронна конфігурація	[Kr]4d <sup>5</sup> 5s <sup>1</sup>	[He]2s <sup>2</sup> 2p <sup>1</sup>	[Ar]3d <sup>6</sup> 4s <sup>2</sup>	[Ar]3d <sup>7</sup> 4s <sup>2</sup>	[Ar]3d <sup>8</sup> 4s <sup>2</sup>
Енергія іонізації, еВ	7,10	8,29	7,87	7,86	7,63
Електронегативність за Полінгом	2,16	2,04	1,83	1,88	1,91
Атомний радіус при $k = 12$ , пм	140	98	127,4	125,2	124,4
Ковалентний радіус, пм	130	82	117	116	115
Кристалічна структура при 25 °С	ОЦК	ромбоедрична	ОЦК	ГЦУ	ГЦК
Густина, г/см <sup>3</sup>	10,22	2,34	7,874	8,90	8,902
Теплопровідність, Вт/(м·К)	138	27,4	80,4	100	90,9
Температура Кюрі, °С	—	—	770	1121	361
Температура плавлення, °С	2623	2092	1538	1495	1455
Температура кипіння, °С	4612	3658	2861	2870	2732

Таблиця 1.2 — Кристалічна структура і періоди ґратки унарних фаз

Фаза	Температурний інтервал існування, °С	Кристалічна структура			Періоди ґратки, пм		Коментарі	Джерело
		Символ Пірсона	Просторова група	Прототип	<i>a</i>	<i>c</i>		
β-В	< 2092	<i>hR333</i>	$R\bar{3}m$	β-В	1093,30	2382,52	при 25 °С	[29, 30]
Мо	< 2623	<i>cI2</i>	$Im\bar{3}m$	W	314,70	—	при 25 °С	[29]
α-Fe	< 912	<i>cI2</i>	$Im\bar{3}m$	W	286,65	—	при 25 °С	[29]
γ-Fe	912–1394	<i>cF4</i>	$Fm\bar{3}m$	Cu	364,67	—	при 915 °С	[29]
δ-Fe	1394–1538	<i>cI2</i>	$Im\bar{3}m$	W	293,15	—	при 1480 °С	[29]
ε-Co	< 422	<i>hP2</i>	$P6_3/mmc$	Mg	250,7	406,9	при 25 °С	[31]
α-Co	422–1495	<i>cF4</i>	$Fm\bar{3}m$	Cu	356,88	—	при 520 °С	[31]
Ni	< 1455	<i>cF4</i>	$Fm\bar{3}m$	Cu	352,40	—	при 25 °С	[29]

Примітка: — параметр не існує.



### 1.3 Металічні обмежуючі системи Мо–Fe, Мо–Co і Мо–Ni

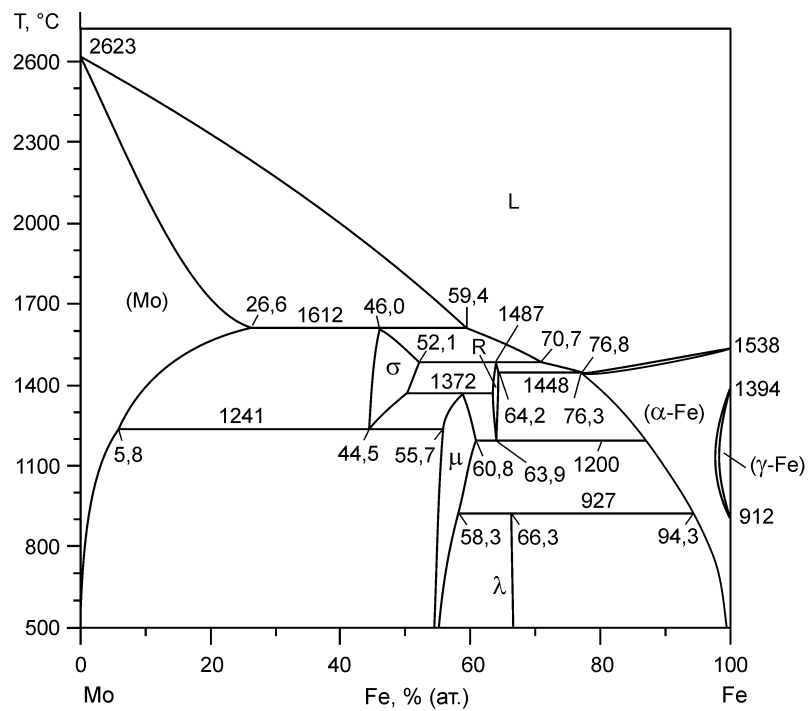
#### 1.3.1 Система молібден–залізо

Подвійна система Мо–Fe належить до добре вивчених. В оглядово-розрахунковій роботі Райкумара і Гарі Кумара [34] було зроблено уточнення її діаграми стану (рис. 1.1, а), отримане з використанням термодинамічного моделювання і оптимізації за методами CALPHAD. Ми дотримувались цього варіанту діаграми стану.

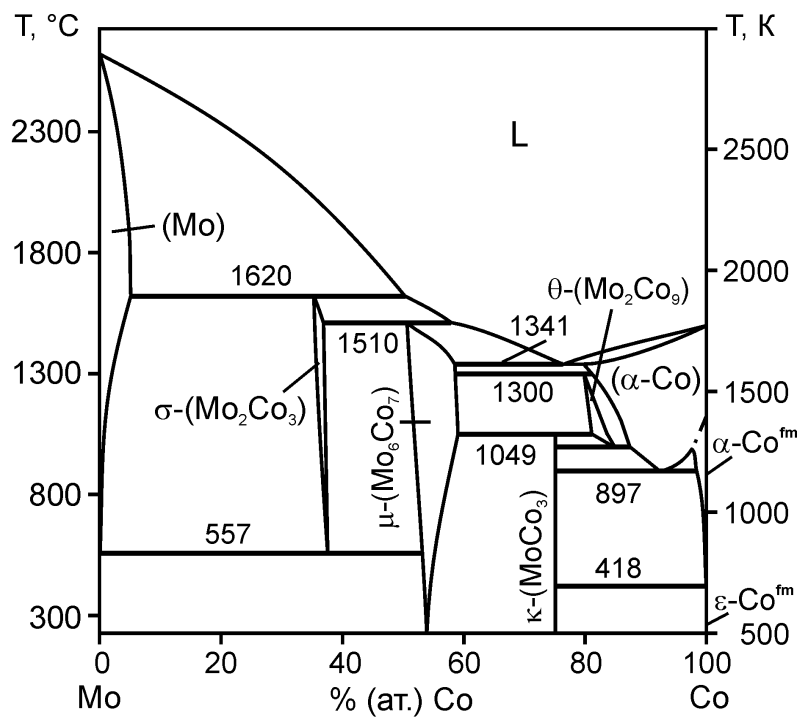
У даній системі відомо про утворення чотирьох проміжних фаз:  $\sigma$ -(МоFe),  $\mu$ -(Мо<sub>6</sub>Fe<sub>7</sub>), R-(Мо<sub>2</sub>Fe<sub>3</sub>) і  $\lambda$ -(МоFe<sub>2</sub>). Згідно з даними довідника Масальського [29] стехіометрія R-фази точніше записується як Мо<sub>38</sub>Fe<sub>62</sub>. Кристалографічні дані для бінарних фаз наведено в табл. 1.3. Інтерметаліди  $\sigma$  і R утворюються за перитектичними реакціями і належать до високотемпературних фаз, тобто, при зниженні температури вони розпадаються в твердому стані. Причому, інтерметалідна фаза  $\sigma$  на основі еквіатомного складу має доволі широку область гомогенності, яка сильно залежить від температури, а R-фаза — значно вужчу область гомогенності. Сполуки  $\mu$  і  $\lambda$  утворюються за перитектоїдними реакціями та стабільні до кімнатної температури.

Взаємна розчинність компонентів в системі Мо–Fe дуже велика і характеризується сильною температурною залежністю. Розчинність заліза у фазі на основі молібдену (Мо) за даними останньої термодинамічної оптимізації Райкумара і Гарі Кумара [34] — 26,6% (ат.) при 1612 °C — температурі перитектичного утворення фази  $\sigma$ -(МоFe). За більш ранніми даними Бреве та Ламере [42], взятими за основу для довідника Лякішева [37], розчинність заліза в молібдені доходить до 22% (ат.) при значно нижчій перитектичній температурі 1540 °C.

Максимальна розчинність молібдену у фазі ( $\delta$ -Fe) на основі ОЦК-заліза сягає 23,2% (ат.) при перитектичній температурі 1448 °C [34], а максимальна



a)



b)

Рисунок 1.1 — Діаграми стану систем Мо–Fe [34] (a) та Мо–Со [33] (b), оптимізовані за методами CALPHAD.

Таблиця 1.3 — Кристалічна структура та періоди ґратки бінарних фаз в системах Мо–Fe і Мо–Co

Фаза	Температури існування, °C	Кристалічна структура			Періоди ґратки, пм		Коментарі	Джерело
		Символ Пірсона	Просторова група	Прототип	<i>a</i>	<i>c</i>		
$\sigma$ -(MoFe)	1612–1241	<i>tP30</i>	$P4_2/mmm$	$\sigma$ -(CrFe)	918,8	481,2	43,3–57,1 % (ат.) Fe	[29, 35]
$\mu$ -(Mo <sub>6</sub> Fe <sub>7</sub> )	< 1372	<i>hR13</i>	$R\bar{3}m$	W <sub>6</sub> Fe <sub>7</sub>	475,46	2571,6	56–61 % (ат.) Fe	[29, 31]
R-(Mo <sub>2</sub> Fe <sub>3</sub> )	1487–1200	<i>hR53</i>	$R\bar{3}m$	R-(Co, Cr, Mo)	1091,0	1935,4	61,5–66,1 % (ат.) Fe	[29]
					—	—	Mo <sub>1,9</sub> Fe <sub>3,1</sub> при 1250–1490 °C	[31]
$\lambda$ -(MoFe <sub>2</sub> )	< 927	<i>hP12</i>	$P6_3/mmc$	MgZn <sub>2</sub>	475,5	776,7	66,7 % (ат.) Fe	[29, 31]
$\sigma$ -(Mo <sub>2</sub> Co <sub>3</sub> )	1620–1000	<i>tP6</i>	$P4_2/mmm$	—	928,41	487,36	при 37 % (ат.) Co	[36, 37]
					922,87–922,1	482,69–481,4	при 40 % (ат.) Co	[37, 38]
		<i>tP30</i>		$\sigma$ -(CrFe)	—	—	—	[29]
$\mu$ -(Mo <sub>6</sub> Co <sub>7</sub> )	< 1510	<i>hR13</i>	$R\bar{3}m$	W <sub>6</sub> Fe <sub>7</sub>	467,5	2570	при 50,8 % (ат.) Co	[36, 37]
					476,2	2561,5	при 46,15 % (ат.) Co	[37, 39]
					476,7	2565	$\alpha = 30,80^\circ$	[37, 38]
					472,5	2542	$\alpha = 30,883^\circ$	[37, 40]
$\kappa$ -(MoCo <sub>3</sub> )	< 1049	<i>hP8</i>	$P6_3/mmc$	Ni <sub>3</sub> Sn	513,3	412	при 76 % (ат.) Co	[36, 37]
					513,0	412,8	при 90–92 % (ат.) Co	[37, 41]
$\theta$ -(Mo <sub>2</sub> Co <sub>9</sub> )	1300–994	<i>hP2</i>	$P6_3/mmc$	Mg	259,88	421,24	при 1100 °C та 82 % (ат.) Co	[36, 37]

Примітка: — дані відсутні.

його розчинність у фазі ( $\gamma$ -Fe) на основі ГЦК-заліза не перевищує 1,65 + 0,05 % (ат.) при температурі 1137 °С [37]. Згідно із діаграмою стану системи Мо–Fe, наведеною у довіднику Банних [43], молібден дещо знижує температуру  $T_C$  феромагнітно-парамагнітного перетворення (точку Кюрі) в ОЦК-залізі, і в двофазній області ( $\alpha$ -Fe) +  $\lambda$ -(МоFe<sub>2</sub>) вона складає ~ 760 °С.

### 1.3.2 Система молібден–кобальт

Фазові рівноваги в подвійній системі Мо–Со (рис. 1.1, б) досліджували, узагальнювали і уточнювали неодноразово [33, 44, 45]. Її діаграма стану прийнята нами за результатами роботи Ойкави та ін. [33], автори якої провели декілька ключових експериментів для уточнення фазових рівноваг. В результаті більш ранні версії діаграми стану Мо–Со за роботами Давидова і Каттнер [44, 45] були суттєво покращені в області магнітних перетворень.

Відомо про утворення чотирьох проміжних фаз в системі Мо–Со:  $\sigma$ -(Мо<sub>3</sub>Со<sub>2</sub>),  $\mu$ -(Мо<sub>6</sub>Со<sub>7</sub>),  $\kappa$ -(МоСо<sub>3</sub>) і  $\theta$ -(Мо<sub>2</sub>Со<sub>9</sub>), кристалографічні дані яких наведено в табл. 1.3. Фази  $\sigma$  і  $\mu$  утворюються за перитектичними реакціями, а сполуки  $\kappa$  і  $\theta$  — за перитектоїдними реакціями. Інтерметаліди  $\sigma$  і  $\theta$  є високо-температурними фазами і вони розпадаються в твердому стані при подальшому зниженні температури.

Взаємна розчинність компонентів у системі Мо–Со також характеризується сильною температурною залежністю. Розчинність кобальту у фазі на основі молібдену (Мо) доходить до ~ 6 % (ат.) при перитектичній температурі 1620 °С. Максимальна розчинність молібдену в ГЦК-кобальті ( $\alpha$ -Со) сягає 18–19 % (ат.) при евтектичній температурі 1341 °С. Молібден стабілізує фазу на основі ГЦУ-кобальту ( $\varepsilon$ -Со) до більш високих температур, але область фазових рівноваг з її участю залишається мало дослідженою [37].

### 1.3.3 Система молібден–нікель

Двокомпонентну систему Мо–Ni досліджували в багатьох роботах, як експериментально [46–49], так і шляхом моделювання за методами CALPHAD [50–52]. Відомо про утворення ряду стабільних бінарних фаз: MoNi, MoNi<sub>3</sub>, MoNi<sub>4</sub>, які мають широкі області гомогенності (рис. 1.2). В літературі, крім того, повідомляють [29, 42] про утворення метастабільних фаз складу: MoNi<sub>2</sub>, MoNi<sub>3</sub> і Mo<sub>5</sub>Ni<sub>17</sub>, а також про метастабільну сполуку MoNi<sub>4</sub> в [29]. При проведенні термодинамічної оптимізації в роботі Жоу та ін. [51] сполука MoNi<sub>2</sub> розглядається як стабільна. Кристалографічні дані бінарних фаз системи Мо–Ni наведено в табл. 1.4.

Загалом в системі Мо–Ni спостерігається чотири трифазних інваріантних рівноваги (табл. 1.5), з яких одна перитектична, дві — перитектоїдні і одна — евтектична. Особливою рисою даної системи є те, що всі стабільні фази утворюються за реакціями перитектичного або перитектоїдного типу, тобто, при зниженні температури кожна наступна фаза утворюється шляхом реакції синтезу між фазами, вже існуючими в системі. Температури феромагнітних перетворень (температури Кюрі) для сплавів системи Мо–Ni на сучасних версіях діаграми стану не наведені.

Максимальна розчинність молібдену у ГЦК-фазі на основі нікелю (Ni) становить 27,1 % (ат.) при температурі евтектики 1304 °C [52]. Згідно з довідниками [29, 37] розчинність нікелю у ОЦК-фазі (Mo) становить 1,8 % (ат.) при температурі перитектичного утворення інтерметаліду MoNi — 1362 °C. За новітніми результатами термодинамічного моделювання та оптимізацій Жоу та ін. [51] і Якоуба та ін. [52] температура цієї інваріантної трифазної рівноваги складає відповідно 1345 і 1349 °C. Крім того, в роботі Жоу та ін. [51] суттєво уточнено ширину області гомогенності фази на основі еквіатомного складу MoNi.

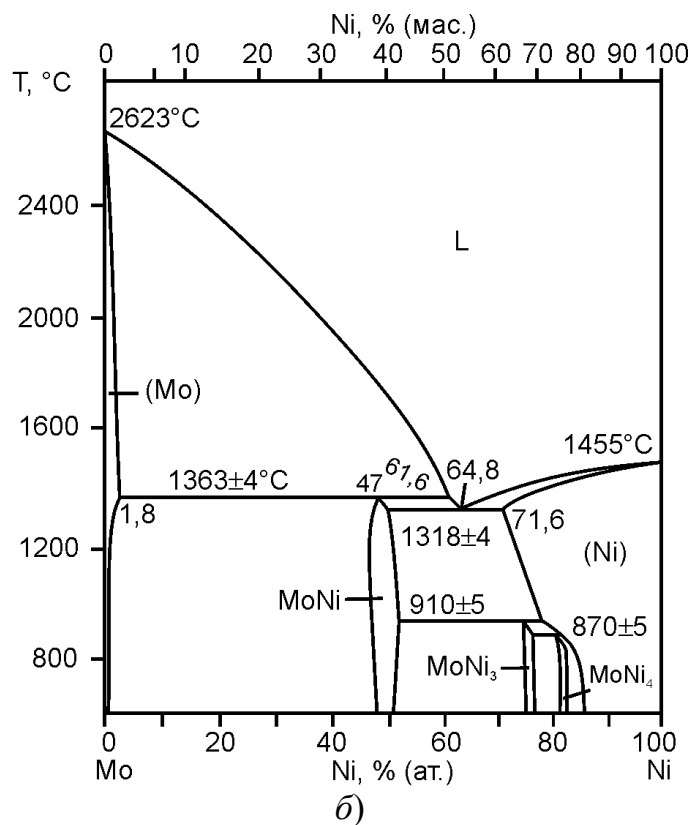
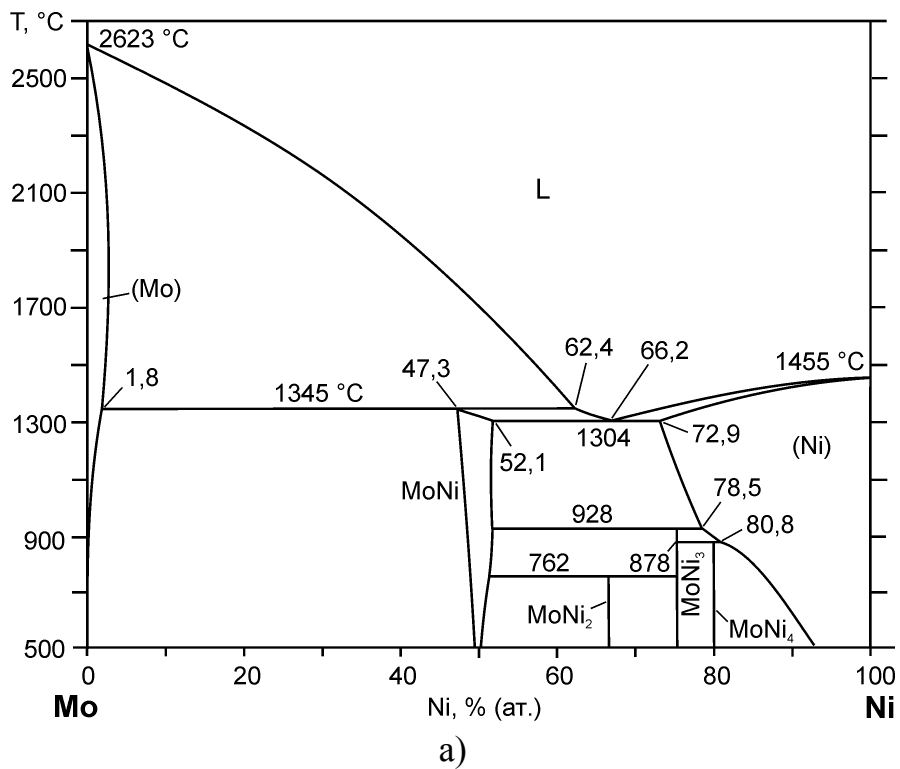


Рисунок. 1.2 — Діаграма стану системи Мо–Ni за даними [51] (a) та [29, 37] (б).

Таблиця 1.4 — Кристалічна структура та періоди ґратки бінарних фаз в системі Мо–Ni

Фаза	Температури існування	Кристалічна структура			Періоди ґратки, пм			Коментарі	Літературне джерело
		Символ Пірсона	Просторова група	Прототип	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>		
MoNi	< 1362	<i>oP56</i>	<i>P2<sub>1</sub>2<sub>1</sub>2<sub>1</sub></i>	MoNi	910,80	910,80	885,2	при 50,8 % (ат.) Ni	[53]
MoNi <sub>3</sub>	< 910	<i>oP8</i>	<i>Pmnn</i>	β-Cu <sub>3</sub> Ti	506,4	422,4	444,8	при 74–75 % (ат.) Ni	[54, 55]
MoNi <sub>4</sub>	< 870	<i>tI10</i>	<i>I4/m</i>	MoNi <sub>4</sub>	572,7	—	356,6	при 80 % (ат.) Ni	[54, 56]
MoNi <sub>2</sub>	метастабільна	<i>oI6</i>	(?)	(?)	(?)	(?)	(?)	—	[29, 42]
MoNi <sub>3</sub>	метастабільна	<i>tI8</i>	(?)	(?)	(?)	(?)	(?)	—	[29, 42]
Mo <sub>5</sub> Ni <sub>17</sub>	метастабільна	(?)	(?)	(?)	(?)	(?)	(?)	—	[29, 42]
MoNi <sub>4</sub>	метастабільна	(?)	(?)	(?)	(?)	(?)	(?)	—	[29]

Примітка: — дані відсутні; (?) — не визначено.

Таблиця 1.5 — Інваріантні рівноваги в системі Мо–Ni за участю рідкої фази

Реакція	Вміст молібдену, в розплаві, % (ат.)	Температура, °C	Коментар	Джерело
$l + (\text{Mo}) \leftrightarrow \text{MoNi}$	38,4	$1362 \pm 4$	експеримент	[54]
	38,4	$1363 \pm 4$	огляд	[42]
	—	1362	розрахунок	[50]
	37,6	1345	розрахунок	[51]
	—	1349	розрахунок	[52]
$l \leftrightarrow (\text{Ni}) + \text{MoNi}$	$35 \pm 0,5$	$1318 \pm 4$	експеримент	[42, 54]
	35,8	1317	довідник	[29]
	35,2	$1318 \pm 4$	довідник	[37]
	—	1309	розрахунок	[50]
	33,8	1304	розрахунок	[51]
	—	1321	розрахунок	[52]

Слід зазначити, що для системи Мо–Ni–В температури чотирифазних інваріантних реакцій, визначені в ході виконання нашого дослідження, в області, багатій на молібден, виявилися дуже близькими до температур початку плавлення у подвійній обмежуючій системі Мо–Ni. Для побудови діаграми плавкості досліджуваної трикомпонентної системи принциповим є співвідношення температур інваріантних рівноваг у потрійній та в обмежуючій подвійній системах. Для такого аналізу різниця температур навіть у декілька градусів може бути критичною. Хоча варіанти діаграми стану системи Мо–Ni, запропоновані різними авторами, добре між собою узгоджуються, тим не менш, розбіжності між результатами сучасних розрахунків (рис. 1.2, а) Жоу та ін. [51] і Якоуба та ін. [52] і більш давньою експериментальною роботою Кассельтона та



Юм-Розері [54], на основі якої наведено діаграму стану (рис. 1.2, б) системи Мо–Ni в довідниках Масальського і Лякішева [29, 37], у нашому дослідженні призводять до побудови принципово різних схем реакцій при кристалізації сплавів у трикомпонентній системі Мо–Ni–В. Тому в ході виконання нашої роботи для з'ясування цього питання знадобилося проведення додаткового експерименту із використанням методу ДТА.

## 1.4 Боридні обмежуючі системи Мо–В, Со–В та Ni–В

### 1.4.1 Система молибден–бор

Подвійна система Мо–В вивчена детально різними дослідниками [57–60], результати яких добре узгоджуються між собою. В роботі Вітусевича та ін. [61] шляхом термодинамічного моделювання і розрахунку було уточнено діаграму стану цієї системи. Ця версія була прийнята у нашому дослідженні як найбільш сучасна (рис. 1.3). Принципово вона не відрізняється від наведеної у більш ранньому огляді Бреве та Ламере [42].

В двокомпонентній системі Мо–В існує ряд боридів:  $\text{Mo}_2\text{V}$ ,  $\text{MoV}$ ,  $\text{Mo}_3\text{V}_2$ ,  $\text{MoV}_2$ ,  $\text{Mo}_2\text{V}_5$  та  $\text{MoV}_4$ . Моноборид  $\text{MoV}$  має дві модифікації: високотемпературну  $\beta$ - $\text{MoV}$  та низькотемпературну  $\alpha$ - $\text{MoV}$ . У системі Мо–В конгруентно плавиться лише одна фаза —  $\beta$ - $\text{MoV}$ . Сполуки  $\text{Mo}_2\text{V}$ ,  $\text{MoV}_2$  і  $\text{Mo}_2\text{V}_5$  плавляться інконгруентно. В твердому стані за перитектоїдними реакціями утворюються фази  $\alpha$ - $\text{MoV}$  та  $\text{MoV}_4$ . З кристалографічної точки зору склад останнього бориду варто позначити як  $\text{Mo}_{1-x}\text{V}_3$  [62, 63]. Крім того, в дослідженні потрійної системи Мо–Ni–В, виконаному Оморі та ін. [64], є повідомлення про існування бориду зі стехіометрією  $\text{MoV}_{12}$ , який, найбільш імовірно, є боридом  $\text{MoV}_4$  [65]. Кристалографічні дані бінарних фаз системи Мо–В наведено в табл. 1.6. Слід відмітити, що всі сполуки молибдену із бором мають досить значні області гомогенності, ширина яких сильно залежить від температури.

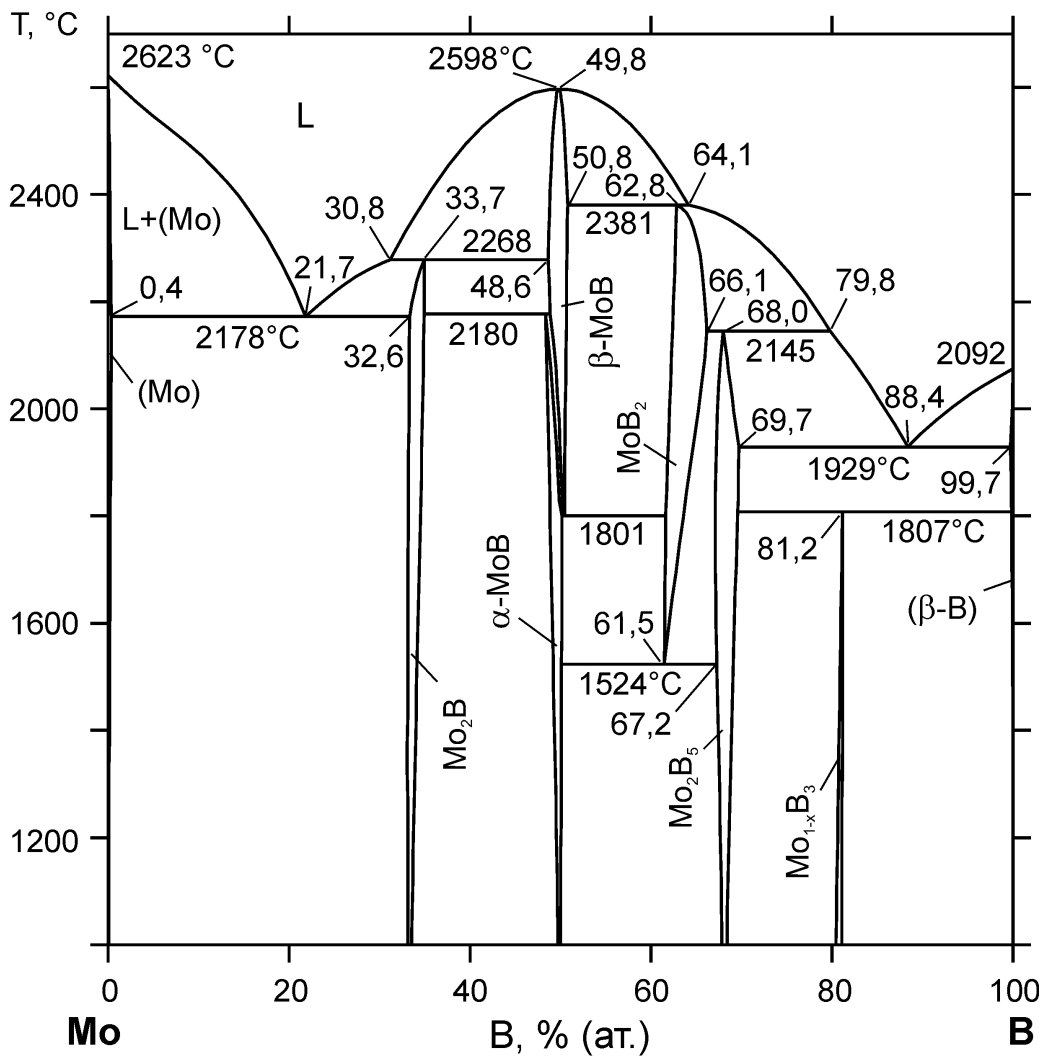


Рисунок 1.3 — Діаграма стану системи Мо–В, уточнена за результатами [61].

Хоча в ранніх роботах [57, 58] повідомляють про сполуку складу  $\text{Mo}_3\text{V}_2$ , в [59, 60] та низці інших досліджень, виконаних на чистих матеріалах, цієї фази не виявлено. У оглядах [37, 66, 69], зроблених пізніше, існування цього бориду відкинуто. Вочевидь, у двокомпонентній системі Мо–В існує тенденція до утворення метастабільної фази зі стехіометрією  $\text{Mo}_3\text{V}_2$ , яка може бути стабілізована шляхом додання інших елементів, про що свідчить існування в трикомпонентних системах, утворених металами групи заліза з молібденом і бором, тернарних боридів  $\tau_1$ , таких як  $\text{Mo}_2\text{FeV}_2$ ,  $\text{Mo}_2\text{CoV}_2$  та  $\text{Mo}_2\text{NiV}_2$  із загальним складом  $M_3\text{V}_2$  і які, як виявляється, мають доволі значні області гомогенності.

Таблиця 1.6 — Кристалічна структура та періоди ґратки бінарних фаз в системі Мо–В

Фаза	Границі існування			Кристалічна структура			Періоди ґратки, пм			Коментарі	Джерело	
	T, °C	% (ат.) В	Джерело	Символ Пірсона	Просторова група	Прототип	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>			
Mo <sub>2</sub> B	<2268	33,9–34,0	[59]	<i>tI12</i>	<i>I4<sub>1</sub>/mcm</i>	Al <sub>2</sub> Cu	554,8	—	474,06		[66]	
α-MoB	<2180	48–50		<i>tI16</i>	<i>I4<sub>1</sub>/amd</i>	α-MoB	310,68	—	—		[29, 37]	
		49,0–52,0	[59]									
β-MoB	2598–1524	48–51		<i>OC8</i>	<i>Cmcm</i>	CrB	315,1	847,0	308,2		[29, 48]	
		48,5–50,0	[59]									
		48,8–51,5	[60, 67]									
MoB <sub>2</sub>	2315–1517	60–66		<i>hP3</i>	<i>P6/mmm</i>	AlB <sub>2</sub>	304	—	306		[29, 67]	
		61,0–66,0	[67]									
Mo <sub>2</sub> B <sub>5</sub>	<2145	67–69		<i>hR21</i>	<i>R<math>\bar{3}</math>m</i>	Mo <sub>2</sub> B <sub>5</sub>	301,17	—	2094,9		[29, 31]	
		62,2–70,0	[60]									
		70–77	[67]									
		66,7–70	[59]									
Mo <sub>1-x</sub> B <sub>3</sub>	<1807			<i>hP20</i>	<i>P6/mmc</i>	Mo <sub>1-x</sub> B <sub>3</sub>		—			[68]	
		79 ± 0,5	[59]									
								520,33	—	634,98	багатий на Мо	[62]
								520,26	—	634,99	багатий на В	[62]
MoB <sub>12</sub>	950 (?)			<i>oC*</i>			634,1	908,3	520,3		[64]	

### 1.4.2 Система кобальт–бор

Вивченню фазових рівноваг у подвійній системі Co–B (рис. 1.4, а) присвячено кілька експериментальних робіт [70–72]. Шляхом термодинамічного моделювання фазові рівноваги вивчені Дю та ін. [73]. Всього в цій системі відомо про утворення трьох стабільних проміжних фаз: CoB, Co<sub>2</sub>B і Co<sub>3</sub>B, області гомогенності яких дуже вузькі. Крім того, повідомляється [74] про метастабільну фазу складу Co<sub>23</sub>B<sub>6</sub>, отриману при швидкій кристалізації розплаву. Кристалографічні дані бінарних боридів кобальту наведено в табл. 1.7.

Моноборид CoB і геміборид Co<sub>2</sub>B існують в інтервалі від кімнатної температури до їх конгруентного плавлення. Сполука Co<sub>3</sub>B утворюється перитектично з розплаву та є високотемпературною фазою — при зниженні температури розпадається зворотно на геміборид Co<sub>2</sub>B та фазу ( $\alpha$ -Co) на основі ГЦК-кобальту. Максимальна розчинність бору у фазі ( $\alpha$ -Co) не перевищує 0,16 % (ат.) [77], а за даними [78] становить 0,2 % (ат.) при 1000 °C. Про розчинність кобальту в борі у літературі не повідомляється.

Температура Кюрі для трикобальтбориду Co<sub>3</sub>B складає 474 °C [78]. Для металічного кобальту точка Кюрі є досить високою — 1130 °C. Температури Кюрі інших фаз на сучасних версіях її діаграми стану [29, 37, 72] не наведено.

### 1.4.3 Система нікель–бор

Подвійна система Ni–B також належить до детально вивчених, її діаграма стану, наведена в довідниках [29, 37], базується на експериментальних роботах Шобеля та ін. [80] і Люгшайдера та ін. [81]. В роботі Сана та ін. [82] подано її останню версію (рис. 1.4, б). Вона уточнена на основі ключових експериментів та розрахунків із первинних принципів і ми її використовуємо у своїй роботі.

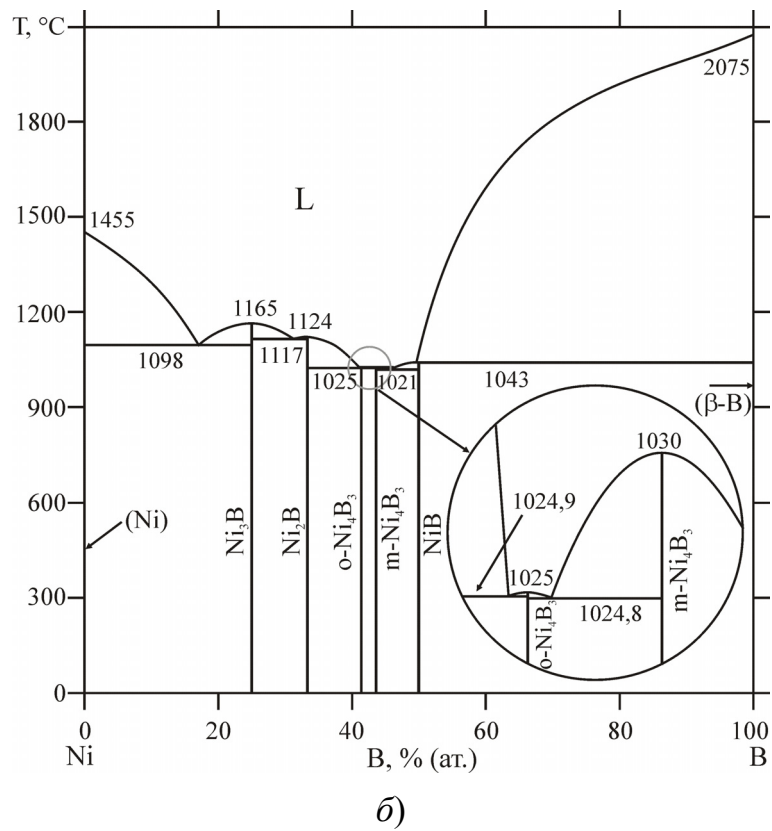
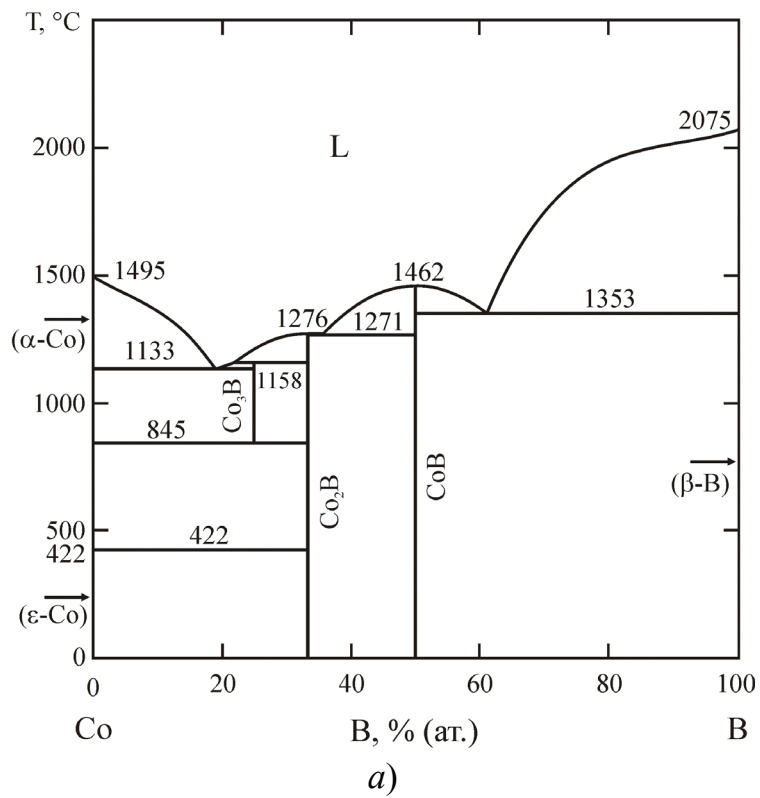


Рисунок 1.4 — Діаграми стану систем Co–B [73] (а) та Ni–B [82] (б).

Таблиця 1.7 — Кристалічна структура і періоди ґратки бінарних фаз в системах Co–B та Ni–B

Фаза	Температури існування, °C	Кристалічна структура			Періоди ґратки, пм			Коментарі	Джерело
		Символ Пірсона	Просторова група	Прототип	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>		
Co <sub>3</sub> B	1158–845	<i>oP16</i>	<i>Pnma</i>	Fe <sub>3</sub> C	440,8	522,5	622,9	феромагнітний до 474 °C	[37]
	1125–1000	—	<i>Pbnm</i>	—	—	—	—	—	[29]
Co <sub>2</sub> B	< 1276	<i>tI12</i>	<i>I4/mcm</i>	Al <sub>2</sub> Cu	501,6	—	422,0	—	[37]
CoB	< 1462	<i>oP8</i>	<i>Pnma</i>	α-FeB	525,3	304,3	395,6	—	[37]
Co <sub>23</sub> B <sub>6</sub>	(?)	<i>cF116</i>	<i>F<math>\bar{3}m</math></i>	Cr <sub>23</sub> C <sub>6</sub>	(?)	(?)	(?)	метастабільний	[74]
Ni <sub>3</sub> B	< 1156	<i>oP16</i>	<i>Pnma</i>	Fe <sub>3</sub> C	521,95(5)	661,64(6)	431,20(4)	—	[75]
Ni <sub>2</sub> B	< 1125	<i>tI12</i>	<i>I4/mcm</i>	Al <sub>2</sub> Cu	499,1	—	424,6	—	[29, 37]
<i>o</i> -Ni <sub>4+x</sub> B <sub>3-x</sub>	< 1025	<i>oP28</i>	<i>Pnma</i>	<i>o</i> -Ni <sub>4</sub> B <sub>3</sub>	1195,3	298,1	656,9	багатий на Ni, x = 0,1	[76]
					1197,3	298,5	658,4	багатий на B	
<i>m</i> -Ni <sub>4-x</sub> B <sub>3+x</sub>	< 1031	<i>mC28</i>	<i>C2/c</i>	<i>m</i> -Ni <sub>4</sub> B <sub>3</sub>	642,8	488,0	781,9	β = 103,32°; x = 0,05	[76]
NiB	< 1035	<i>oC8</i>	<i>Cmcm</i>	CrB	292,9	739,2	296,1	—	[29, 31]
NiB <sub>2</sub>	(?)	<i>c**</i>	(?)	(?)	(?)	(?)	(?)	інформація малонадійна	[29]
NiB <sub>12</sub>	(?)	<i>c**</i>	(?)	(?)	(?)	(?)	(?)		

Примітка: — дані відсутні; (?) — не встановлено.

Відомо про утворення ряду стабільних проміжних фаз  $Ni_3B$ ,  $Ni_2B$ ,  $o-Ni_4B_3$ ,  $m-Ni_4B_3$  та  $NiB$ , кристалографічні дані яких наведено в табл. 1.7. Тринікельборид  $Ni_3B$ , геміборид  $Ni_2B$  і моноклінна фаза  $m-Ni_4B_3$  плавляться конгруентно. Моноборид нікелю  $NiB$  і ромбічна фаза  $o-Ni_4B_3$  утворюються за перитектичними реакціями, причому в обох випадках склад розплаву, що вступає в реакцію, суттєво відрізняється від складу утворюваної фази. В розрахункових роботах [83, 84] при термодинамічному моделюванні всі бориди нікелю розглядаються як стехіометричні сполуки. Крім того, в довіднику Масальського [29] наведено без посилань на джерело інформацію про бориди складу  $NiB_2$  і  $NiB_{12}$ , але водночас зауважується, що їх існування виглядає малоімовірним.

Розчинність бору в нікелі за даними довідника Елліота [79] не перевищує 0,15 % (ат.), а за даними Шобеля та ін. [80] максимальна розчинність становить 0,3 % (ат.) при евтектичній температурі.

На наявних на сьогодні версіях діаграми стану двокомпонентної системи  $Ni-B$ , побудованих від температур існування рідкої фази до  $700^\circ C$ , магнітні перетворення в боридних фазах не наведені, а невисока, порівняно із іншими металами групи заліза, точка Кюрі  $361^\circ C$  для чистого нікелю, виходить далеко за межі цього температурного інтервалу.

## **1.5 Подвійна обмежуюча система Fe–B**

### **1.5.1 Діаграма стану і фази системи залізо–бор**

Подвійну обмежуючу систему  $Fe-B$  вивчали різні дослідники, результати яких переважно між собою узгоджуються, однак, не всі відомі бориди заліза вважають термодинамічно стабільними. Згідно з літературними даними, в двокомпонентній системі  $Fe-B$  утворюється декілька бінарних фаз, кристалографічні характеристики яких наведено в табл. 1.8. До стабільних

Таблиця 1.8 — Кристалічна структура та періоди ґратки бінарних фаз системи Fe–В

Фаза	Температури існування, °С	Кристалічна структура			Періоди ґратки, пм			Коментарі	Джерело
		Символ Пірсона	Просторова група	Прототип	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>		
Fe <sub>2</sub> B	< 1399	<i>tI12</i>	<i>I4/mcm</i>	Al <sub>2</sub> Cu	511,0	—	424,9	33,3 % (ат.) В	[35]
α-FeB	< 1135	<i>oP8</i>	<i>Pnma</i>	α-FeB	550,6	295,2	406,1	50,0 % (ат.) В	[35]
β-FeB	1135–1603	<i>OC8</i>	<i>Cmcm</i>	CrB	(?)	(?)	(?)	періоди ґратки невідомі	[37]
ОЦТ-Fe <sub>3</sub> B	метастабільний	<i>tI32</i>	<i>I4</i>	Ni <sub>3</sub> P	865,5	—	429,7	розупорядкована високотемпературна модифікація, утворена загартуванням розплаву Fe <sub>76</sub> B <sub>24</sub> від 1150–1250 °С	[85, 86]
					864,8	—	431,4	упорядкована низькотемпературна модифікація	[86]
ТП-Fe <sub>3</sub> B	метастабільний	<i>tP32</i>	<i>P4<sub>2</sub>/n</i>	Ti <sub>3</sub> P	862	—	427,0	—	[74]
o-Fe <sub>3</sub> B	метастабільний	<i>oP16</i>	<i>Pnma</i>	Fe <sub>3</sub> C	443,9	542,8	669,9	співіснує з високотемпературною модифікацією у швидкозагартованих сплавах	[63, 85, 86]
Fe <sub>23</sub> B <sub>6</sub>	метастабільний	<i>cF116</i>	<i>Fm <math>\bar{3}m</math></i>	Cr <sub>23</sub> C <sub>6</sub>	1069	—	—	—	[85, 86, 87]

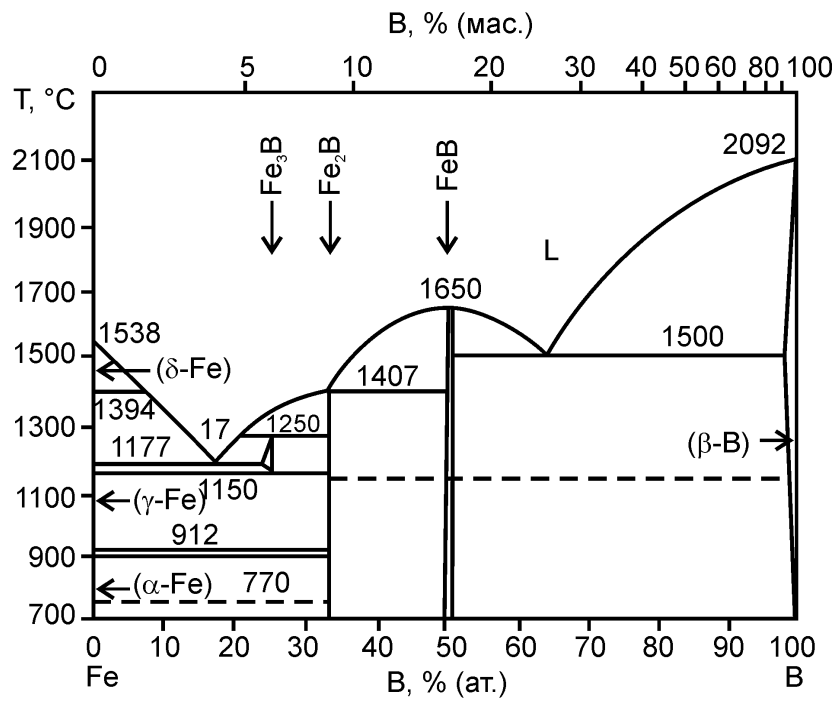
Примітка: — не існує; (?) — дані відсутні.



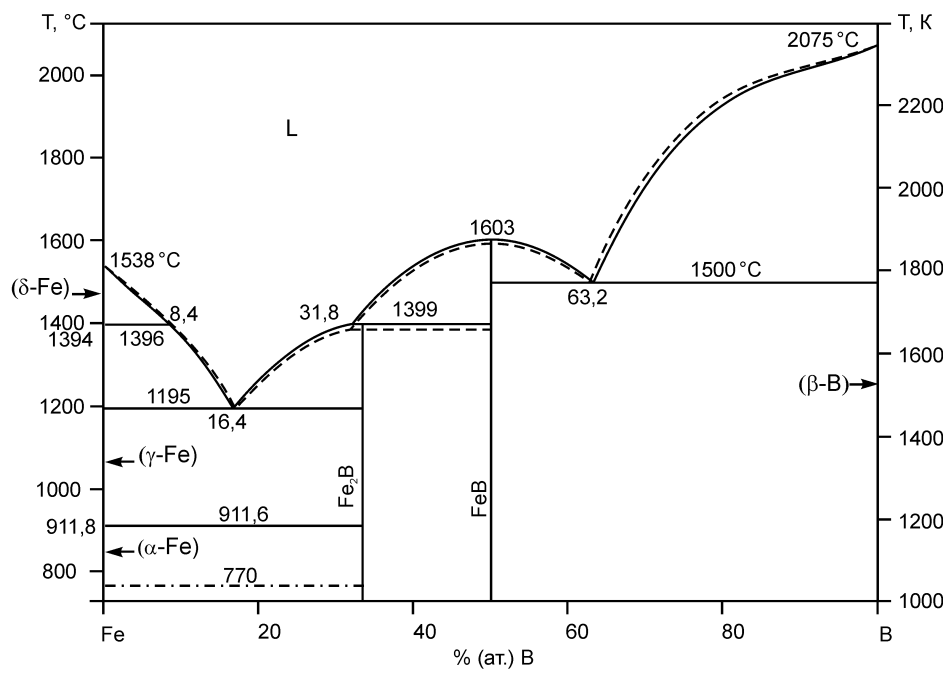
сполук відносять геміборид  $\text{Fe}_2\text{B}$  і моноборид  $\text{FeB}$ , причому останній має дві алотропні модифікації. Низькотемпературна модифікація монобориду заліза  $\alpha\text{-FeB}$  має власний структурний тип (B27), і згідно даних у довіднику Лякішева [37], оснований на експериментальних роботах [88, 89], існує до температури  $1135^\circ\text{C}$ . Радес та ін. [90] для поліморфного перетворення  $\alpha\text{-FeB}$  (B27) на високотемпературну структурну модифікацію наводять дуже широкий діапазон температур, стверджуючи, що воно відбувається між  $1050$  і  $1500^\circ\text{C}$ . Високотемпературна модифікація  $\beta\text{-FeB}$  належить до структурного типу  $\text{CrB}$  (B33) і плавиться конгруентно. Для температури плавлення монобориду  $\beta\text{-FeB}$  в літературі також зустрічаються різні значення:  $1650^\circ\text{C}$  за даними Портного та ін. [91] або  $1590^\circ\text{C}$  за довідником Кубашевської [92].

Геміборид  $\text{Fe}_2\text{B}$ , який містить  $33,3\%$  (ат.) бору, утворюється за перитектичною реакцією  $l + \text{FeB} \leftrightarrow \text{Fe}_2\text{B}$ , у якій вміст бору в розплаві  $32,5\%$  (ат.) наближений до стехіометричного складу гемібориду заліза.

Серед інших бінарних сполук в подвійній системі  $\text{Fe-B}$  відомо також про утворення нижчого бориду  $\text{Fe}_3\text{B}$ , для якого знайдено кілька структурних модифікацій (табл. 1.8). Однак, серед дослідників і укладачів оглядів немає єдиної точки зору щодо термодинамічної стабільності цієї сполуки та її модифікацій. Іноді триферумборид розглядається як стабільний, наприклад у довіднику Лякішева [37] і монографії Круковіча та ін. [93], де його наведено на діаграмі стану (рис. 1.5, а) як високотемпературну фазу, стабільну в діапазоні температур від  $1150$  до  $1275^\circ\text{C}$  та з відчутною областю гомогенності шириною до  $2\%$  при  $1177^\circ\text{C}$ , базуючись на результатах Хана та ін. [85, 86]. Хоча дані цих та інших робіт щодо достовірності існування  $\text{Fe}_3\text{B}$  в сплавах не викликають сумнівів, тим не менш, більшість дослідників відносять цю сполуку до метастабільних. Так, діаграма стану системи  $\text{Fe-B}$  за результатами термодинамічної оптимізації Ромпаєя та ін. [94], наведена на рис. 1.5, б, мало відрізняється від представленої



a)



б)

Рисунок. 1.5 — Діаграма стану системи Fe–В:

a) — за даними довідника Лякішева [37];

б) — за термодинамічним описом Ромпаєя та ін. [94], розрахована за моделями впровадження (суцільні лінії) та заміщення (штрихові лінії).

в довіднику Масальського [29], яка містить лише дві бінарних сполуки і практично співпадає з результатами роботи Халлеманса та ін. [95], де використано термодинамічний розрахунок в рамках підходу CALPHAD.

Розчинність бору у фазах на основі заліза, як в ОЦК ( $\alpha$ -Fe), так і в ГЦК ( $\gamma$ -Fe), є дуже малою. При температурах 500 і 910 °С у фазі ( $\alpha$ -Fe) розчиняється не більше 0,001 і 0,13 % (ат.) бору відповідно. У ГЦК-фазі ( $\gamma$ -Fe) при температурах 910 і 1150 °С розчиняється близько 0,008 і 0,025 % (ат.) бору [96]. Розчинність заліза в борі досягає досить істотної величини 2 % [87].

На температуру поліморфного ОЦК-ГЦК перетворення ( $\alpha$ -Fe)  $\leftrightarrow$  ( $\gamma$ -Fe), що відбувається при 912 °С, бор суттєво не впливає. Температура  $T_C$  феромагнітно-парамагнітного перетворення (точка Кюрі) для сплавів двофазної області ( $\alpha$ -Fe) + Fe<sub>2</sub>B, згідно з довідником Банних [43], становить 769 °С. Температура Кюрі для об'ємноцентрованої модифікації триферумбориду ОЦТ-Fe<sub>3</sub>B становить 520 °С (793 К) [97].

### 1.5.2 Термодинамічні описи системи залізо–бор

В літературі відомо кілька термодинамічних описів двокомпонентної системи Fe–B. Детальний критичний аналіз наявних описів зроблений в статті Ромпаєя та ін. [94] і в роботі Ван-Енде та Джанга [98]. В першій з них представлено також результат термодинамічної оптимізації системи Fe–B з використанням моделей заміщення і впровадження. У дослідженні [98] для опису рідкої фази було використано модифіковану квазіхімічну модель (MQM), а для ОЦК та ГЦК твердих розчинів — моделі заміщення.

В роботі Палумбо та ін. [99], а пізніше Полетті і Баттезатті [100], було розраховано також метастабільну діаграму стану подвійної системи Fe–B, виходячи з моделей для метастабільного бориду Fe<sub>3</sub>B та аморфної фази і застосовуючи модель заміщення для рідкого і твердого розчинів. Останнім часом Шиманським та ін. [101] було опубліковано порівняння результатів

розрахунків, що базуються на комерційній базі даних для твердих розчинів SSOL5 (моделі заміщення) [102] та результатів, отриманих на моделях впровадження із роботи Ромпаєя та ін. [94] і виявилось, що кожен з цих описів має свої переваги і недоліки, залежно від розраховуваних властивостей.

## 1.6 Система молібден–залізо–бор

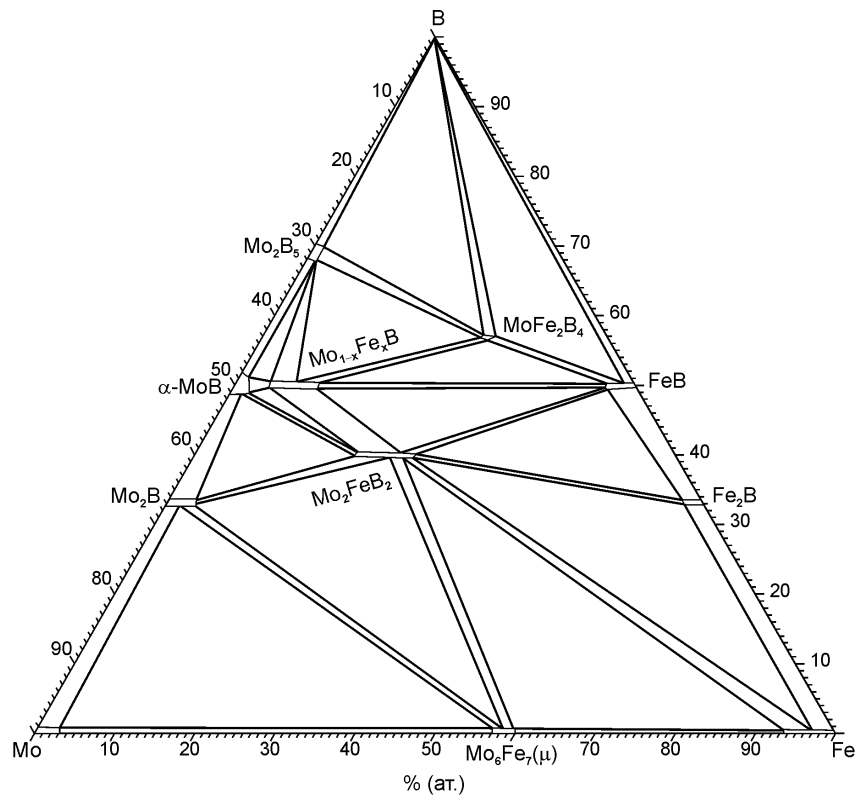
До початку нашої роботи фазові рівноваги у потрійній системі Мо–Fe–В були досліджені переважно в твердому стані. Узагальнення результатів і літературних даних по 2005 р. представлено в огляді [103]. В 1960-ті рр. вперше побудовано ізотермічні перерізи системи Мо–Fe–В в усьому інтервалі складів при 1000 і 1050 °С [104, 105].

В роботі Гладишевського та ін. [104] методами рентгенівського фазового аналізу і металографії досліджено зразки сплавів, приготовлені дуговою плавкою, після відпалу при 1000 °С 500 год та загартування у воду. Для приготування сплавів було використано порошки заліза, молібдену і бору чистотою 99,9% (мас.) Побудовано ізотермічний переріз системи при 1000 °С (рис. 1.6, а) і встановлено існування двох тернарних фаз:  $\text{Mo}_2\text{FeB}_2$  ( $\tau_1$ ) зі структурою типу  $\text{U}_3\text{Si}_2$  (табл. 1.9), яку раніше було виявлено в [106], та сполуки зі складом  $\text{Mo}_{1-x}\text{Fe}_x\text{B}$ , яка належить до структурного типу CrB (B33). Повідомляється, що в багатій на молібден області системи Мо–Fe–В існує двофазна рівновага між геміборидом молібдену  $\text{Mo}_2\text{B}$  та високотемпературною інтерметалідною фазою R-( $\text{Mo}_2\text{Fe}_3$ ) і відповідні трифазні рівноваги  $\text{Mo}_2\text{B} + \text{R-Mo}_2\text{Fe}_3 + (\text{Mo})$  та  $\text{Mo}_2\text{B} + \text{R-Mo}_2\text{Fe}_3 + \text{Mo}_2\text{FeB}_2$ .

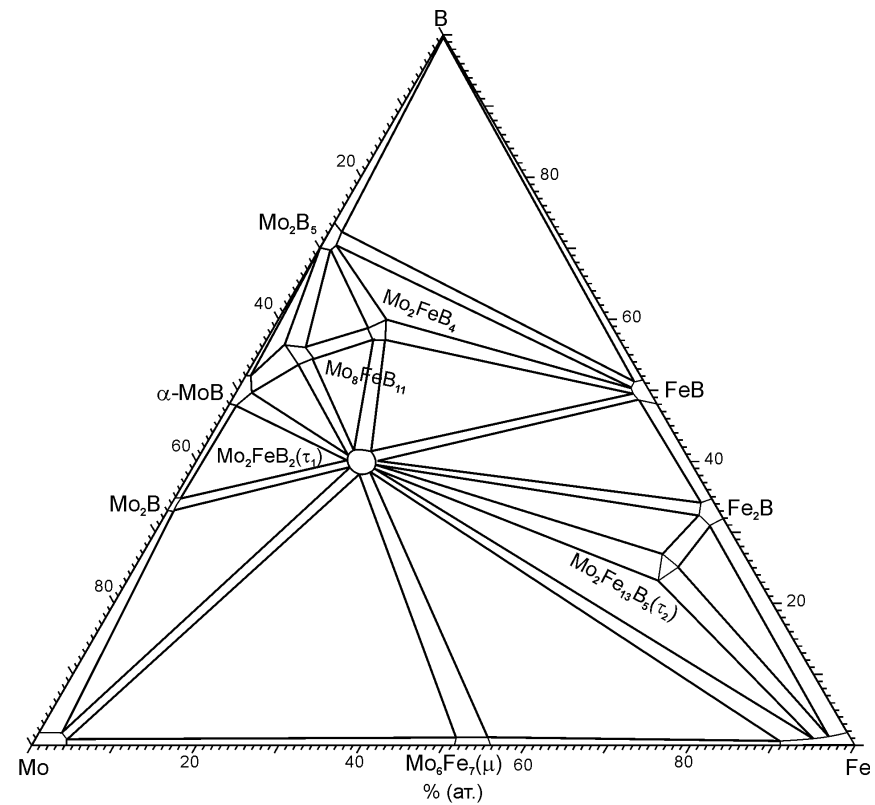
В дослідженні Хацке та ін. [105] побудовано ізотермічний переріз системи Мо–Fe–В при 1050 °С (рис. 1.6, б) за результатами металографічного та рентгеноструктурного дослідження виплавлених у дуговій печі і потім відпалених сплавів. В області складів, багатих на залізо, крім відомої раніше

тернарної фази  $\text{Mo}_2\text{FeB}_2$  ( $\tau_1$ ), виявили ще одну — тернарну сполуку складу  $\text{Mo}_2\text{Fe}_{13}\text{B}_2$  ( $\tau_2$ ) структурного типу  $\text{Ti}_3\text{P}$  (табл. 1.9). Крім того, в [105] повідомили про існування в області, багатій на бор, двох високоборидних тернарних фаз складу  $\text{Mo}_8\text{FeB}_{11}$  та  $\text{Mo}_2\text{FeB}_4$  ( $\tau_3$ ). В області, багатій на молібден, встановлено при  $1050^\circ\text{C}$  існування двофазної рівноваги між фазою на основі молібдену (Mo) та тернарним боридом  $\text{Mo}_2\text{FeB}_2$  ( $\tau_1$ ) і відповідних трифазних рівноваг (Mo) +  $\text{Mo}_2\text{FeB}_2$  +  $\text{Mo}_2\text{B}$  та  $\text{Mo}_2\text{B}$  +  $\text{Mo}_2\text{FeB}_2$  ( $\tau_1$ ) +  $\mu$ -( $\text{Mo}_6\text{Fe}_7$ ), що відрізняється від результатів Гладишевського та ін. [104] при  $1000^\circ\text{C}$ .

Ізотермічний переріз трикомпонентної системи Mo–Fe–B при  $1050^\circ\text{C}$  (рис. 1.6, в) наново побудований в дослідженні Лейте-Яспера та ін. [107] через понад три десятиліття після виходу попередніх робіт Гладишевського та ін. [104] і Хацке та ін. [105]. Сплави 20 складів в усьому концентраційному інтервалі були приготовлені шляхом реакційного спікання або виплавлені у дуговій печі з вихідних матеріалів із вмістом основного компонента не менше 99,9% (мас.). Досліджували сплави, відпалені при  $1050^\circ\text{C}$  протягом 7 або 14 днів. Окремі сплави відпалювали при  $1350$ ,  $1400$  або  $1500^\circ\text{C}$  від 2 до 4 днів, залежно від складу. Сплави вивчили за допомогою рентгенівського фазового аналізу (РФА) за методом Рітвельда і растрової (скануючої) електронної мікроскопії (СЕМ) із локальним рентгеноспектральним аналізом (ЛРСА). В результаті дослідження знайдено три стабільні тернарні фази (див. табл. 1.9):  $\text{Mo}_{1-x}\text{Fe}_x\text{B}$  (структурний тип CrB),  $\text{Mo}_{1+x}\text{Fe}_{2-x}\text{B}_4$  ( $\tau_3$ ) (структурний тип  $\text{Ta}_3\text{B}_4$ ) і  $\text{Mo}_2\text{FeB}_2$  ( $\tau_1$ ) (структура типу  $\text{U}_2\text{Si}_3$ ). Боридній фазі структурного типу  $\text{Ti}_3\text{P}$  автори [107] приписують склад  $\text{Mo}_{0,2}\text{Fe}_{2,8}\text{B}$  ( $\tau_2$ ), вважаючи, що вона стабільна у вузькому інтервалі температур  $1080$ – $1110^\circ\text{C}$ , і розглядають її як стабілізований молібденом твердий розчин на основі метастабільного триферумбориду  $\text{Fe}_3\text{B}$ .



а)



б)

Рисунок 1.6 — Изотермичні перерізи системи Мо–Fe–В:

а) — при 1000 °С [104]; б) — при 1050 °С [105];

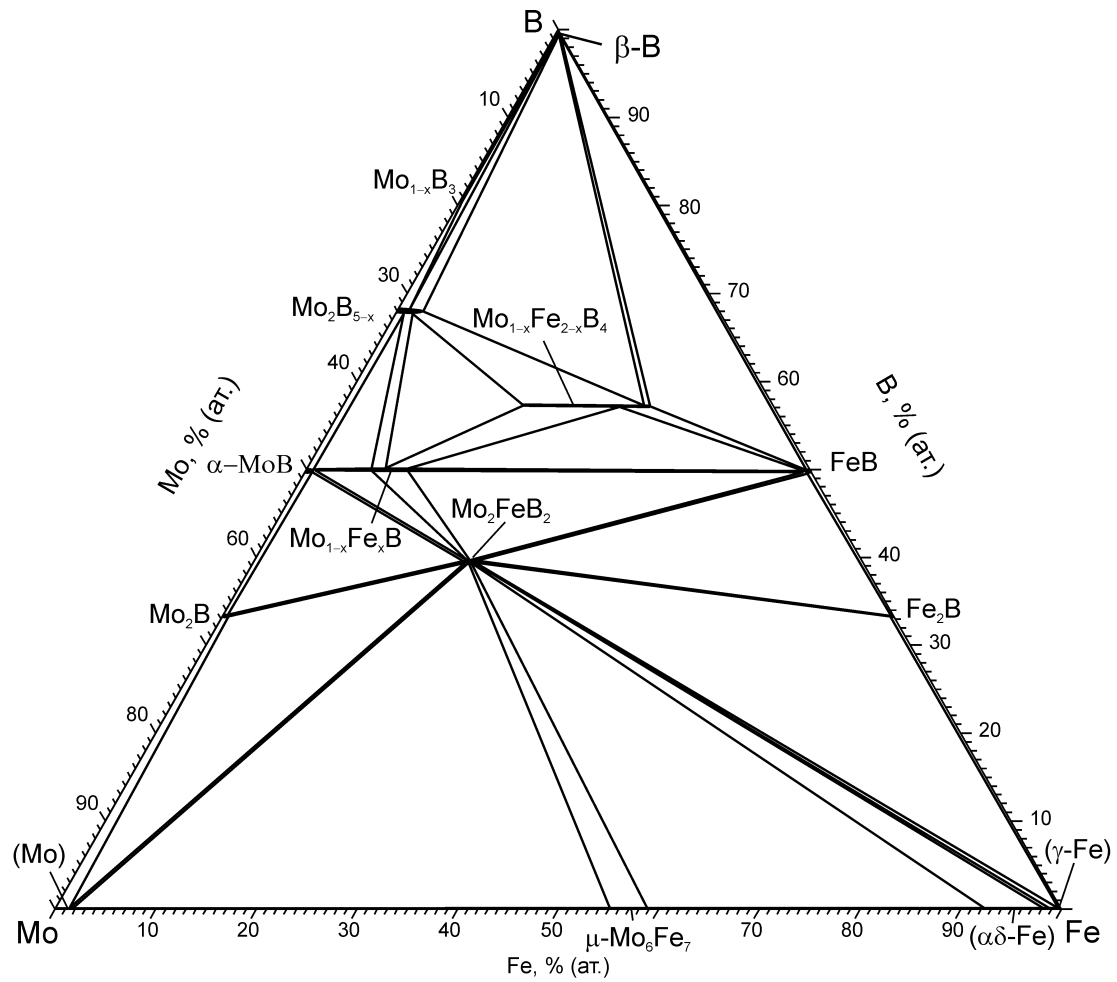


Рисунок 1.6 (продовження) — Ізотермічні перерізи системи Мо–Fe–В:

в) — при 1050 °С [107].

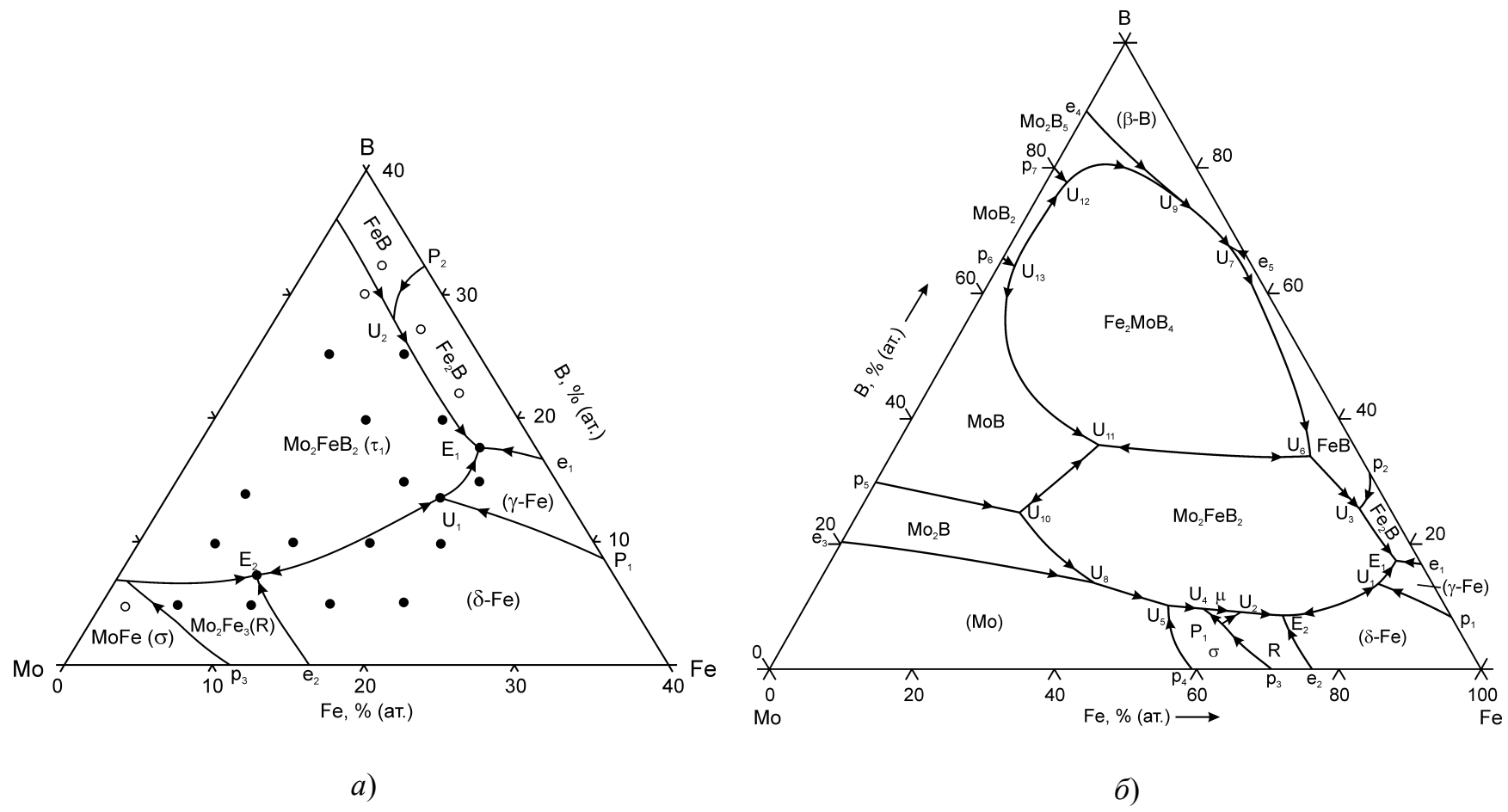


Рисунок 1.7 — Поверхня ліквідуса системи Мо–Fe–В [108]:

(a) — за результатами експериментальних досліджень, (б) — за термодинамічним розрахунком.



Таблиця 1.9 — Кристалічна структура і періоди ґратки тернарних фаз в системі Мо–Fe–В

Фаза	Кристалічна структура			Періоди ґратки, пм			Коментарі	Джерело
	Символ Пірсона	Просторова група	Прототип	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>		
Mo <sub>2</sub> FeB <sub>2</sub> (τ <sub>1</sub> )	tP10	P4/mbm	U <sub>2</sub> Si <sub>3</sub>	578,2	—	314,8	—	[106]
				580,7	—	314,2	відпалений при 1000 °С	[104]
				577,26	—	314,61	відпалений при 1050 °С	[107]
Mo <sub>0,2</sub> Fe <sub>2,8</sub> B (τ <sub>2</sub> )	tP32	P4 <sub>2</sub> /n	Ti <sub>3</sub> P	863,4	—	428,1	відпалений при 1050 °С	[105]
				863,17(7)	—	431,30(8)	—	[107]
Mo <sub>1+x</sub> Fe <sub>2-x</sub> B <sub>4</sub> (τ <sub>3</sub> )	oI14	Immm	Ta <sub>3</sub> B <sub>4</sub>	311	1427	319	при x = 1	[105]
				299,6	1279	309,9	при x = 0,06	[107]
Mo <sub>1-x</sub> Fe <sub>x</sub> B	oC8	Cmcm	CrB	315,7	839,7	306,3	6,5–9% (ат.) Fe при 50% (ат.) В	[107]
				315,26	841,86	306,62	відпалений при 1050 °С	[105]
				315,26	841,86	306,62	у сплаві Mo <sub>45</sub> Fe <sub>5</sub> B <sub>50</sub> , відпаленому при 1050 °С	[107]

У роботі Янга та ін. [108], яка з'явилася в літературі під час завершення нашого дослідження, вивчали фазові співвідношення у системі Мо–Fe–В, комбінуючи термодинамічне моделювання із результатами експериментів. Приготовлені електродуговою плавкою сплави 20 складів із вмістом заліза понад 60 % (ат.) були досліджені в литому стані методами РФА, СЕМ/ЛРСА та циклічної ДСК. В результаті побудовано фрагмент проекції поверхні ліквідуса на основі ідентифікації первинно кристалізованих фаз і визначення температур ліквідуса із кривих ДСК. Представлено політермічний переріз при 3,5 % (мас.) бору і 0–15 % (мас.) молібдену ( $\text{Mo}_{84,2}\text{V}_{15,8}$ – $\text{Mo}_{8,1}\text{Fe}_{75,2}\text{V}_{16,7}$ ). Виявлено області первинної кристалізації фаз ( $\delta$ -Fe) та ( $\gamma$ -Fe) на основі заліза, інтерметалідів  $\sigma$ -(MoFe) і R-( $\text{Mo}_2\text{Fe}_3$ ), боридів  $\text{Mo}_2\text{FeV}_2$  ( $\tau_1$ ),  $\text{Fe}_2\text{V}$  і FeV, а також представлено 4 інваріантні реакції в області, багатій на залізо. На основі цих результатів і даних з літератури було отримано за методиками CALPHAD набір термодинамічних параметрів для опису системи Мо–Fe–В та розраховано проекцію поверхні ліквідуса в усьому концентраційному інтервалі (рис. 1.7).

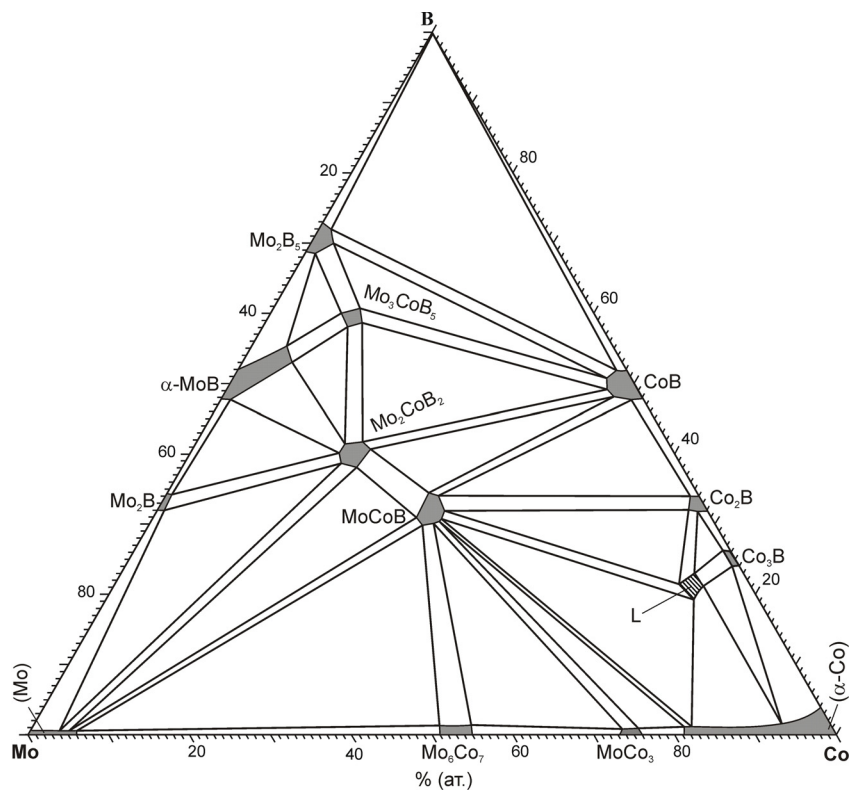
Ці ж автори в іншій роботі [20] детально дослідили вплив добавок молібдену до 15 % (мас.) або 8,1 % (ат.) на структуру сплаву  $\text{Fe}_{84}\text{V}_{16}$  (96,5 % (мас.) Fe – 3,5 % (мас.) V) у литому стані і на його корозійну стійкість до розплавленого цинку. Що стосується дослідження різноманітних властивостей сплавів на основі системи Мо–Fe–В, то цій тематиці присвячено чимало робіт, бібліографія налічує кілька десятків джерел [103].

### 1.7 Система молібден–кобальт–бор

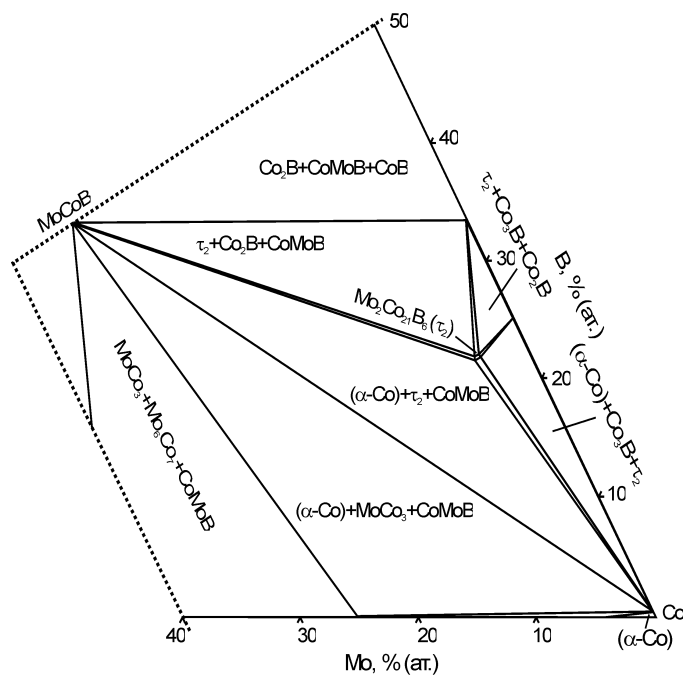
В літературі зовсім небагато відомостей про дослідження властивостей сплавів і фазових рівноваг у потрійній системі Мо–Co–В. В роботі [105] їх вивчали в твердому стані, а в [109] — у твердому стані і при температурах плавлення.

У вказаному дослідженні Хацке та ін. [105] вперше було побудовано ізотермічний переріз (рис. 1.8, а) системи Мо–Со–В при 1100 °С в усьому концентраційному інтервалі. Виплавлені в дуговій печі і потім відпалені сплави вивчали за допомогою рентгеноструктурного і металографічного дослідження. В результаті виявлено існування чотирьох тернарних боридів:  $\text{Mo}_2\text{CoV}_2$  ( $\tau_1$ ),  $\text{Mo}_2\text{Co}_{21}\text{V}_6$  ( $\tau_2$ ),  $\text{MoCoV}$  та  $\text{Mo}_3\text{CoV}_6$ . Їх кристалографічні характеристики наведені в табл. 1.10. Температура плавлення частини досліджених в [105] сплавів з області Со– $\text{Co}_2\text{V}$ – $\text{MoCoV}$ – $\text{MoCo}_3$  виявилася нижчою за температуру відпалу 1100 °С, тому на ізотермічному перерізі відповідний концентраційний інтервал відокремлено пунктиром як область із рівновагами за участю рідкої фази. При цьому склад кубічної фази  $\text{Mo}_2\text{Co}_{21}\text{V}_6$  ( $\tau_2$ ), яка належить до структурного типу  $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$ , також опинився в області рівноваг за участю розплаву.

В роботі [109] досліджено в литому і відпаленому стані сплави 48 складів із області, багатой на кобальт. В результаті для системи Мо–Со–В побудовано фрагмент ізотермічного перерізу при 800 °С (рис. 1.8, б), на якому присутні дві тернарні фази:  $\text{Mo}_2\text{Co}_{21}\text{V}_6$  ( $\tau_2$ ) і  $\text{MoCoV}$ . Також побудовано фрагмент проекції поверхні ліквідуса (рис. 1.9) при вмісті молібдену і бору до 40 % (ат.) і 45 % (ат.) відповідно. На цій проекції як еквіатомну  $\text{MoCoV}$ , так і кубічну  $\text{Mo}_2\text{Co}_{21}\text{V}_6$  ( $\tau_2$ ) фази показано такими, що кристалізуються за інконгруентним способом. Вказано рівняння 7 чотирифазних інваріантних реакцій без даних про температуру і складу фаз. Відповідно, 5 із наведених чотирифазних реакцій відносяться до перехідного  $U$ -типу, а 2 — до евтектичного:  $L_E \leftrightarrow (\alpha\text{-Co}) + \text{Co}_2\text{V} + \text{Mo}_2\text{Co}_{21}\text{V}_6$  та  $L_E \leftrightarrow (\alpha\text{-Co}) + \text{MoCo}_3 + \text{MoCoV}$ .



a)



b)

Рисунок 1.8 — Ізотермічні перерізи системи Мо–Со–В:

a) при 1100 °С [105]; б) при 800 °С [109].

Таблиця 1.10 — Кристалічна структура та періоди ґратки тернарних фаз в системі Мо–Со–В

Фаза	Кристалічна структура			Періоди ґратки, пм			Джерело
	Символ Пірсона	Просторова група	Прототип	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	
Мо <sub>2</sub> СоВ <sub>2</sub> (τ <sub>1</sub> )	<i>oI10</i>	<i>Immm</i>	W <sub>2</sub> СоВ <sub>2</sub>	708,7	456,4	316,4	[110]
Мо <sub>2</sub> Со <sub>21</sub> В <sub>6</sub> (τ <sub>2</sub> )	<i>cF116</i>	<i>F4m<math>\bar{3}</math>4m</i>	Cr <sub>21</sub> W <sub>2</sub> C <sub>6</sub>	1049,8	—	—	[111]
МоСоВ	<i>oP12</i>	<i>Pnma</i>	TiNiSi	574,1	323,2	663,4	[112]
МоСо <sub>2</sub> В <sub>4</sub>	<i>oI14</i>	<i>Immm</i>	Мо <sub>2</sub> FeВ <sub>4</sub>	307,9(5)	1257(1)	301,8(5)	[113]
Мо <sub>3</sub> СоВ <sub>3</sub> (τ <sub>3</sub> )	<i>oS28</i>	<i>CmCm</i>	W <sub>3</sub> СоВ <sub>3</sub>	316,2	842,8	1073	[114]
Мо <sub>3</sub> СоВ <sub>4</sub>				—	—	—	[115]
Мо <sub>3</sub> СоВ <sub>6</sub>	(?)	(?)	(?)	(?)	(?)	(?)	[105]

Примітки: — — те саме, — не існує; (?) — не визначено.

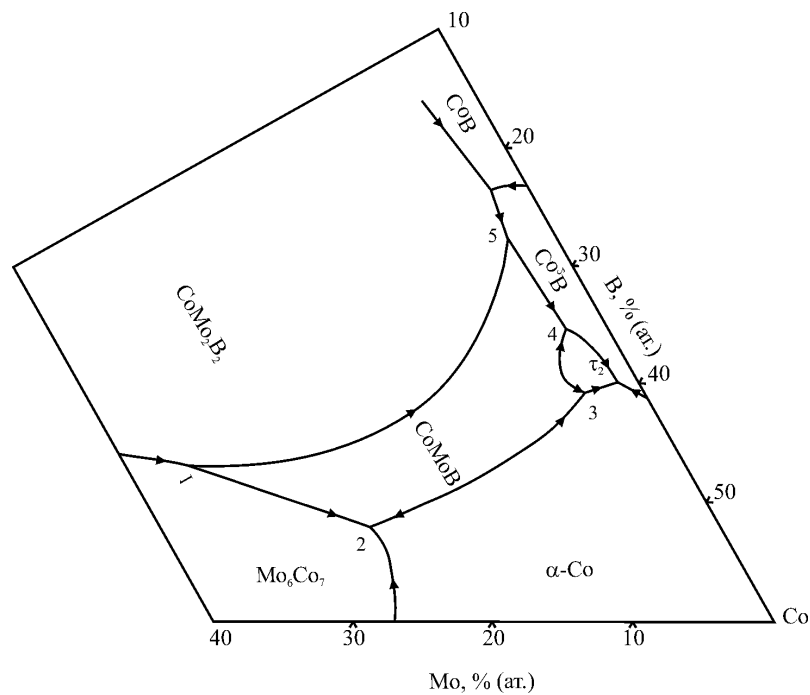


Рисунок 1.9 — Проекція поверхні ліквідуса системи Мо–Со–В у області, багатій на кобальт [109].

### 1.8 Система молібден–нікель–бор

Фазові рівноваги в потрійній системі Мо–Ni–В експериментально вивчені в твердому стані [64, 116, 117], а рівноваги за участю рідкої фази досліджували як експериментально [118, 119], так і методами термодинамічного моделювання [120, 121]. Детальний огляд робіт із вивчення фазових рівноваг і перетворень в системі Мо–Ni–В представлено в статті [65]. За літературними даними у системі Мо–Ni–В існує принаймні 5 тернарних фаз, кристалографічні характеристики яких наведені в табл. 1.11. Існування трьох, а саме:  $\text{Mo}_2\text{NiB}_2$  ( $\tau_1$ ),  $\text{Mo}_3\text{NiB}_3$  ( $\tau_2$ ) і  $\text{Mo}_3\text{NiB}_{11}$  ( $\tau_3$ ) можна вважати встановленим надійно.

Складний борид  $\text{Mo}_2\text{NiB}_2$  ( $\tau_1$ ) було вперше знайдено в роботах [110, 122, 123]. За експериментальними даними Рігера та ін. [122] температура початку плавлення сплавів, які містять 97–98 % (мас.)  $\text{Mo}_2\text{NiB}_2$ , становить 1800 °С. За

Таблиця 1.11 — Кристалічна структура та періоди ґратки тернарних фаз в системі Мо–Ni–В

Фаза	Кристалічна структура			Періоди ґратки, пм			Коментарі	Джерело
	Символ Пірсона	Просторова група	Прототип	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>		
Mo <sub>2</sub> NiB <sub>2</sub> (τ <sub>1</sub> )	<i>oI10</i>	<i>Immm</i>	Mo <sub>2</sub> NiB <sub>2</sub>	455	707	318	—	[110]
				455,7(5)	707,5(5)	317,9(5)	—	[122]
				457,0	708,7	317,1	—	[9]
				457,46	708,7	317,1	спечений	[11]
Mo <sub>3</sub> Ni <sub>10</sub> B <sub>11</sub> (τ <sub>2</sub> )	<i>oP</i>	(?)	(?)	619,7	1073,7	302,1	стабільний при 950 °С	[64]
Mo <sub>3</sub> NiB <sub>3</sub> (τ <sub>3</sub> )	<i>oC*</i>	<i>Cmmm</i>	W <sub>3</sub> CoB <sub>3</sub>	841,8	1073,4	317,5	—	[114]
				842,5	1074,9	318,3	дана як Mo <sub>30</sub> Ni <sub>14</sub> B <sub>33</sub> при 950 °С	[64]
Mo <sub>3</sub> Ni <sub>20</sub> B <sub>17</sub>	<i>oP*</i>	(?)	(?)	755,3	1308,8	298,5	стабільний при 950 °С	[64]
Mo <sub>4</sub> Ni <sub>23</sub> B <sub>29</sub>	<i>oP*</i>	(?)	(?)	875,0	939,8	307,4	стабільний при 950 °С	[64]
Mo <sub>2</sub> NiB <sub>4</sub>	<i>oI14</i>	<i>Immm</i>	Ta <sub>3</sub> B <sub>4</sub>	(?)	(?)	(?)	не підтверджено	[123]
Mo <sub>3</sub> Ni <sub>3</sub> B	<i>cF</i>	<i>Fd<math>\bar{3}m</math></i>	W <sub>2</sub> Fe <sub>4</sub> C (?)	1083	—	—	структура метастабільного η-карбіду M <sub>6</sub> C	[124]

Примітки: — не існує; (?) — не визначено.

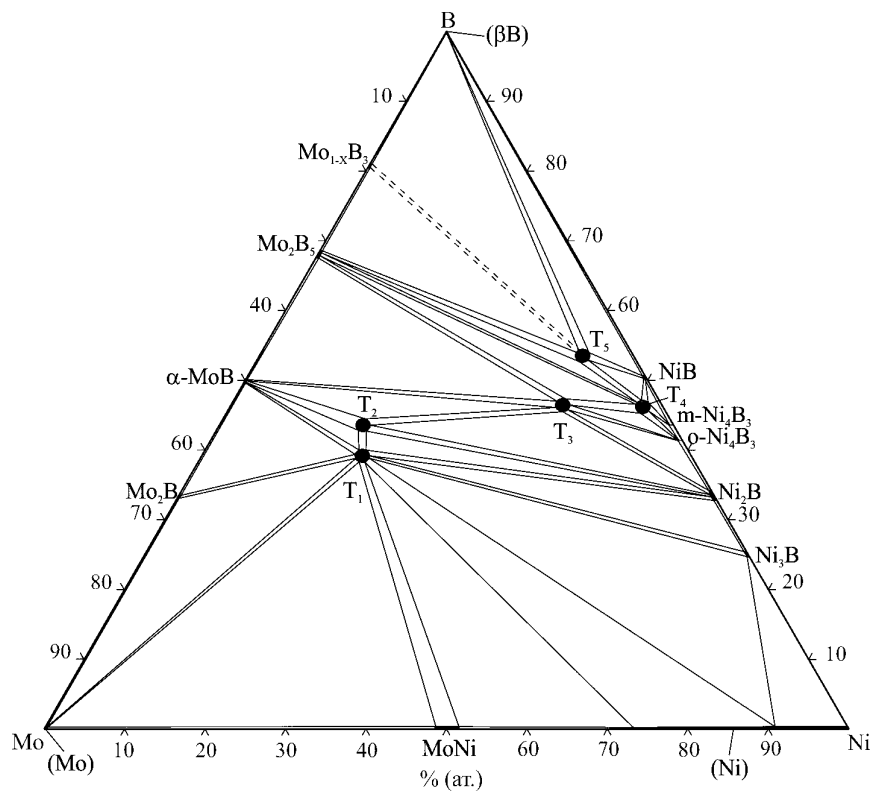
термодинамічним розрахунком Морішита та ін. [120] фаза  $\text{Mo}_2\text{NiB}_2$  плавиться інконгруентно при температурі близько  $1627^\circ\text{C}$  ( $1900\text{ K}$ ).

Про тернарну фазу  $\text{Mo}_3\text{NiB}_3$  ( $\tau_3$ ) вперше повідомили в роботах [114, 117]. Її структуру встановили методом монокристалного рентгеноструктурного аналізу зразків, отриманих спіканням при  $1750^\circ\text{C}$  1 год і відпалених при температурі  $1400^\circ\text{C}$  [114]. В області складів  $\text{Mo}_{40\dots42,5}\text{Ni}_{15\dots12}\text{B}_{45}$ , близьких до стехіометрії  $\text{Mo}_3\text{NiB}_3$ , Кузьма та ін. [117] знайшли фазу із невідомою кристалічною структурою у зразках, відпалених при  $1400^\circ\text{C}$  20 год і потім при  $800^\circ\text{C}$  впродовж 240–670 год. Сполуку близького складу  $\text{Mo}_{30}\text{Ni}_{14}\text{B}_{33}$  ( $\text{Mo}_{38,9}\text{Ni}_{18,2}\text{B}_{42,9}$ ) було виявлено Оморі та ін. [64] у зразках, відпалених при  $950^\circ\text{C}$  550–2800 год. Судячи із періодів ґратки (табл. 1.11), вона є тією ж  $\text{Mo}_3\text{NiB}_3$ .

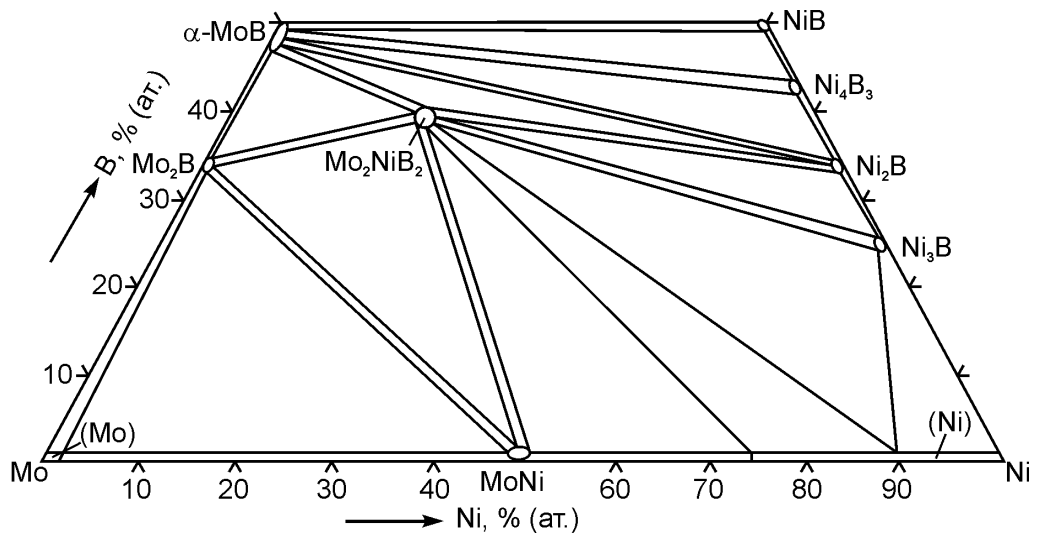
Про тернарний борид складу  $\text{Mo}_3\text{NiB}_{11}$  ( $\tau_2$ ) вперше повідомили в роботі Хашке та ін. [105]. Пізніше цю фазу виявили в дослідженні Оморі та ін. [64]. Кристалічна структура цього бориду залишається невстановленою — наведено її рентгенограму та вказано лише періоди ґратки за припущення, що вона належить до ромбічної сингонії (табл. 1.11). В роботі [64] побудовано ізотермічний переріз системи  $\text{Mo-Ni-B}$  при  $950^\circ\text{C}$  в усій області складів (рис. 1.10, а) на даних для сплавів, відпалених від 550 до 2800 год. Автори знайшли п'ять тернарних сполук: крім відомих раніше фаз  $\text{Mo}_2\text{NiB}_2$ ,  $\text{Mo}_3\text{NiB}_3$  і  $\text{Mo}_3\text{NiB}_{11}$  ( $\tau_1$ ,  $\tau_3$ ,  $\tau_2$ ), вони заявили про ще дві тернарні фази (табл. 1.11):  $\text{MoNi}_{20}\text{B}_{17}$  і  $\text{Mo}_4\text{Ni}_{23}\text{B}_{29}$ , існування яких поки що ніким не підтверджено.

Окрім того, Штейніц та ін. [123] повідомили про сполуку  $\text{Mo}_2\text{NiB}_4$  із кристалічною структурою, близькою до структурного типу  $\text{Cr}_3\text{B}_4$ , а також про стабілізацію нікелем фази на основі високотемпературної модифікації монобориду молібдену  $\beta\text{-MoB}$  до порівняно низької температури, яку не вказано (можливо,  $1500^\circ\text{C}$ , при якій отримані їхні зразки). В роботі Хашке та ін. [105] підтвердили, що нікель стабілізує моноборид  $\beta\text{-MoB}$  до  $1600^\circ\text{C}$ , і такий борид, склад якого вони представили як  $\text{Mo}_{0,7}\text{Ni}_{0,1}\text{B}$ , за їх даними, міститься у





a)



b)

Рисунок 1.10 — Ізотермічні перерізи системи Мо–Ni–В:  
 а) — при 950 °С за даними [64]; б) — при 1000 °С [116].

сплавi складу  $\text{Mo}_{15}\text{Ni}_{30}\text{B}_{55}$ . Автори стверджують, що встановлено існування двох багатих на бор тернарних боридів із невідомою кристалічною структурою (табл. 1.11):  $\text{Mo}_3\text{NiB}_6$  та " $\text{Mo}_5\text{Ni}_{20}\text{B}_{75}$ ", перший з яких знаходиться у рівновазі із фазою  $\text{Mo}_2\text{NiB}_2$  ( $\tau_2$ ). Проте в подальших дослідженнях, включаючи роботу Оморі та ін. [64], тернарних сполук складу  $\text{Mo}_2\text{NiB}_4$ ,  $\text{Mo}_3\text{NiB}_6$  та " $\text{Mo}_5\text{Ni}_{20}\text{B}_{75}$ " не було виявлено.

Фазові рівноваги в системі  $\text{Mo-Ni-B}$  у твердому стані досліджували в кількох роботах: в [116] при 800, 1000 і 1200 °С, в [117] при 800 °С і в [64] при 950 °С. В області, багатій на нікель, результати цих робіт узгоджуються, але в області, багатій на молібден, результати більш ранніх досліджень [116, 117, 125] розходяться з даними пізнішого дослідження [64]. Так, за даними робіт Коломицева та ін. [116, 125] і Кузьми та ін. [117] при температурах 800, 1000 і 1200 °С в області, багатій на молібден, потрійної системи  $\text{Mo-Ni-B}$  геміборид  $\text{Mo}_2\text{B}$  перебуває в рівновазі з еквіатомним інтерметалідом  $\text{MoNi}$  та існують відповідні трифазні рівноваги:  $\text{Mo}_2\text{B} + \text{Mo}_2\text{NiB}_2 + \text{MoNi}$  та  $\text{Mo}_2\text{B} + (\text{Mo}) + \text{MoNi}$ . За даними Оморі та ін. [64] при 950 °С спостерігається альтернативна картина: тернарний борид  $\text{Mo}_2\text{NiB}_2$  знаходиться у рівновазі із фазою на основі молібдену ( $\text{Mo}$ ), відповідно, у молібденовому куті існують трифазні рівноваги:  $(\text{Mo}) + \text{Mo}_2\text{NiB}_2 + \text{MoNi}$  та  $(\text{Mo}) + \text{Mo}_2\text{NiB}_2 + \text{Mo}_2\text{B}$ .

Часткові ізотермічні перерізи опубліковані для температур 800 °С [116, 117] та 1000 °С [116] (рис. 1.10, б). В роботах Коломицева та ін. [116, 125] виплавлено близько 200 сплавів в дуговій печі, проведено їх відпал при 1200, 1000 або 800 °С протягом 500 год та швидке охолодження від цих температур. Дослідження проводили рентгенівським та металографічним методами. В [116] досліджено сплави із вмістом бору до 50 % (ат.).

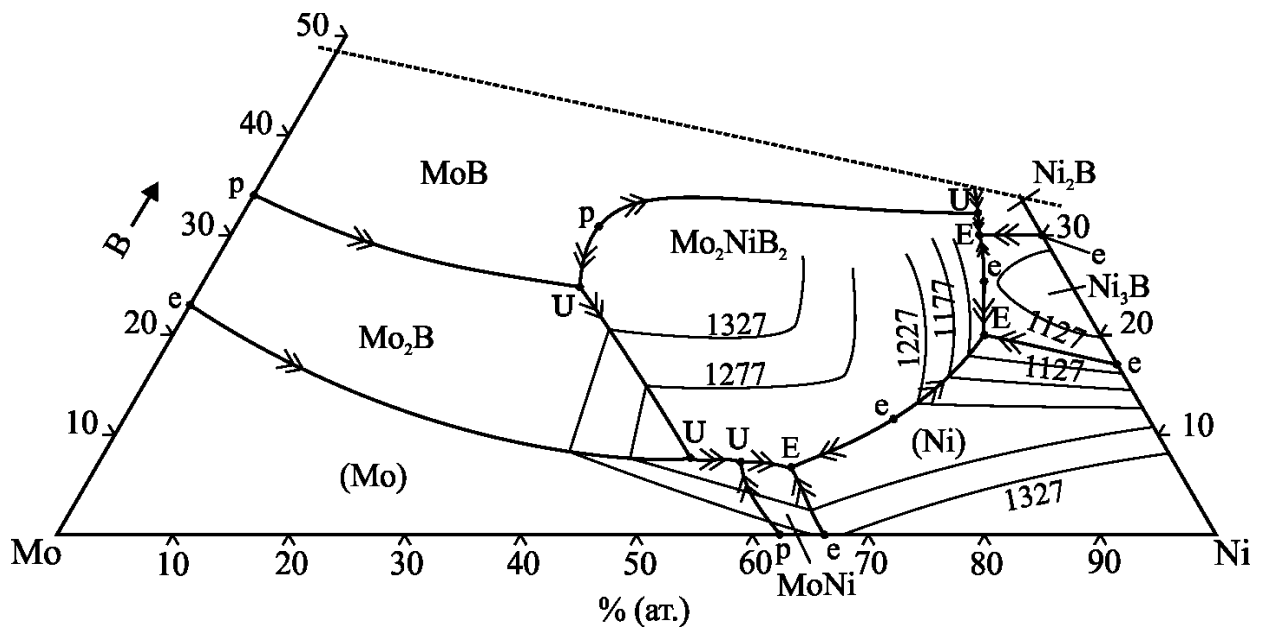
В дослідженні Кузьми та ін. [117] для приготування сплавів використовували порошки молібдену чистотою 99,98 % (мас.), нікелю — 99,99 % (мас.), та бору — 99,3 % (мас.). Шихту спочатку було спресовано, потім

переплавлено у дуговій печі. В подальшому сплави відпалювали при 1400 °С 20 год, потім охолоджували до 800 °С і витримували при цій температурі 240–670 год, залежно від складу. Приготовлено і досліджено рентгенівським методом сплави із вмістом бору до 70 % (ат.).

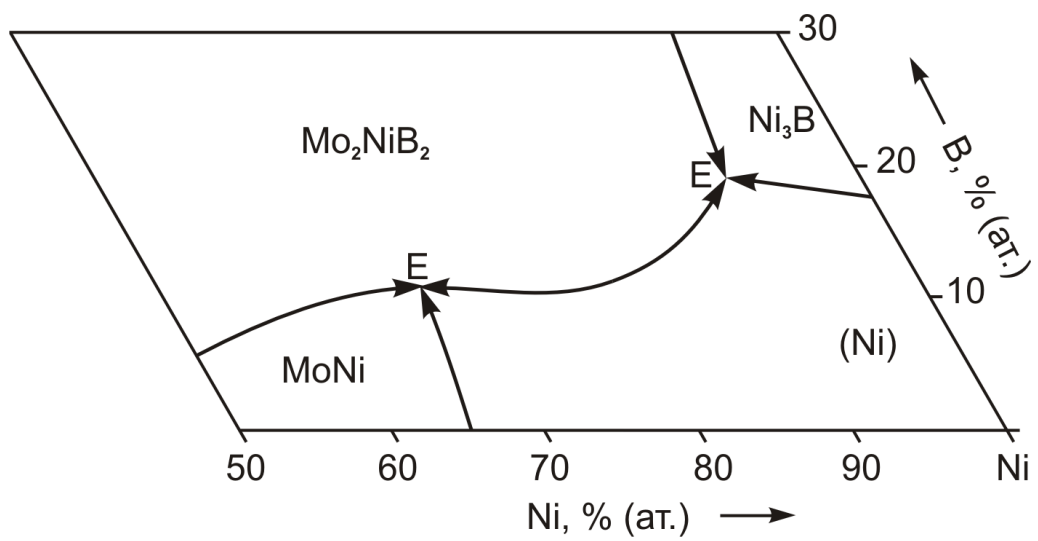
Між даними Коломицева та ін. [116] і Кузьми та ін. [117] немає відмінностей щодо фазових рівноваг при цих температурах в областях, багатих на метали, але є відмінності в області із вмістом бору понад 40 % (ат.). Так, у [116] виявлено тільки одну потрійну фазу  $\text{Mo}_2\text{NiB}_2$ , тоді як автори [117] на ізотермічному перерізі при 800 °С представили дві:  $\text{Mo}_2\text{NiB}_2$  ( $\tau_1$ ) та сполуку, склад якої відповідає нині відомій  $\text{Mo}_3\text{NiB}_3$  ( $\tau_3$ ).

У роботі Оморі та ін. [64], зробленій пізніше, чистота вихідних металічних компонентів була не гіршою ніж 99,9 % (мас.), а бору — 99 % (мас.). Сплави відпалювали при температурі 950 °С не менше 200 год та досліджували рентгенівським і металографічним методами. В результаті побудовано ізотермічний переріз при 950 °С (див. рис. 1.10, а), який у багатій на молібден області відрізняється від рівноваг, наведених у [116, 117] для температур 800 і 1000 °С. Автори кожної наступної роботи знали про результати попередніх досліджень, отже, висновок Оморі та ін. [64] щодо іншого характеру фазових рівноваг в системі  $\text{Mo-Ni-B}$  зроблено на основі певних результатів.

В іншій, більш ранній роботі Оморі та ін. [118] побудовано проекцію поверхні ліквідуса в області  $\text{Mo-MoB-Ni}_2\text{B-Ni}$  (рис. 1.11, а). Сплави, приготовлені дуговою плавкою і досліджені в литому стані, а також після відпалу при 1000 °С 555 год, методами світлової мікроскопії, термічного та рентгенівського фазового аналізів. Встановлені поля первинної кристалізації фаз ( $\text{Ni}$ ),  $\text{Ni}_3\text{B}$ ,  $\text{Ni}_2\text{B}$ ,  $\text{MoNi}$ , ( $\text{Mo}$ ),  $\text{Mo}_2\text{B}$ ,  $\text{MoB}$  та  $\text{Mo}_2\text{NiB}_2$  ( $\tau_1$ ) і визначено характер 7 інваріантних чотирифазних реакцій: 3 евтектичних і 4 перехідних  $U$ -типу (перитектично-евтектичні). Температуру і склад фаз визначено для евтектичних рівноваг. На поверхні ліквідуса за даними Оморі та ін. [118] в області, багатій на



a)



б)

Рисунок 1.11 — Поверхня ліквідуса системи Мо–Ni–В:

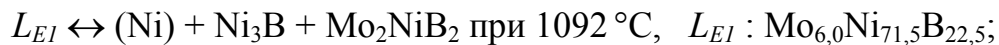
a) — в області Мо–МоВ–Ni<sub>2</sub>В–(Ni) [118];

б) — в області, багатій на нікель [119].

молібден, існує лінія  $L + (\text{Mo}) + \text{Mo}_2\text{NiB}_2$ , якій на поверхні солідуса має відповідати двофазна рівновага  $(\text{Mo}) + \text{Mo}_2\text{NiB}_2$ . Ця рівновага вказана тими ж авторами [64] на ізотермічному перерізі при  $950^\circ\text{C}$ , але вона відсутня на ізотермічних перерізах при  $800$  і  $1000^\circ\text{C}$  [116, 117]. На перерізі  $\text{MoB}-\text{Ni}_2\text{B}$  фазові рівноваги на поверхні солідуса, які задаються будовою поверхні ліквідуса [118], мають суттєві розбіжності з ізотермічним перетином [64] при  $950^\circ\text{C}$ : на поверхні солідуса має бути рівновага між  $\text{MoB}$  і  $\text{Ni}_2\text{B}$ , а не фазові рівноваги за участю тернарних фаз  $\text{Mo}_3\text{NiB}_3$  ( $\tau_3$ ) та  $\text{Mo}_3\text{NiB}_{11}$  ( $\tau_2$ ). Слід врахувати, що температури ізотермічних перерізів  $950$  і  $1000^\circ\text{C}$  доволі близькі до температур плавлення/кристалізації у системі  $\text{Ni}-\text{B}$ , які попадають в інтервал  $1021-1117^\circ\text{C}$  [29, 37, 80]. Також слід зауважити, що для узгодження отриманих експериментальних даних для трикомпонентних сплавів із діаграмою стану подвійної системи  $\text{Mo}-\text{B}$  авторам [118] прийшлося припустити, що евтектика  $(\text{Mo}) + \text{Mo}_2\text{B}$  містить  $13\%$  (ат.) бору — менше, ніж за даними літературних джерел [61].

В роботі Волкова та ін. [119] за результатом дослідження близько 30 сплавів (рис. 1.11, б) із вмістом до  $\sim 20\%$  (ат.) бору та до  $45\%$  (ат.) молібдену були підтвержені дані щодо існування квазібінарної евтектики  $(\text{Ni}) + \text{Mo}_2\text{NiB}_2$  та інші особливості будови поверхні ліквідуса в області  $\text{Ni}-\text{MoNi}-\text{Mo}_2\text{NiB}_2-\text{Ni}_3\text{B}$ .

В роботі Морішита та ін. [120] шляхом термодинамічного моделювання за методами CALPHAD побудовано проекцію поверхні ліквідуса для області складів із вмістом бору до  $50\%$  (ат.), і знайдено шість інваріантних рівноваг за участю рідкої фази та тернарного бориду  $\text{Mo}_2\text{NiB}_2$  ( $\tau_1$ ):





Поверхня ліквідуса, розрахована Морішитою та ін. [120] узгоджується із характером фазових рівноваг отриманим експериментально в роботі Оморі та ін. [118], але помітно відрізняється за температурами і складом фаз. Так, розраховані і експериментально отримані координати трифазних евтектик відрізняються на  $\sim 3\%$  (ат.) та  $\sim 50^\circ\text{C}$ , а двофазних евтектик в обмежуючих подвійних системах — на  $\sim 1\%$  (ат.) і  $10^\circ\text{C}$ . Самі автори вважають це добрим узгодженням термодинамічного розрахунку з експериментом. У більш пізньому розрахунку тих же авторів [121] наведено практично такий же результат стосовно системи Мо–Ni–В, як і в [120]. Результати цих розрахунків також узгоджуються з наведеними Волковим та ін. [119] експериментальними результатами для багатой на нікель області складів, що перекривається.

Властивості сплавів потрійної системи Мо–Ni–В інтенсивно вивчалися, але за даними сучасних оглядів [65, 103] кількість робіт по цій системі приблизно вдвічі менша, ніж для сплавів системи Мо–Fe–В.

## Висновки до розділу 1

Таким чином, виходячи з аналізу сучасної літератури, можна зробити висновок, що інтерес до досліджень сплавів із боридною твердою фазою в останні десятиліття підвищується, особливо в таких країнах як Японія, Китай і США. Перспективним є створення твердих сплавів на основі комплексно легированої боридної твердої фази із нікелево-залізною зв'язкою, зносостійких покриттів, а також твердих припоїв та заповнюючих матеріалів для з'єднань деталей із жароміцних сплавів. Порівняно із карбідними сплавами, боридні мають ряд переваг, що відкриває додаткові сфери для їх застосування.

Хоча фазові рівноваги в потрійних системах металів групи заліза з молібденом і бором вивчали починаючи 1960-х рр., наявні результати стосовно фазо-

вих рівноваг в твердому стані суперечливі як для системи Mo–Fe–V, так і для Mo–Ni–V. Крім того при температурах плавлення/кристалізації сплавів літературні дані для обох систем є доволі обмеженими. З аналізу літератури випливають висновки про необхідність більш детальних експериментальних досліджень систем Mo–Ni–V і Mo–Fe–V, а також створення удосконаленого термодинамічного опису останньої.

1. Фазові рівноваги в системі Mo–Ni–V добре вивчені в твердому стані, але результати для області, багаті на молібден, суперечливі. Дослідження Кузьми та ін. [117], Оморі та ін. [64] і Коломицева та ін. [116] виконані для досить близьких температур 800, 950 і 1000 °С, але отримані результати мають кардинальні відмінності. Потрібні ключові експерименти для визначення напряму фазових рівноваг в чотирикутнику Mo–MoV<sub>1,0</sub>–Mo<sub>2</sub>NiB<sub>2</sub>–MoNi.

2. Дані про поверхню солідуса системи Mo–Ni–V в літературі відсутні. Потрібні детальні експериментальні дані про фазові рівноваги і перетворення при температурах плавлення/кристалізації для побудови діаграми стану в цій області температур.

3. Потрійна система Mo–Fe–V добре досліджена в твердому стані при близьких температурах, причому для області, багаті на молібден, фазові рівноваги за даними Гладішевського та ін. [104] при 1000 °С відрізняються від результатів Хацке та ін. [105] і Лейте-Яспера та ін. [107] при 1050 °С.

4. Відомості про поверхню солідуса потрійної системи Mo–Fe–V в літературі відсутні. Під час виконання дисертаційної роботи в літературі з'явилися дані Янга та ін. [108] про експериментальне вивчення фазових перетворень при температурах плавлення/кристалізації у вузькій концентраційній області, багатій на залізо, яке ґрунтується лише на даних для литих сплавів. Отже, потрібні експериментальні дослідження фазових рівноваг і перетворень в широкому концентраційному інтервалі при температурах плавлення/

кристалізації для побудови діаграми плавкості системи Мо–Fe–В при вмісті бору до 50 % (ат.).

5. Питання щодо температурного і концентраційного інтервалів стабільності тернарного бориду  $\text{Mo}_x\text{Fe}_{3-x}\text{B}$  ( $\tau_2$ ) залишається нез'ясованим. За результатами Хащке та ін. [105] тернарна фаза на основі  $\text{Fe}_3\text{B}$  існує при  $1050^\circ\text{C}$  в стабільному стані, а за роботами Лейте-Яспера та ін. [107] і Янга та ін. [108] — ні. Потрібні ключові експерименти для встановлення фазових рівноваг за участю фази  $\text{Mo}_x\text{Fe}_{3-x}\text{B}$  ( $\tau_2$ ).

6. Потрібні ключові експериментальні дослідження для подвійної обмежуючої системи Fe–В, нові дані стосовно стабільності / метастабільності різних модифікацій триферумбориду  $\text{Fe}_3\text{B}$  і проведення оптимізації термодинамічного опису цієї системи.

7. Діаграми стану подвійних обмежуючих систем Мо–В за роботою Вітусевича та ін. [61], Ni–В за роботою Сана та ін. [82] та Мо–Fe за роботою Райкумара і Гарі Кумара [34] побудовані надійно і не потребують уточнень. В ході виконання нашого дослідження виявилось необхідним провести експериментальне уточнення температури інваріантної реакції перитектичного утворення інтерметалідної фази на основі еквіатомного складу в обмежуючій системі Мо–Ni.



## РОЗДІЛ 2

### МЕТОДИКА ПРИГОТУВАННЯ, АТЕСТАЦІЇ І ДОСЛІДЖЕННЯ СПЛАВІВ

#### 2.1 Методи приготування сплавів і їх термообробка

Сплави для досліджень отримували в лабораторній електродуговій печі ДВП–П200–500 з невитратним вольфрамовим електродом. Плавлення проводили на мідному поді з водяним охолодженням у середовищі аргону високої чистоти, доочищеного плавленням титанового гетера протягом 3–6 хвилин. Тиск інертного газу в робочій камері печі складав при кімнатній температурі близько 50–60 кПа. Перед напуском аргону плавильну камеру відкачували форвакуумним насосом, залишковий тиск у камері контролювали за допомогою вакуумметра ВИТ–2. До плавки приступали якщо натікання за термометричним манометром ПМТ–2 складало не гірше 6–8 поділок за 3 хвилини. Під час плавки тиск аргону в робочій камері підвищувався приблизно до атмосферного, коливаючись в межах від 90 до 110 кПа.

Живлення електродугової установки здійснювалося від випрямляча ВДМ-1001, напругу холостого ходу якого виставляли в межах 55–75 В. Змінну напругу, що подавалася на випрямляч, регулювали за допомогою трифазного ЛАТРа. Плавлення проводили дугою прямої полярності («+» на подіні, «–» на вольфрамовому електроді). Робочий струм дуги складав 150–350 А, напруга перебувала в межах 18–30 В, залежно від електропровідності шихти, довжини дуги і напруги холостого ходу.

Початкові суміші масою 8–30 г сплавляли у слабкій дузі. Після сплавлення шихти отримані зливки перевертали і знов проплавляли. Цю операцію повторювали 3–4 рази. Потім, для досягнення однорідності за

складом, кожен зі сплавів подрібнювали в сталевій ступці і перемішували, після чого їх знову переплавляли в дуговій печі 3–4 рази, перевертаючи після кожного плавлення. Швидкість охолодження зливків на поду печі після відводу дуги становила  $\sim 100\text{--}150\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{с}$ .

Для досягнення стабільного результату за вмістом бору у сплавах, попередньо отримували бінарні метало-боридні лігатури, а для полегшення введення молібдену (як тугоплавкої складової) застосовували нікель-молібденову і ферро-молібденову лігатури. Кожну з лігатур отримували аналогічно методиці приготування сплавів, перемішуючи після подрібнення кількох зливків всю масу для усереднення складу. Особливо складним було приготування метало-боридних лігатур із вмістом бору близько 50 % (ат.) у зв'язку з неелектропровідністю холодного порошку бору і утворенням на подіні неелектропровідного нальоту внаслідок випаровування та конденсації бору чи боридів. Склад лігатур і вміст домішок визначали хімічним і спектральним аналізом.

Отримані зливки розрізали електроерозійним методом на зразки для дослідження в литому стані, термообробки і подальшого дослідження у відпаленому стані. Переважно втрати за масою в ході плавлення були невеликими та не перевищували 0,1–0,5 % (мас.), тому склад сплавів приймали за складом шихти. В окремих випадках зразки при плавці розбризкувались або розтріскувались при охолодженні чи різкому нагріванні і втрати шихти при приготуванні сплавів доходили до 2 % (мас.). В такому разі склад виплавленого сплаву уточнювали за допомогою методу локального рентгеноспектрального аналізу.

Сплави досліджували в литому стані та після субсолідусних відпалів при температурі на  $30\text{--}50\text{ }^{\circ}\text{C}$  нижче від температури початку плавлення. Відпали, тривалість яких становила від 5 до 50 год, проводили в печах опору СШВЛ 0,6.2/16 та 0,6.2/25 з вольфрамовим нагрівачем у середовищі аргону, гетерованого титановою, цирконієвою або гафнієвою стружкою, залежно від темпера-

тури. Зразки охолоджувалися разом з піччю зі швидкістю  $\sim 3\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{с}$ . Температуру печі контролювали термопарою ВР-5/ВР-20.

У випадку охолодження відпалених зразків з піччю, структура сплавів, існуюча при субсолідусних температурах, внаслідок такого повільного охолодження може суттєво змінитися. В цьому разі допомагали зразки сплавів, відпалені на установці «Солідус-1», отримані прямим пропусканням електричного струму через зразок, затиснутий між двома вольфрамовими електродами. Застосовували змінний струм зі звичайною частотою 50 Гц та низької напруги, не більше кількох вольт. Відпали прямим пропусканням електричного струму були суміщені із вимірюванням температури початку плавлення за методом Пірані-Альтертума (див. розділ 2.4). Кожний з таких зразків відпалювали при температурі на  $20\text{--}40\text{ }^{\circ}\text{C}$  нижче від температури початку плавлення протягом 60 хв. По завершенні відпалу при різкому відключенні струму швидкість охолодження зразка складала  $200\text{--}600\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{с}$ , залежно від його розмірів та температури відпалу. Таке швидке охолодження (загартування) добре зберігає високотемпературний стан зразків після субсолідусних відпалів.

## **2.2 Вихідні матеріали і склад сплавів**

Використовували залізо карбонільне особливо чисте (губчатий порошок-крупка), нікель електролітичний марки «Н-1» у пластинах, молібден високої чистоти 99,97% (мас.) у прутках діаметром 6 мм з домішками (% за масою): 0,01 Fe, 0,002 Al, 0,002 Ni, 0,003 Si, 0,0005 Ca+Mg, 0,004 C, бор аморфний чорний, а також молібден і нікель у вигляді порошоків. Металеві компоненти перед використанням обов'язково переплавляли для очищення їх від оксидів і легких домішок. Всі вихідні матеріали перед початком роботи перевіряли на вміст домішок вуглецю, кисню, азоту та водню, а спектральним аналізом контролювали вміст інших домішок (табл. 2.1). Аналізи проводили в

Таблиця 2.1 — Вміст домішок в у початкових матеріалах і лігатурах

Речовина	Вміст домішок, % (мас.)											
	Mo	Ni	Fe	B	Cu	Si	Ti	W	C	O	N	H
Mo, порошок	осн.	—	—	—	—	—	—	—	0,01	3,91	<0,001	<0,001
Mo, порошок переплавлений	осн.	—	—	+	—	—	10 <sup>-3</sup>	—	0,01	0,56	<0,001	<0,001
Mo з прутка, переплавлений	осн.	—	—	+	—	—	10 <sup>-3</sup>	—	0,01	0,05	<0,001	<0,001
Ni, порошок	—	осн.	10 <sup>-2</sup>	—	—	10 <sup>-3</sup>	—	—	0,16	0,05	<0,001	<0,001
Ni, з пластини	—	осн.	10 <sup>-3</sup>	—	—	10 <sup>-3</sup>	—	—	0,05	0,08	<0,001	<0,001
Fe	—	10 <sup>-3</sup>	осн.	—	—	—	—	—	0,03	0,91	<0,001	<0,001
B	н.в.	н.в.	н.в.	н.в.	н.в.	н.в.	н.в.	н.в.	0,02	1,39	<0,001	<0,001
Mo <sub>54,8</sub> Ni <sub>45,2</sub>	осн.	осн.	н.в.	н.в.	н.в.	н.в.	н.в.	н.в.	0,03	0,04	<0,001	<0,001
Ni <sub>59,6</sub> B <sub>40,4</sub>	н.в.	осн.	н.в.	осн.	н.в.	н.в.	н.в.	н.в.	0,06	0,05	<0,001	<0,001
Ni <sub>55,2</sub> B <sub>44,8</sub>	н.в.	осн.	н.в.	осн.	н.в.	н.в.	н.в.	н.в.	0,02	0,07	<0,001	<0,001
Mo <sub>72,5</sub> B <sub>27,5</sub>	осн.	н.в.	н.в.	осн.	н.в.	н.в.	—	—	0,03	0,03	<0,001	<0,001
Mo <sub>52,7</sub> B <sub>47,3</sub>	осн.	н.в.	н.в.	осн.	н.в.	н.в.	—	—	0,03	0,03	<0,001	<0,001
Fe <sub>62,6</sub> Mo <sub>37,4</sub>	осн.	—	осн.	—	10 <sup>-3</sup>	—	—	—	0,02	0,02	<0,001	<0,001
Fe <sub>54,1</sub> B <sub>45,9</sub>	—	—	осн.	осн.	—	—	10 <sup>-2</sup>	—	0,01	0,06	<0,001	<0,001
Mo <sub>74,6</sub> B <sub>25,4</sub>	осн.	н.в.	10 <sup>-2</sup>	осн.	10 <sup>-3</sup>	н.в.	—	—	0,02	0,03	<0,001	<0,001
Mo <sub>49,8</sub> B <sub>50,2</sub>	осн.	н.в.	10 <sup>-2</sup>	осн.	10 <sup>-3</sup>	н.в.	—	—	0,03	0,04	<0,001	<0,001

Примітки: — не виявлено; осн. — основа; + — виявлено сліди ~ 10<sup>-5</sup> % (мас.); н. в. — не визначали.

лабораторії спектральних методів аналізу і у хіміко-аналітичній лабораторії ІПМ НАН України.

Вміст бору визначали, спікаючи розтерту на порошок пробу із лугами. Потім пробу розчиняли і титрували каліброваним розчином.

Метод визначення домішок кисню, нітрогену і гідрогену базується на їх виділенні із досліджуваного зразка у вигляді азоту, оксиду вуглецю  $\text{CO}$  і води при імпульсному нагріванні зразка у нікелевій ванні в графітовому тиглі при температурі порядку  $3000\text{ }^\circ\text{C}$  у потоці гелію. Розділення і вимірювання кількості газових домішок, виділених таким чином при відновленні проби, відбувається на газовому хроматографі. За даними хроматографічного аналізу лігатури містили  $0,02\text{--}0,07\%$  (мас.) кисню, а вміст азоту та водню не перевищував порогу чутливості цього методу —  $0,001\%$  (мас.).

Вміст домішки карбону визначали наступним методом: наважку проби з добавкою плавню нагрівали у струмені кисню при температурі  $1250\text{--}1350\text{ }^\circ\text{C}$ . Утворений диоксид вуглецю  $\text{CO}_2$  поглинався розчином з відомим значенням рН. В установці для кулонометричного титрування АН 7526 змінене рН відновлювали до початкового значення певною кількістю електрики, пропорційною масовій долі карбону у розчині. За результатами аналізу вміст домішки вуглецю у використаних матеріалах і лігатурах перебував у межах  $0,01\text{--}0,06\%$  (мас.).

### **2.3 Диференційний термічний аналіз (ДТА) і диференційна скануюча калориметрія (ДСК)**

Користувалися установкою високотемпературного диференційного термічного аналізу «ВДТА-3», сконструйованою у відділі фізичної хімії неорганічних матеріалів (№ 6) ІПМ НАН України. Датчик конструкції Ю. А. Кочержинського і співр. [126] складається із молібденового блоку на вольфрамовій ніжці та струнних термопар ВР-20/вольфрам. При використанні молібденового

нагрівача максимальна температура дослідження складала до 1800 °С. Захисне середовище — гелій високої чистоти марки «А», який напускали до тиску в робочій камері близько 110 кПа в холодному стані. Перед напуском інертного газу камеру відкачували дифузійним насосом. Зразки масою 0,3–0,8 г поміщали у керамічні тиглі діаметром 9–10 мм із оксиду алюмінію  $Al_2O_3$  або скандію  $Sc_2O_3$ , еталоном слугував кусочок вольфраму в такому ж тиглі із  $Al_2O_3$ . Швидкість нагріву і охолодження становила 20 або 40 °С/хв.

Реєструюча система — два цифрові вольтметри інтегруючого типу Keithley 196 та 195А, час інтеграції яких 20,0 мс було налаштовано відповідно до періоду зміни напруги в електричній мережі 50 Гц, та персональний комп'ютер з шиною ISA, обладнаний платою цифрового інтерфейсу IEEE–488.

Калібрування термопар проводили за набором первинних і вторинних реперів, рекомендованих для відтворення МПТШ–90: Al, Ag, Au, Pd, Pt,  $Al_2O_3$  у вигляді сапфіру, а також Fe як допоміжного репера. Відтворюваність практичної температурної шкали є комбінацією випадкової та інструментальної похибок і складає від 3 до 10 °С в інтервалі температур 900–1750 °С. Інструментальну похибку визначення температури ефектів оцінено в межах  $\pm 0,5$ –1 % від вимірюваної температури.

При визначенні температури чотирифазних інваріантних процесів за наявності більше 3–4 вимірювань, отриманих на різних зразках, проводили статистичну обробку даних за загальноприйнятими методиками [127, 128]. Значення температури усереднювали, знаходячи її середнє арифметичне:

$$T_{avg} = \sum_{i=1}^n T_i / n \quad (2.1)$$

При оцінці випадкової похибки за її величину брали середньоквадратичне відхилення, розраховуване за відомою формулою:

$$\Delta T_{avg} = \sqrt{\sum_{i=1}^n (T_{avg} - T_i)^2 / n} \quad (2.2)$$

де  $T_i$  — температура початку плавлення окремого зразку;  $\Delta T_{avg}$  — оцінка дисперсії. Загальну похибку визначення температури окремої інваріантної рівноваги розраховували за формулою:

$$\Delta T = \sqrt{(\Delta T_{avg})^2 + (\Delta T_{const})^2} \quad (2.3)$$

де  $\Delta T_{avg}$  — випадкова похибка (дисперсія);  $\Delta T_{const}$  — інструментальна похибка.

Температури трифазних інваріантних рівноваг (квазібінарних евтектик) у двофазних областях потрійної системи Мо–Ni–В відповідають локальним максимумам температури на її поверхні солідуса. Тому в цих випадках усереднення не проводили, а брали найвищу температуру початку плавлення сплавів у дослідженій двофазній області. Інструментальну похибку прийнято рівною найгіршій відтворюваності із наявних для набору результатів вимірювання температури інваріантного процесу. Загальну похибку визначали за формулою (2.3).

Оскільки при охолодженні сплавів фазові переходи часто починаються при значному переохолодженні, для визначення температур інваріантних перетворень використовували вимірювання температур, отримані при нагріві. Температуру початку плавлення і температури інших фазових переходів 1-го роду визначали за початком прояву теплового ефекту на кривих ДТА-нагріву [129, 130]. Феромагнітні перетворення відносяться до фазових переходів 2-го роду, тому їх температури визначали за піковим відхиленням на термічному ефекті [130]. Температуру ліквідуса відраховували, там де це можливо було розпізнати, за початком повернення кривої ДТА-нагріву до базової лінії.

Відомо, що при дослідженні борвмісних сплавів методом ДТА температури одних і тих самих фазових перетворень не відтворюються без внесення уточнень в калібровку термопар. Встановлено, що така невідтворюваність результатів спричинюється нестабільністю характеристик термопари. Очевидно, зміну показів калібровки можна пояснити тим, що в процесі ДТА відбувається випаровування боридних компонентів і наступна їх конденсація в точках кон-

такту проводів термопари (у струнних термопарах, розроблених Ю. О. Кочержинським та ін. [126, 131] проводи скручені, а не зварені). У зв'язку із цим необхідно коригувати отримані результати, уточнюючи калібровку повторним нагріванням реперних зразків. А після проведенні серії з кількох десятків дослідів, блок-датчик треба повторно відпалювати у вакуумі з метою його очистки і наново проводити калібровку по реперах температури. Тому для визначення температур початку плавлення сплавів було поєднано два методи дослідження: ДТА і пірометричний метод Пірані-Альтертума.

Для прецизійного визначення температур інваріантних процесів у системах Fe–В і Мо–Fe–В та слабких термічних ефектів, таких як феромагнітно-парамагнітне перетворення в боридах заліза, застосовували диференційний скануючий калориметр високої чутливості "404 F3 Pegasus" фірми NETZSCH, налаштований для використання в режимі ДТА (ACCESS e.V., Аахен, Німеччина). Вимірювання методом ДСК/ДТА проводили в тиглях з оксиду алюмінію  $Al_2O_3$  в середовищі аргону чистоти 6N. Здійснювали кілька циклів нагріву/охолодження зі швидкістю  $20\text{ }^\circ\text{C}/\text{хв}$ . Калібрування датчика із платино-родієвою термопарою проводили при такій самій швидкості нагріву, використовуючи набір реперів NETSCH із чистих металів: In, Sn, Zn, Al, Ag, Au та Ni.

#### **2.4 Визначення температури початку плавлення за методом Пірані–Альтертума**

Даний метод був введений Пірані та Альтертумом в роботі [132] і полягає у пірометричному визначенні температури в момент утворення розплаву на дні глухого отвору, заздалегідь проробленого в зразку, який в ході такого експерименту нагрівають прямим пропусканням електричного струму. Отвір у зразку зменшує площу його поперечного перерізу, у зв'язку із чим перші порції



рідкої фази утворюються саме в цьому місці та на дні отвору. В цей момент спостерігається потемніння дна отвору, утворення темних крапок, тощо. Це пов'язано із зміною форми дна, що на початку плавлення стає напівсферичним, його випромінювальної здатності і характеру відбиття світла поверхнею. Внаслідок заповнення рідиною мікронерівностей дифузне відбиття змінюється на дзеркальне. При повільному нагріванні зразка часто вдається перервати процес плавлення, що почався в певному місці, різко знизивши струм, що нагріває зразок. Така методика дозволяє зробити кілька вимірів.

Експеримент проводився на установці «Солідус-1», виготовленій у відділі фізичної хімії неорганічних матеріалів ІПМ АН УРСР [133], в середовищі аргону високої чистоти при тиску близько 150 кПа. Як показано Єременком та Листовничим в роботі [134], для чіткої реєстрації початку плавлення потрібне оптимальне співвідношення глибини й діаметра отвору, що слугує моделлю абсолютно чорного тіла. Діаметр отвору у зразках складав 0,8–1 мм, співвідношення діаметру до глибини було від 1:4 до 1:5. Виміри повторювали 3–5 разів, сам процес вимірювання тривав від 10 до 50 хв. Усереднення кількох замірів і оцінку випадкової похибки вимірювань проводили за загальноприйнятою методикою [127, 128].

Потім зразок відпалювали при температурі на 20–40 °С нижче від температури початку плавлення протягом 60 хв. Швидкість охолодження зразка після відпалу складала 200–600 °С/с, залежно від температури відпалу та розміру і форми зразка.

Температуру вимірювали еталонним пірометром «ЭОП–66». Загальна інструментальна похибка вимірювальної системи із врахуванням похибок пірометра, амперметра ЭЛМА та внесених поправок в діапазоні 900–1400 °С становить  $\pm 7$  °С; 1400–2000 °С —  $\pm 9$  °С; 2000–3000 °С —  $\pm 27$  °С.

Для окремих сплавів, у яких був відносно великий вміст тугоплавких боридів і малий вміст фази на основі нікелю чи заліза, значення температури

початку плавлення, отримані за методом Пірані-Альтертума, були суттєво завищеними порівняно із отриманими методом ДТА. У таких випадках перевагу віддавали даним ДТА.

Недоліком методу Пірані-Альтертума є те, що для окремих сплавів ефект плавлення оптично може не спостерігатись в момент появи рідкої фази через її малий вміст. У цьому випадку початок плавлення фіксується з перегрівом і отримана пірометрично температура початку плавлення виявляється вищою від реальної температури солідуса. Якщо за цими даними вибрати температуру відпалу, то вона буде вище температури солідуса. При такому відпалі зразок навіть може зберігати форму з тієї ж причини: через малу кількість утворюваної рідини. Наприклад, для литого сплаву  $\text{Mo}_{27}\text{Ni}_{32}\text{V}_{41}$  (див. табл. 3.1) пірометричним методом отримано температуру початку плавлення  $1785^\circ\text{C}$ , а методом ДТА (на зразку, відпаленому при  $1720^\circ\text{C}$  5 год) —  $1053^\circ\text{C}$ .

## 2.5 Рентгенівський фазовий аналіз (РФА)

Дифрактограми знімали на апараті «ДРОН-3» у поточковому режимі за методом порошку, використовуючи фільтроване  $\text{CuK}_\alpha$  або  $\text{CoK}_\alpha$  випромінювання. При застосуванні рентгенівської трубки з мідним анодом діапазон кутів  $2\theta$  становив  $20\text{--}85^\circ$ , крок сканування —  $0,05^\circ$ . В разі використання трубки з кобальтовим анодом діапазон кутів розширювали до  $20\text{--}110^\circ$ , збільшуючи крок до  $0,1^\circ$ . Унарні, бінарні і тернарні фази були ідентифіковані, шляхом порівняння із розрахованими теоретичними рентгенограмами [135–137], згідно параметрів ґратки, опублікованих у літературі. Кількісний рентгенівський фазовий аналіз (РФА) разом з уточненням параметрів ґратки проводили за методом Рітвельда, використовуючи програму PowderCell 2.3. Для кубічних структур періоди ґратки визначено з похибкою  $0,2\text{--}0,5$  пм, а для тетрагональних і ромбічних —  $0,3\text{--}2$  пм.

Якщо зразок сплаву було неможливо розтерти на порошок, зйомку рентгенограм проводили від металографічного шліфа, ледь очищеного на абразивному папері до появи блиску, щоб уникнути впливу можливого наклепу внаслідок механічної обробки при шліфуванні та поліровці.

## 2.6 Металографія і локальний рентгеноспектральний аналіз (ЛРСА)

Шліфи для металографії готували звичайним способом: шліфували поверхню розрізаних електроерозійним способом зразків на карбідокремнієвому (SiC) абразивному папері, проходячи почергово зернистості P320, P600, P800, P1200 і P2400. Полірували алмазною пастою. Закінчували полірування суспензією оксиду хрому  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  у воді.

Для проведення скануючої електронної мікроскопії використовували нетравлені шліфи. Вивчення мікроструктури сплавів і визначення складу фаз та евтектик методом локального рентгеноспектрального аналізу (ЛРСА) було проведено на растровому електронному мікроскопі Superprobe JXA-8200 із хвиледисперсійним (WDX) мікроаналізатором та на приладі JAMP 9500 F фірми Jeol з енергодисперсійним (EDX) мікроаналізатором INCA.

Локальні вимірювання складу здійснювали для кожної фази не менше 3–5 разів. Корекція вимірювань проведена за стандартною ZAF-процедурою. Чисті метали (молібден, залізо та нікель) використовували як еталони, а в якості *in situ* еталону вмісту бору використали бінарні боридні фази, існуючі у сплавах подвійних обмежуючих систем Fe–B і Ni–B, а саме — геміборид  $\text{Fe}_2\text{B}$  та моноборид FeB, а також тринікельборид  $\text{Ni}_3\text{B}$ , які до того ж виявилися дуже зручними для калібрування, оскільки мають зовсім незначну область гомогенності. Калібрування приладу по бінарних боридах молібдену було затрудненим внаслідок перекриття ліній характеристичного випромінювання молібдену і бору. До того ж бориди у подвійній обмежуючій системі Mo–B мають доволі

широкі області гомогенності. Тому виміри методом ЛРСА, виконані на боридах молібдену, використовували тільки для додаткового контролю якості калібрування мікроаналізатора. Систематична похибка визначення вмісту бору виявилася занадто великою, навіть з урахуванням проведеного калібрування, і залежала від співвідношення вмісту металів. Тому при використанні приладу Superprobe JXA-8200 тернарні фази ідентифікували за співвідношенням вмісту металів  $x_{Ni} = [Ni]/([Ni] + [Mo])$ , приймаючи вміст бору в бінарних і тернарних боридах за даними літературних джерел.

Спостереження мікроструктур методами оптичної (світлової) мікроскопії проводили на металографічних мікроскопах ММР-4 і МИМ-8 при збільшенні від 100 до 400<sup>x</sup>. В разі недостатнього контрасту фаз шліфи травили розчином суміші кислот у воді H<sub>2</sub>O + HNO<sub>3</sub> + HF (3 : 2 : 1 за об'ємом).

## 2.7 Метод зворотньої дифракції електронів (EBSD)

При дослідженні сплавів систем Fe–В і Мо–Fe–В не вдавалося належним чином ідентифікувати структурні складові за допомогою методів СЕМ/ЛРСА і кількісного РФА. В такому разі був застосований метод дифракції електронів при зворотньому розсіюванні (electron back scattering diffraction — EBSD). При застосуванні даного метода зразок має вигляд ретельно відполірованого і спеціально очищеного шліфа, структурні складові на поверхні якого аналізують за допомогою електронно-променевого зонда на спеціальному електронному мікроскопі, обладнаному системою уловлювання і аналізу електронів, дифрагованих при зворотньому розсіюванні від поверхні зразка. При цьому можливо встановити кристалічну структуру фаз безпосередньо на поверхні шліфа за так званими лініями Кікучі, набір яких для певної фази є індивідуальним. У такий спосіб при дослідженні мікроструктури вдається розрізнити структурні складові із близьким чи однаковим складом, але які відносяться до різних структурних

типів. Наприклад, у нашому дослідженні такими фазами є тетрагональні та ромбічна модифікації триферумбориду  $\text{Fe}_3\text{B}$  і тернарної фази  $\text{Mo}_x\text{Fe}_{3-x}\text{B}$  ( $\tau_2$ ) на його основі, високо- і низькотемпературні модифікації моноборидів  $\text{FeB}$  і  $\text{MoB}$  тощо. Дослідження із застосуванням методу зворотної дифракції електронів проводили у науковому центрі ACCESS e.V. (Аахен, Німеччина) на мікроскопі ZEISS Gemini 1550, обладнаному EDX-спектрометром та EBSD-системою.

## 2.8 Вимірювання мікротвердості

Додатково структуру сплавів досліджували шляхом вимірювання мікротвердості структурних складових на приладі ПМТ-3 за методиками, описаними в [138]. Для кожної фази робили по 8–10 уколів, вимірюючи діагональ відбитка від індентора під навантаженням 0,49 Н. Для дуже твердих боридних фаз навантаження становило 0,98 Н. У випадку великого розсіву результатів, робили до 10–15 вимірювань. Дані вимірювань діагоналей відбитків перераховували на значення мікротвердості у ГПа, наводячи для отриманого результату довірчий інтервал.

## 2.9 Термодинамічне моделювання і розрахунок діаграм стану за методами CALPHAD

### 2.9.1 Основи підходу CALPHAD

При термодинамічному розрахунку фазових рівноваг в багатокомпонентній системі використовується принцип мінімізації її ізобарно-ізотермічного потенціалу (енергії Гіббса), виходячи із температурно-концентраційних залежностей цієї функції стану для кожної з фаз, наявних в системі [139]:

$$G = \sum_{\phi} n^{\phi} G^{\phi} = \min, \quad (2.4)$$

де  $n^{\phi}$  і  $G^{\phi}$  — число молей і енергія Гіббса фази  $\phi$ .

Для вираження енергії Гіббса чистих елементів в останні роки прийнято використовувати базу самоузгоджених термодинамічних даних Європейської наукової групи по термодинамічних даних SGTE (Scientific Group of Thermodata of Europe) [140, 141], яку також називають базою Дінсдейла. Температурну залежність енергії Гіббса будь-якої стабільної фази, утвореної окремим хімічним елементом (а також деяких метастабільних фаз), представлено в базі даних SGTE у вигляді наступного поліному:

$${}^{\circ}G - H^{SER} = a + bT + cT \ln(T) + dT^2 + eT^{-1} + fT^3 + gT^9 + hT^7, \quad (2.5)$$

де  $T$  — абсолютна температура;  $a, b, c, d, e, f, g$  та  $h$  — числові коефіцієнти, а  ${}^{\circ}G - H^{SER}$  — енергія Гіббса певного елемента, що є компонентом даної термодинамічної системи, відносно його ентальпії у стандартному стані (the Stable Element Reference State), тобто енергія Гіббса, відлічувана від ентальпії відповідної стабільної алотропічної модифікації елемента, взятої за нормальних умов (температура 298,15 К і тиск 100 кПа).

Тоді для будь-якої іншої фази в розглянутій системі (не елемента) її енергія Гіббса складатиметься із трьох доданків:

$$G^{\phi} = G^{ad} + G^{id} + G^{nad}, \quad (2.6)$$

де  $G^{ad}$  і  $G^{id}$  — відповідно енергії Гіббса механічної суміші та ідеального змішування компонентів на атомному рівні без їх взаємодії, а  $G^{nad}$  — енергія взаємодії у даній фазі хімічних елементів, які є компонентами системи. Відповідно для адитивної частини енергії Гіббса термодинамічної системи, що складається з  $j$  фаз, маємо вираз:

$$G^{ad,\phi} = \sum_j x_j ({}^{\circ}G_j^{\phi}(T) - H_j^{SER}), \quad (2.7)$$

де  $x_j$  — мольна доля  $j$ -го компонента у фазі, а  $x_j ({}^{\circ}G_j^{\phi}(T) - H_j^{SER})$  — енергія Гіббса чистого компонента  $j$ .

В останні десятиріччя для розрахунку фазових рівноваг набув поширення підхід, започаткований Сундманом та ін. [142], та який отримав назву CALPHAD (Calculatuion of Phase Diagrams) [143]. Він полягає в тому, що

енергія Гіббса фаз, що входять в систему, обчислюється не тільки за наявними даними по термодинамічних властивостях, а й за результатами відтворення за допомогою набору енергій Гіббса експериментальних даних по фазових рівновагах (перетвореннях). Отже, можливо враховувати різні дані — як по фазових рівновагах, так і по термодинаміці фаз. Робиться це шляхом проведення оптимізації термодинамічних моделей і коефіцієнтів рівнянь, що входять до них. При цьому застосовують принцип найбільшої відповідності між розрахованими та експериментальними результатами.

В рамках даної дисертаційної роботи для виконання рутинних операцій із оптимізації коефіцієнтів у застосованих термодинамічних моделях було використано модуль PARROT із програмного пакету "ThermoCalc". Тут особливо варто відмітити, що при наявності альтернативних варіантів будови діаграми стану термодинамічне моделювання і оптимізація часто дозволяють розробити термодинамічний опис для будь-якого з них. В цьому разі проблему може вирішити лише проведення ключового експерименту, що знадобилося, зокрема, і в цій роботі, наприклад, при вирішенні проблеми стабільності/метастабільності триферумбориду  $Fe_3B$  і стабілізації його молібденом.

### 2.9.2 Моделювання надлишкової енергії Гіббса.

В цій роботі концентраційну залежність надлишкової енергії Гіббса розплавів і твердих розчинів заміщення описували за допомогою поліномів Редліха-Кістера-Муджіану [144]. У випадку двокомпонентної системи  $A-B$  маємо наступне рівняння:

$$G^{nadl}(x_B, T) = (1 - 2x_B)x_B \sum_{j=0}^n (1 - 2x_B)^j (A_j + B_j T + C_j T \ln T), \quad (2.8)$$

де  $x_B$  — мольна доля компонента  $B$ ;  $n$  — степінь полінома;  $A_j$ ,  $B_j$  та  $C_j$  — коефіцієнти моделі, що оптимізуються. Для розплаву в трикомпонентній системі  $A-B-C$  маємо більш складне рівняння:

$$G^{nadl}(x_A, x_B, x_C, T) = x_A x_B \sum_{j=0}^n (x_A - x_B)^j (A_j^{(A-B)} + B_j^{(A-B)} T + C_j^{(A-B)} T \ln T) +$$

$$\begin{aligned}
& + x_B x_C \sum_{j=0}^n (x_B - x_C)^j (A_j^{(B-C)} + B_j^{(B-C)} T + C_j^{(B-C)} T \ln T) + \\
& + x_A x_C \sum_{j=0}^n (x_A - x_C)^j (A_j^{(A-C)} + B_j^{(A-C)} T + C_j^{(A-C)} T \ln T) + \\
& + x_A x_B x_C (x_A L_A + x_B L_B + x_C L_C)
\end{aligned} \tag{2.9}$$

де  $x_A$ ,  $x_B$  та  $x_C$  — мольні доли відповідного компонента;  $A_j$ ,  $B_j$ ,  $C_j$  та ін. — коефіцієнти моделі, що враховують взаємодію для  $j$ -ї фази у відповідних подвійних системах;  $L_A$ ,  $L_B$  і  $L_C$  — коефіцієнти моделі, які враховують взаємодію для даної фази у потрійній системі  $A-B-C$ . За своїм фізичним змістом члени рівняння (2.9) отримали відповідно назви як вклади ентальпії, ентропії і надлишкової теплоємності. У більшості випадків трикомпонентної взаємодії виявляється, що вкладом надлишкової теплоємності можна знехтувати.

Для обчислення температурно-концентраційної залежності енергії Гіббса інтерметалідних сполук і твердих розчинів на їх основі в нашій роботі використано модель підґраток (sublattice model) Хілерта і Стафансона (Hillert and Staffansson) [142], [145–148]. В результаті застосування цього підходу маємо наступний вираз:

$$\begin{aligned}
G(x_A, x_B, x_C, T) = & \sum_j (\prod_s {}^s y_j) ({}^o G_j(T) - H_j^{SER}) + RT \sum_s N^s \sum_j^s y_j \ln {}^s y_j + \\
& + \sum_s \sum_i \sum_{j>i} {}^s y_i^s y_j \sum_{m=0}^{n_{ij}} ({}^s y_i - {}^s y_j)^m ({}^s A_{ij}^m + {}^s B_{ij}^m T)
\end{aligned} \tag{2.10}$$

де  ${}^s y_j$  — мольна доля  $j$ -го компонента у підґратці  $s$ ;  $({}^o G_j(T) - H_j^{SER})$  — молярна енергія Гіббса чистого компонента  $j$  у стандартному стані;  $N^s$  — стехіометричний коефіцієнт підґратки  $s$ ;  ${}^s A_{ij}^m$ ,  ${}^s B_{ij}^m$  — коефіцієнти моделі, які враховують взаємодію між компонентами  $i$  та  $j$  у підґратці  $s$ ;  $m$  — степінь полінома Редліха-Кістера-Муджіану, який змінюється від 0 до  $n_{ij}$ . В цьому виразі враховано лише подвійну взаємодію у підґратках.

У рамках моделі підґраток енергія Гіббса фази  $\varphi$ , утвореної проміжною сполукою  $A_k C_l$  (чи твердого розчину на її основі) з двома підґратками  $(A, B)_k : (C, D)_l$  (підкреслення вказує основний компонент у підґратці) описується виразом:



$$\begin{aligned}
G^\phi(x_B, T) = & {}^1y_A {}^2y_C G_{A:C}^\phi + {}^1y_A {}^2y_D G_{A:D}^\phi + {}^1y_B {}^2y_C G_{B:C}^\phi + {}^1y_B {}^2y_D G_{B:D}^\phi + \\
& + RT [k({}^1y_A {}^1\ln y_A + {}^1y_B \ln {}^1y_B) + l({}^2y_C \ln {}^2y_C + {}^2y_D \ln {}^2y_D)] + \\
& + {}^1y_A {}^1y_B [{}^2y_C L_{A,B:C}^\phi + {}^2y_D L_{A,B:D}^\phi] \quad (2.11)
\end{aligned}$$

де  $A, B$  та  $C$  — компоненти системи,  $D$  — компонент або вакансії;  ${}^s y_j$  — доля  $i$ -го компонента у підгратці  $s$ ;  $G_{A:C}^\phi, G_{A:D}^\phi, G_{B:C}^\phi, G_{B:D}^\phi$  — молярна енергія Гіббса гіпотетичних сполук, ізоструктурних фазі  $\phi$ , в яких кожна з підграток зайнята атомами компонента чи вакансіями, як вказано нижніми індексами;  $L_{A,B:C}^\phi, L_{A,B:D}^\phi, L_{B,C:D}^\phi$  — параметри, які характеризують взаємодію компонентів у підгратках. Параметри взаємодії компонентів у підгратках описані за допомогою поліномів Редліха-Кістера-Муджіану і, наприклад, для  $L_{A,B:C}^\phi$  мають наступний вираз:

$$L_{A,B:C}^\phi = \sum_{\nu=0}^n ({}^l A^\nu + {}^l B^\nu T) ({}^l y_A - {}^l y_B)^\nu, \quad (2.12)$$

де  ${}^s A^\nu, {}^s B^\nu$  — параметри, що описують надлишкову складову енергії Гіббса у підгратці  $s$ ;  $\nu$  — степінь полінома Редліха-Кістера-Муджіану, який змінюється від 0 до  $n$ . У випадку  $n=0$  вираз для енергії Гіббса сполуки  $A_k C_l$  має звичайний вигляд:

$$G_{(A:C)}^\phi = k({}^o G_A^{SER} - H_A^{SER}) + l({}^o G_C^{SER} - H_C^{SER}) + \Delta_f H_{(A:C)}^\phi - \Delta_f S_{(A:C)}^\phi T \quad (2.13)$$

де  $\Delta_f H_{(A:C)}^\phi, \Delta_f S_{(A:C)}^\phi$  — відповідно молярна ентальпія і ентропія утворення цієї сполуки.

Енергія Гіббса бінарної сполуки  $A_l B_m$  з трьома підгратками  $(A)_l : (B)_m : (A, B)_n$  має вигляд:

$$\begin{aligned}
G^\phi(x_B, T) = & {}^3 y_A G_{A:B:A}^\phi + {}^3 y_B G_{A:B:B}^\phi + \\
& + RT n [{}^3 y_A \ln({}^3 y_A) + {}^3 y_B \ln({}^3 y_B)] + {}^3 y_A {}^3 y_B L_{A:B:A,B}^\phi, \quad (2.14)
\end{aligned}$$

де позначення ті ж самі.

Для тернарної сполуки  $A_l B_m C_n$  вираз для її енергії Гіббса аналогічний:

$$\begin{aligned}
G_{(A:B:C)}^\phi = & l({}^o G_A^{SER} - H_A^{SER}) + m({}^o G_B^{SER} - H_B^{SER}) + n({}^o G_C^{SER} - H_C^{SER}) + \\
& + H \Delta_f H_{(A:B:C)}^\phi - H \Delta_f S_{(A:B:C)}^\phi T \quad , \quad (2.15)
\end{aligned}$$

де  $H\Delta_f H_{(A:B:C)}^\phi$  та  $H\Delta_f S_{(A:B:C)}^\phi$  — молярна ентальпія та ентропія її утворення.

## Висновки до розділу 2

Застосований комплекс експериментальних методів фізико-хімічного аналізу і термодинамічного моделювання дозволив вирішити поставлені задачі нашого дослідження.

1. Застосування методів металографії і скануючої електронної мікроскопії дозволяє дослідити структуру сплавів. Дослідження структури відпалених сплавів дозволяє встановити фазові рівноваги при собсолідусних температурах, а дослідження зразків у литому стані дає важливу інформацію для встановлення фазових перетворень, що відбувалися при кристалізації сплавів.

2. Для визначення температури фазових перетворень у сплавах переважно використовували метод ДТА. Застосування пірометричного методу Пірані-Альтертума дозволяє визначити температуру початку плавлення, яка перевищує верхню температурну межу для застосованої установки ДТА, а у складних випадках допомагає відрізнити ефект початку плавлення від інших. Застосування високочутливої і прецизійної ДСК дозволяє визначити температури феромагнітно-парамагнітних перетворень та інших слабких термічних ефектів.

3. Застосування термодинамічного моделювання і оптимізації за методиками CALPHAD дозволило узгодити наші експериментальні дані з літературними та здійснити пошук найкращого варіанту діаграми стану подвійної обмежуючої системи Fe–В. Застосування термодинамічного моделювання при дослідженні системи Mo–Fe–В виявилось важливим, тому що в цій системі існує багато чотирифазних інваріантних рівноваг перехідного ( $U$  — Übergangsreaktion) та перитектичного ( $P$ ) типів, для яких експериментальним шляхом

досить складно визначити склад розплаву, що знаходиться у рівновазі з твердими фазами.

4. Застосування методу РФА дозволяє ідентифікувати наявність певних фаз у структурі сплавів.

5. Застосування методу ЛРСА дозволяє отримати координати конодних трикутників та двофазні коноди для побудови діаграми стану.

6. Застосування методу EBSD дозволяє належним чином ідентифікувати структурні складові із близьким чи однаковим складом, які розрізняються за приналежністю до різних структурних типів, але які неможливо розрізнити за допомогою методик СЕМ/ЛРСА, оскільки в такому випадку вони мають однакову світимість.

### РОЗДІЛ 3

#### ДОСЛІДЖЕННЯ СПЛАВІВ І ПОБУДОВА ДІАГРАМИ ПЛАВКОСТІ СИСТЕМИ Mo–Ni–B

Для дослідження системи Mo–Ni–B було приготовлено трикомпонентні сплави по ізоконцентрах 9, 30, і 41 % (ат.) бору, по перерізу Mo<sub>2</sub>NiB<sub>2</sub>–MoNi, окрему серію сплавів, склад яких розташований всередині чотирикутника Mo–Mo<sub>2</sub>B–Mo<sub>2</sub>NiB<sub>2</sub>–MoNi, а також інші сплави, склад яких обирали окремо при плануванні експерименту, виходячи з критичного аналізу відомостей з літературних джерел про фазові рівноваги і перетворення в досліджуваній області. Сплави шихтували з виплавлених у тих самих умовах нікельмолібденової — Mo<sub>54,8</sub>Ni<sub>45,2</sub>; нікельборидних — Ni<sub>59,6</sub>B<sub>40,4</sub> і Ni<sub>55,2</sub>B<sub>44,8</sub> та молібденоборидних — Mo<sub>72,5</sub>B<sub>27,5</sub> і Mo<sub>52,7</sub>B<sub>47,3</sub> лігатур, склад яких наведено в % (ат.), і переплавлених чистих нікелю або молібдену. Для визначення температури перитектичної реакції  $l + (\text{Mo}) \leftrightarrow \text{MoNi}$  у подвійній обмежуючій системі Mo–Ni було досліджено методом ДТА сплав Mo<sub>54,8</sub>Ni<sub>45,2</sub>, який відповідає складу використаної нами лігатури.

На рис. 3.1 та 3.2 наведено проекції поверхонь солідуса і ліквідуса, які побудовані за результатами експериментальних досліджень сплавів у литому стані та після відпалів при субсолідусних температурах. В області складів, багатих на бор, за відсутності наших експериментальних даних, фазові рівноваги наведено за даними літератури, припускаючи, що в цій області характер фазових рівноваг на поверхні солідуса відповідає рівновагам на ізотермічному перерізі при 950 °C за роботою Оморі та ін. [64].

### 3.1 Фазові рівноваги в області, багатій на молібден

#### 3.1.1 Характер плавлення сполук $\text{Mo}_2\text{NiB}_2$ ( $\tau_1$ ) і $\text{Mo}_3\text{NiB}_3$ ( $\tau_3$ )

На фото мікроструктури литого сплаву №25  $\text{Mo}_{51}\text{Ni}_8\text{B}_{41}$  (рис. 3.3, а) видно, що він складається з трьох фаз: гемібориду  $\text{Mo}_2\text{B}$ , тернарного бориду  $\text{Mo}_2\text{NiB}_2$  ( $\tau_1$ ) і низькотемпературної модифікації монобориду молібдену  $\alpha\text{-MoB}$ , остання з яких є первинно кристалізованою. Пірометричне вимірювання температури початку плавлення цього сплаву за методом Пірані-Альтертума дало завищене значення (табл. 3.1), очевидно, внаслідок утворення малої кількості рідкої фази. Тому вдалося провести його відпал при  $1900^\circ\text{C}$  5 год у твердо-рідкому стані. Під час такого відпалу зерна боридів молібдену  $\alpha\text{-MoB}$  і  $\text{Mo}_2\text{B}$  коагулювали, а зерна тернарного бориду  $\text{Mo}_2\text{NiB}_2$  виділилися при охолодженні з розплаву. Це показує, що верхня температурна межа існування тернарної фази  $\text{Mo}_2\text{NiB}_2$  ( $\tau_1$ ) у потрійній системі  $\text{Mo-Ni-B}$  не перевищує  $1900^\circ\text{C}$ .

За даними РФА і металографії (рис. 3.3, б) фазовий склад відпаленого сплаву №25  $\text{Mo}_{51}\text{Ni}_8\text{B}_{41}$  залишився без змін:  $\alpha\text{-MoB} + \text{Mo}_2\text{NiB}_2 + \text{Mo}_2\text{B}$ . На його кривій ДТА (рис. 3.4, а) при нагріві спостерігається ендотермічний ефект при  $1540^\circ\text{C}$ , що відповідає початку плавлення в даній трифазній області. Він відповідає чотирифазній інваріантній реакції за участю рідкої фази, яка належить до перехідного  $U$ -типу (перитектико-евтектична) —  $L_{UI} + \alpha\text{-MoB} \leftrightarrow \text{Mo}_2\text{NiB}_2 + \text{Mo}_2\text{B}$  при температурі  $1542 \pm 12^\circ\text{C}$ . Отримана температура практично співпадає із результатом розрахунку температури солідуса методами CALPHAD при термодинамічному моделюванні Морішита, Коями та ін. [120, 121], що дало значення  $1539^\circ\text{C}$ . Крім того, термічний ефект перетворення  $U_1$  стабільно відтворюється на кривих ДТА литих і відпалених сплавів №/№25, 39, 40, 42 (рис. 3.4, в, г) і 17, а також у литому сплаві №18 (рис. 3.5, в). Наявність даного

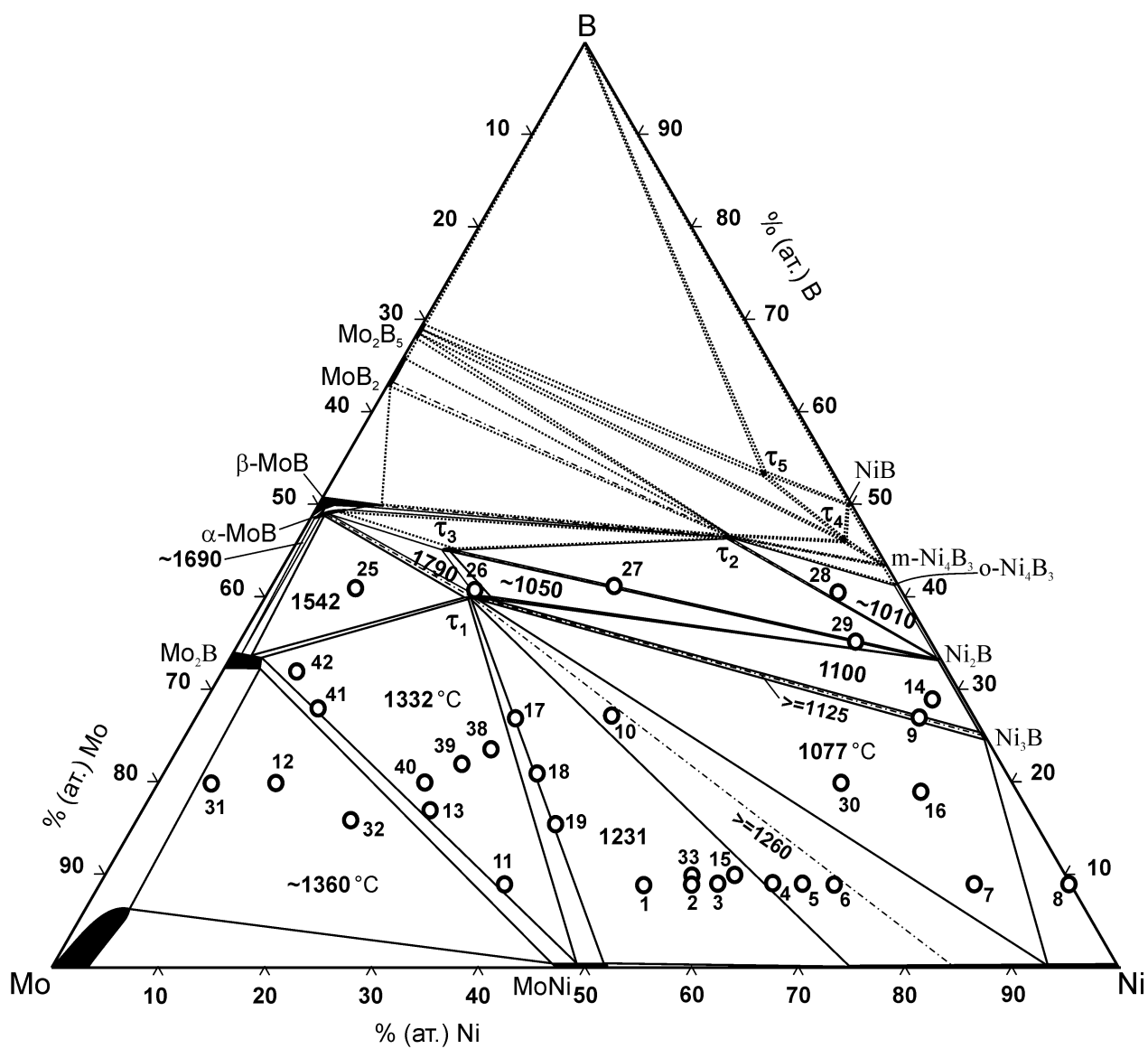


Рисунок 3.1 — Проекція поверхні солідуса системи Mo–Ni–B.  
 Позначення фаз:  $\tau_1$  —  $\text{Mo}_2\text{NiB}_2$ ,  $\tau_2$  —  $\text{Mo}_3\text{Ni}_{10}\text{B}_{11}$ ,  $\tau_3$  —  $\text{Mo}_3\text{NiB}_3$ ,  
 $\tau_4$  —  $\text{MoNi}_{20}\text{B}_{17}$ ,  $\tau_5$  —  $\text{Mo}_4\text{Ni}_{23}\text{B}_{29}$ .

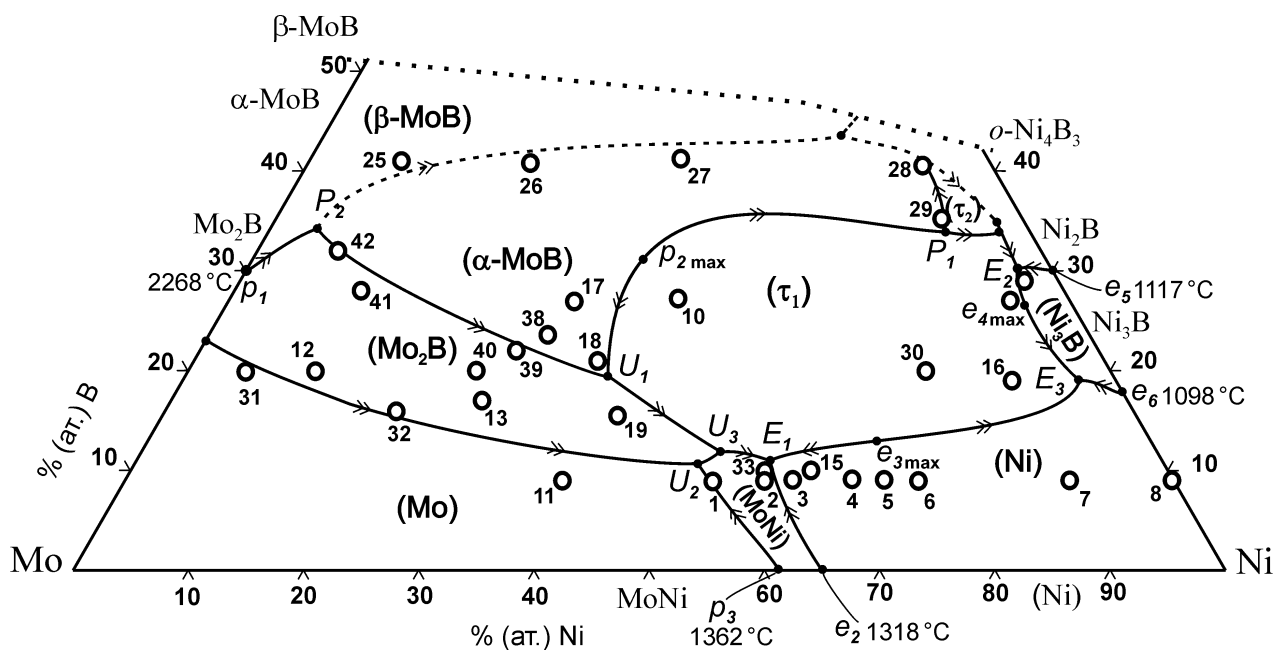


Рисунок 3.2 — Проекція поверхні ліквідуса системи Mo–Ni–B у дослідженій області. Позначення фаз:  $\tau_1$  —  $\text{Mo}_2\text{NiB}_2$ ,  $\tau_2$  —  $\text{Mo}_3\text{Ni}_{10}\text{B}_{11}$ .

Таблиця 3.1 — Температури початку плавлення сплавів системи Мо–Ni–В.

Сплав			Температура початку плавлення		
№	склад	термообробка	відпалений	литий стан	
			за ДТА	за ДТА	піромет- рична
1	Mo <sub>53</sub> Ni <sub>38</sub> B <sub>9</sub>	1180 °С, 11 год	1225	1235	н. в.
2	Mo <sub>35</sub> Ni <sub>56</sub> B <sub>9</sub>	1180 °С, 11 год	1232	н. в.	н. в.
3	Mo <sub>32</sub> Ni <sub>59</sub> B <sub>9</sub>	1180 °С, 11 год	1235	н. в.	н. в.
4	Mo <sub>28</sub> Ni <sub>63</sub> B <sub>9</sub>	1180 °С, 11 год	1232	1230	н. в.
5	Mo <sub>25</sub> Ni <sub>66</sub> B <sub>9</sub>	1180 °С, 11 год	1255	1255	н. в.
6	Mo <sub>22</sub> Ni <sub>69</sub> B <sub>9</sub>	1180 °С, 11 год	1260	1255	н. в.
7	Mo <sub>9</sub> Ni <sub>82</sub> B <sub>9</sub>	1030 °С, 11 год	1077	н. в.	н. в.
9	Mo <sub>5</sub> Ni <sub>68</sub> B <sub>27</sub>	1030 °С, 11 год	1125	н. в.	н. в.
10	Mo <sub>31</sub> Ni <sub>42</sub> B <sub>27</sub>	1030 °С, 11 год	1240	н. в.	н. в.
11	Mo <sub>53</sub> Ni <sub>38</sub> B <sub>9</sub>	1180 °С, 5 год	1338	1320	н. в.
12	Mo <sub>69</sub> Ni <sub>11</sub> B <sub>20</sub>	1230 °С, 5 год	н. в.	—	н. в.
13	Mo <sub>56</sub> Ni <sub>27</sub> B <sub>17</sub>	1180 °С 5 год	1326	—	н. в.
14	Mo <sub>3</sub> Ni <sub>68</sub> B <sub>29</sub>	1030 °С 5 год	1100	1086	н. в.
15	Mo <sub>31</sub> Ni <sub>59</sub> B <sub>10</sub>	1180 °С 5 год	1248	1229	н. в.
16	Mo <sub>9</sub> Ni <sub>72</sub> B <sub>19</sub>	1030 °С 5 год	н. в.	1056	н. в.
17	Mo <sub>43</sub> Ni <sub>30</sub> B <sub>27</sub>	1180 °С 5 год	1329	—	н. в.
18	Mo <sub>44</sub> Ni <sub>35</sub> B <sub>27</sub>	1180 °С 5 год	1332	—	н. в.
19	Mo <sub>45</sub> Ni <sub>39,5</sub> B <sub>15,5</sub>	1180 °С 5 год	1337	—	н. в.

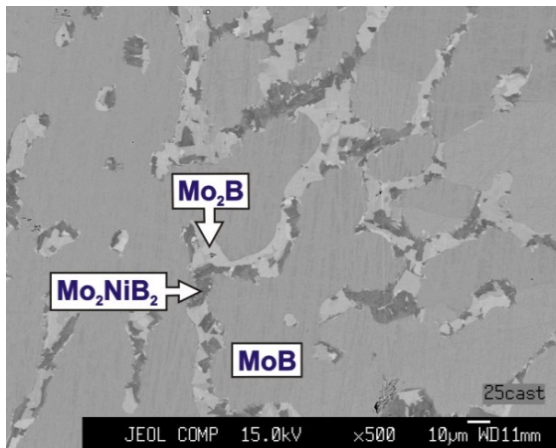
Примітки: — ефект відсутній, н. в. — не визначали; \* — отримані значення завищені або занижені.



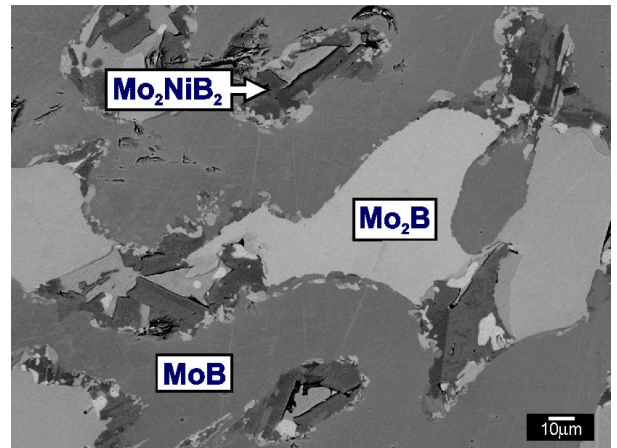
Таблиця 3.1 (продовження).

Сплав			Температура початку плавлення		
№	склад	термообробка	відпалений	литий стан	
			за ДТА	за ДТА	піромет- рична
25	Mo <sub>51</sub> Ni <sub>8</sub> B <sub>41</sub>	1900 °C 5 год	1540	1540	1952 *
26	Mo <sub>39</sub> Ni <sub>20</sub> B <sub>41</sub>	1720 °C 5 год	1793	1361	1790
27	Mo <sub>27</sub> Ni <sub>32</sub> B <sub>41</sub>	1720 °C 5 год	1053	н. в.	1785 *
28	Mo <sub>5</sub> Ni <sub>54</sub> B <sub>41</sub>	1100 °C 15 год	1010	1005	1148
29	Mo <sub>8</sub> Ni <sub>60</sub> B <sub>32</sub>	1050 °C 15 год	1135	н. в.	1098
30	Mo <sub>16</sub> Ni <sub>64</sub> B <sub>20</sub>	1050 °C 15 год	1060	1089	1078
31	Mo <sub>75</sub> Ni <sub>5</sub> B <sub>20</sub>	1270 °C 20 год	—	н. в.	1875 *
32	Mo <sub>64</sub> Ni <sub>20</sub> B <sub>16</sub>	1250 °C 15 год	1359	1238	1281
		1320 °C 24 год	—		
33	Mo <sub>35</sub> Ni <sub>55</sub> B <sub>10</sub>	1180 °C 15 год.	1260	н. в.	1207
38	Mo <sub>55</sub> Ni <sub>25</sub> B <sub>20</sub>	1320 °C 24 год	—	—	1265 *
39	Mo <sub>50,5</sub> Ni <sub>27,5</sub> B <sub>22</sub>	1320 °C 24 год	—	—	1325
40	Mo <sub>47</sub> Ni <sub>29,5</sub> B <sub>23,5</sub>	1320 °C 24 год	—	—	1335
41	Mo <sub>61</sub> Ni <sub>11</sub> B <sub>28</sub>	1320 °C 24 год	1365	—	1276 *
42	Mo <sub>61</sub> Ni <sub>7</sub> B <sub>32</sub>	1320 °C 24 год	1345	—	1810 *

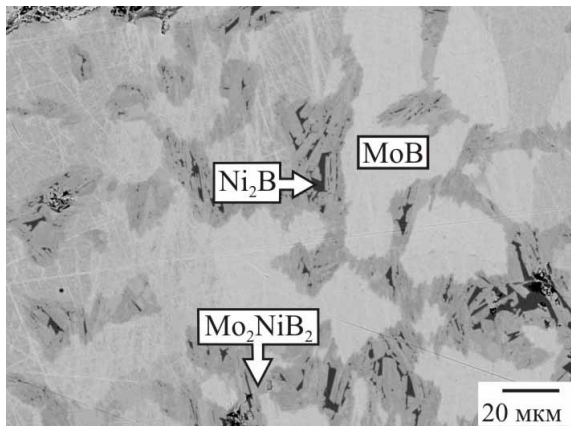
Примітки: — ефект відсутній, н. в. — не визначали; \* — отримані значення завищені або занижені.



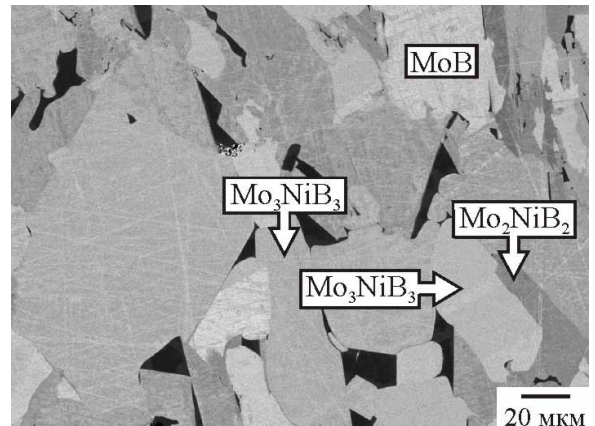
а) №25  $\text{Mo}_{51}\text{Ni}_8\text{B}_{41}$ , литий



б) №25  $\text{Mo}_{51}\text{Ni}_8\text{B}_{41}$ , (1900 °C, 5 год)

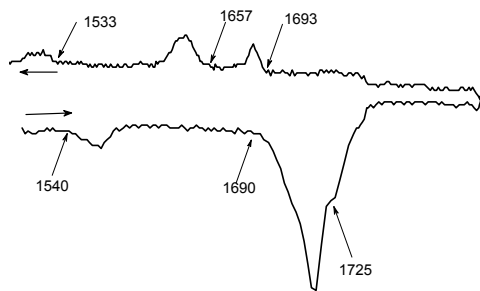


в) №26  $\text{Mo}_{39}\text{Ni}_{20}\text{B}_{41}$ , литий

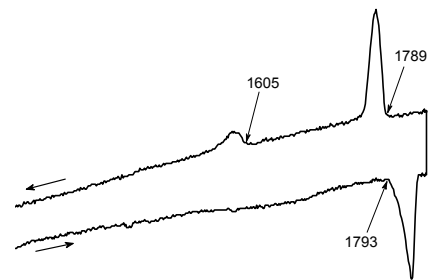


г) №26  $\text{Mo}_{39}\text{Ni}_{20}\text{B}_{41}$ , (1720 °C 5 год)

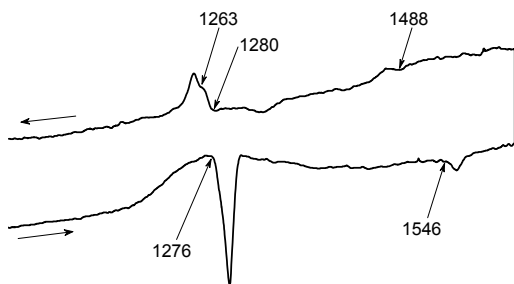
Рисунок 3.3 — Мікроструктура високоборидних сплавів системи Mo–Ni–B, багатих на молібден.



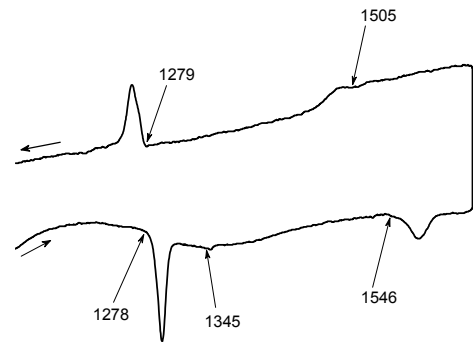
*a) №25 Mo<sub>51</sub>Ni<sub>8</sub>B<sub>41</sub>, литий, після ДТА до 2000 °С*



*б) №26 Mo<sub>39</sub>Ni<sub>20</sub>B<sub>41</sub>, (1720 °С 5 год)*



*в) №42 Mo<sub>61</sub>Ni<sub>7</sub>B<sub>41</sub>, литий*



*г) №42 Mo<sub>61</sub>Ni<sub>7</sub>B<sub>41</sub>, (1320 °С 24 год)*

Рисунок 3.4 — Диференційні термічні криві нагріву і охолодження багатих на молибден сплавів системи Мо–Ni–В (температури в °С).

ефекту у вищезгаданих сплавах і його відсутність на кривих ДТА сплавів № 38 і № 19 дозволяє суттєво уточнити положення інваріантної точки  $U_1$ .

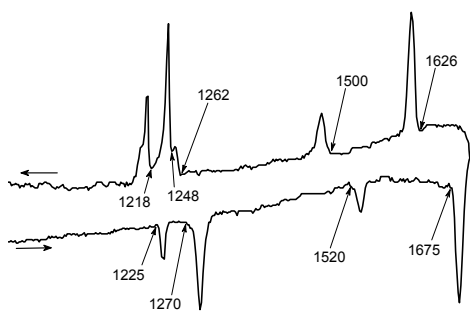
Мікроструктура литого сплаву № 26  $\text{Mo}_{39}\text{Ni}_{20}\text{V}_{41}$  (рис. 3.3, в), склад якого близький до складу тернарної сполуки  $\text{Mo}_2\text{NiV}_2$  ( $\tau_1$ ), підтверджує інконгруентний характер її плавлення/кристалізації. За даними вимірювання методом Пірані-Альтертума температура початку плавлення цього сплаву становить  $1790^\circ\text{C}$ . Це відповідає перитектичній інваріантній рівновазі  $L_{P2} + \alpha\text{-MoV} + \text{Mo}_2\text{NiV}_2 \leftrightarrow \text{Mo}_3\text{NiV}_3$ . Відпал при температурі  $1720^\circ\text{C}$  5 год привів до суттєвої коагуляції зерен (рис. 3.3 г), зменшення вмісту монобориду  $\alpha\text{-MoV}$  і утворення другої тернарної фази —  $\text{Mo}_3\text{NiV}_3$  ( $\tau_3$ ). Отже, на поверхні солідуса існує трифазна рівновага  $\alpha\text{-MoV} + \text{Mo}_2\text{NiV}_2 + \text{Mo}_3\text{NiV}_3$ . На кривій ДТА при нагріві відпаленого зразка сплаву № 26 спостерігається термічний ефект при  $1793^\circ\text{C}$  (рис. 3.4, б), який практично співпадає із пірометричними вимірами. Отримане значення добре узгоджується з експериментальними даними Коломицева та ін. [116] щодо температури початку плавлення сплавів, які містять 97–98 % (мас.) фази  $\text{Mo}_2\text{NiV}_2$  ( $\tau_1$ ) —  $1800^\circ\text{C}$ .

Таким чином, встановлено, що із двох модифікацій монобориду молібдену, низькотемпературної  $\alpha\text{-MoV}$  і високотемпературної  $\beta\text{-MoV}$ , на поверхні солідуса трикомпонентної системи  $\text{Mo-Ni-V}$  у рівновазі із тернарною фазою  $\text{Mo}_2\text{NiV}_2$  ( $\tau_1$ ) перебуває тільки низькотемпературна модифікація —  $\alpha\text{-MoV}$ . В той же час у обмежуючій подвійній системі  $\text{Mo-V}$  при температурах солідуса (див. рис. 1.3) існують лише рівноваги за участю високотемпературної фази  $\beta\text{-MoV}$ , а утворення низькотемпературної модифікації цієї сполуки відбувається в твердому стані за перитектоїдною реакцією  $\beta\text{-MoV} + \text{Mo}_2\text{V} \leftrightarrow \alpha\text{-MoV}$  при температурі  $2180^\circ\text{C}$ . Тому для узгодження будови діаграми стану потрібної системи  $\text{Mo-Ni-V}$  із обмежуючою її подвійною системою, з необхідністю впливає існування вузької трифазної області  $\alpha\text{-MoV} + \beta\text{-MoV} + \text{Mo}_2\text{V}$  близько

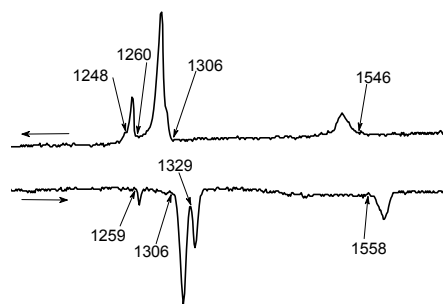
до сторони Мо–В концентраційного трикутника, а також відповідної чотирифазної інваріантної рівноваги за участю рідкої фази. Додавання до сплавів подвійної обмежуючої системи Мо–В третього компоненту, нікелю, знижує у потрійній системі Мо–Ni–В температури плавлення як бінарних боридів молібдену, так і твердого розчину на основі молібдену (Мо). Так, на кривій нагріву сплаву № 25 (рис. 3.4, а), відпаленого в твердо-рідкому стані при 1900 °С 5 год, спостерігаємо ендотермічний ефект при температурі 1690 °С, який відповідає початку плавлення у згаданій трифазній області  $\alpha$ -МоВ +  $\beta$ -МоВ + Мо<sub>2</sub>В. При цьому в потрійній системі Мо–Ni–В низькотемпературна модифікація монобориду молібдену  $\alpha$ -МоВ утворюється як тернарна фаза за перитектичною реакцією  $L_{P1} + \beta$ -МоВ + Мо<sub>2</sub>В  $\leftrightarrow$   $\alpha$ -МоВ.

### 3.1.2 Фазові рівноваги в області Мо–Мо<sub>2</sub>В–Мо<sub>2</sub>NiB<sub>2</sub>–МоNi

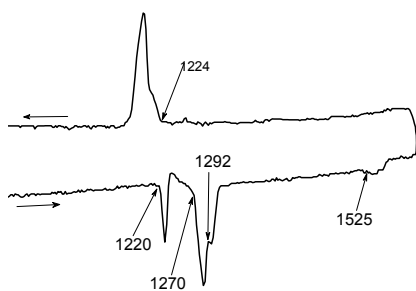
При плануванні експерименту виходили з припущення, що двофазна рівновага між тернарним боридом Мо<sub>2</sub>NiB<sub>2</sub> ( $\tau_1$ ) і фазою на основі молібдену (Мо), існуюча згідно з ізотермічним перерізом Оморі та ін. при 950 °С, продовжує існувати в області, багатій на молібден, і при температурах плавлення / кристалізації. Відповідно склади сплавів № 38 Мо<sub>55</sub>Ni<sub>25</sub>B<sub>20</sub>, № 39 Мо<sub>50,5</sub>Ni<sub>27,5</sub>B<sub>22</sub> і № 40 Мо<sub>47</sub>Ni<sub>29,5</sub>B<sub>23,5</sub> обирали таким чином (див. рис. 3.1), щоб вони були розташовані всередині трикутника (Мо) + Мо<sub>2</sub>NiB<sub>2</sub> + МоNi, а склади сплавів № 41 Мо<sub>61</sub>Ni<sub>11</sub>B<sub>28</sub> і № 42 Мо<sub>61</sub>Ni<sub>7</sub>B<sub>32</sub> — в області (Мо) + Мо<sub>2</sub>NiB<sub>2</sub> + Мо<sub>2</sub>В. Але після відпалу при 1320 °С 24 год за результатами РФА було виявлено, що сплави №/№ 38–42 складаються з гемібориду Мо<sub>2</sub>В, тернарного бориду Мо<sub>2</sub>NiB<sub>2</sub> та інтерметаліду МоNi (тобто всі сплави цієї групи мають однаковий фазовий склад). Зазначимо, що в литому стані сплави №/№ 38–41 мали той самий трифазний склад: Мо<sub>2</sub>NiB<sub>2</sub> + Мо<sub>2</sub>В + МоNi. Лише фазовий склад литого сплаву № 42 відрізнявся — Мо<sub>2</sub>NiB<sub>2</sub> + Мо<sub>2</sub>В + невелика кількість  $\alpha$ -МоВ, що пояснюється наближеністю його складу до коноди Мо<sub>2</sub>В + Мо<sub>2</sub>NiB<sub>2</sub>.



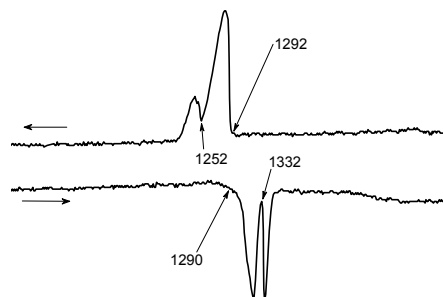
а) №17  $\text{Mo}_{43}\text{Ni}_{30}\text{B}_{27}$ , ЛИТИЙ



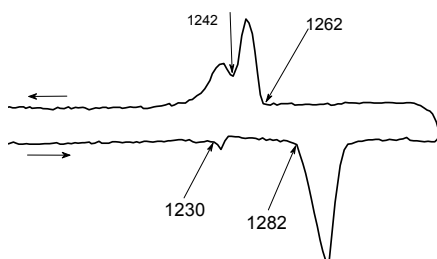
б) №17  $\text{Mo}_{43}\text{Ni}_{30}\text{B}_{27}$  (1180 °C, 5 год)



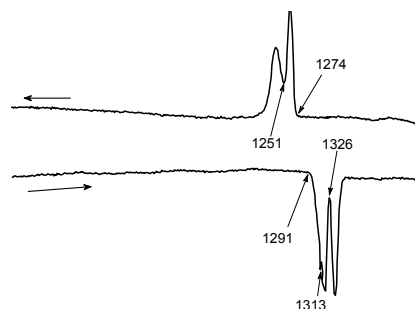
в) №18  $\text{Mo}_{44}\text{Ni}_{35}\text{B}_{21}$ , ЛИТИЙ



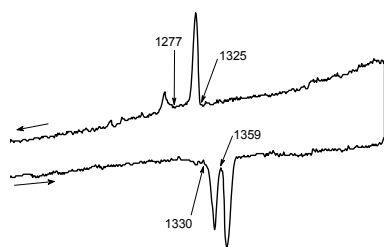
г) №18  $\text{Mo}_{44}\text{Ni}_{35}\text{B}_{21}$  (1180 °C, 5 год)



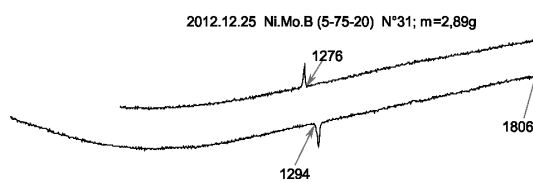
д) №13  $\text{Mo}_{56}\text{Ni}_{27}\text{B}_{17}$ , ЛИТИЙ



е) №13  $\text{Mo}_{56}\text{Ni}_{27}\text{B}_{17}$  (1180 °C, 5 год)

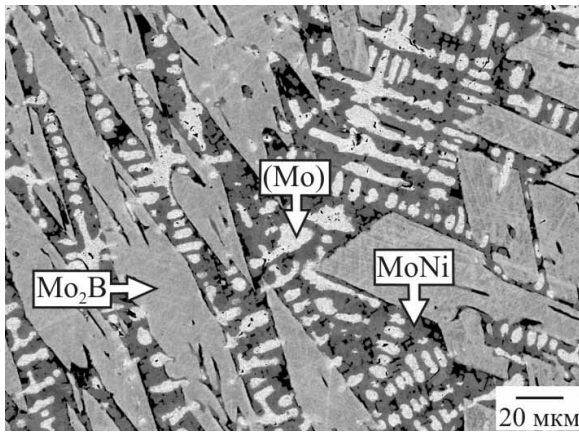


ж) №32  $\text{Mo}_{64}\text{Ni}_{20}\text{B}_{16}$  (1250 °C, 15 год)

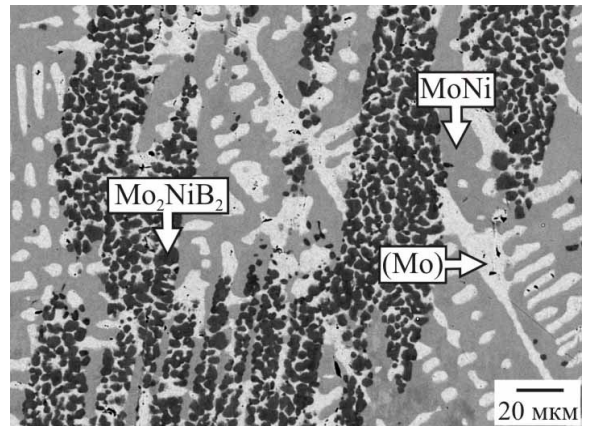


з) №31  $\text{Mo}_{75}\text{Ni}_5\text{B}_{20}$

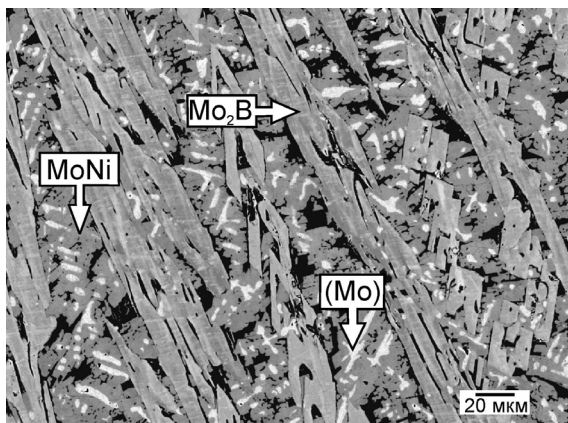
Рисунок. 3.5 — Диференційні термічні криві нагріву і охолодження сплавів системи  $\text{Mo-Ni-B}$  у області  $\text{Mo-Mo}_2\text{B-Mo}_2\text{NiB}_2\text{-MoNi}$ .



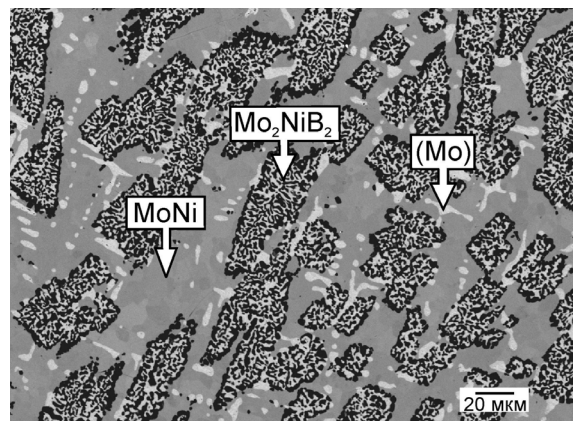
а) №32  $\text{Mo}_{64}\text{Ni}_{20}\text{B}_{16}$ , литий



б) №32  $\text{Mo}_{64}\text{Ni}_{20}\text{B}_{16}$  (1250 °C 15 год)



в) №13  $\text{Mo}_{56}\text{Ni}_{27}\text{B}_{17}$ , литий



з) №13  $\text{Mo}_{56}\text{Ni}_{27}\text{B}_{17}$  (1180 °C 5 год)

Рисунок 3.6 — Мікроструктура багатих на молибден сплавів системи Mo–Ni–B.

Викладені факти свідчать про існування при температурі 1320 °С трифазної рівноваги  $\text{Mo}_2\text{V} + \text{Mo}_2\text{NiB}_2 + \text{MoNi}$ . Відповідна чотирифазна інваріантна реакція  $L_{U3} + \text{Mo}_2\text{V} \leftrightarrow \text{Mo}_2\text{NiB}_2 + \text{MoNi}$  відбувається при температурі  $1332 \pm 8$  °С. Належний термічний ефект спостерігали на кривих ДТА-нагріву відпалених сплавів №/№ 11 та 13 (рис. 3.5, е), і 17, 18 (рис. 3.5, г) та 19, а також при температурі близько 1345 °С на кривих нагріву відпалених сплавів №/№ 41 і 42 (рис. 3.4, г), тільки в дуже ослабленому вигляді, як ледь помітний, внаслідок наближеності їх складу до коноди  $\text{Mo}_2\text{V} + \text{MoNi}$ . Крім того, визначені пірометрично температури початку плавлення сплавів № 39 і № 40 становлять відповідно 1325 і 1335 °С, тобто добре узгоджуються із даними, отриманими методом ДТА.

На кривій ДТА-нагріву сплаву № 32  $\text{Mo}_{64}\text{Ni}_{20}\text{B}_{16}$  (рис. 3.5, ж), відпаленого при 1250 °С впродовж 15 год, спостерігається термічний ефект при 1359 °С, який відповідає іншій чотирифазній інваріантній рівновазі за участю розплаву —  $L_{U2} + (\text{Mo}) \leftrightarrow \text{Mo}_2\text{V} + \text{MoNi}$ , а на поверхні солідуса — ізотермічній площині  $(\text{Mo}) + \text{Mo}_2\text{V} + \text{MoNi}$ . Цього ефекту не спостерігаємо на кривій ДТА сплаву № 31  $\text{Mo}_{75}\text{Ni}_5\text{B}_{20}$  (рис. 3.5, з), оскільки його склад лежить дуже близько до двофазової області  $(\text{Mo}) + \text{Mo}_2\text{V}$ . Але, якщо останній відпалити при 1320 °С 50 год, то за даними РФА він також складається з фази на основі молібдену (Mo), гемібориду  $\text{Mo}_2\text{V}$  та інтерметаліду MoNi. У литому стані за даними РФА і металографії цей сплав містить ці самі три фази.

Сплав № 31  $\text{Mo}_{75}\text{Ni}_5\text{B}_{20}$ , відпалений при 1270 °С 20 год, за даними РФА знаходиться у трифазній області  $\text{Mo}_2\text{NiB}_2 + (\text{Mo}) + \text{Mo}_2\text{V}$ . Це узгоджується із тим, що сплав № 32  $\text{Mo}_{64}\text{Ni}_{20}\text{B}_{16}$ , відпалений при 1250 °С 15 год, знаходиться у сусідній трифазній області  $\text{Mo}_2\text{NiB}_2 + (\text{Mo}) + \text{MoNi}$ , як свідчать РФА і результати дослідження його мікроструктури (рис. 3.6, б). Такий же фазовий склад мають і сплави № 11  $\text{Mo}_{53}\text{Ni}_{38}\text{B}_9$  та № 13  $\text{Mo}_{56}\text{Ni}_{27}\text{B}_{17}$  (рис. 3.6, г), відпалені при 1180 °С 5 год. Звідси витікає висновок, що при цих температурах існує



рівновага між тернарним боридом  $\text{Mo}_2\text{NiB}_2$  ( $\tau_1$ ) і фазою на основі молібдену (Mo), що узгоджується із характером фазових рівноваг, знайденим при  $950^\circ\text{C}$  в роботі Оморі та ін. [64].

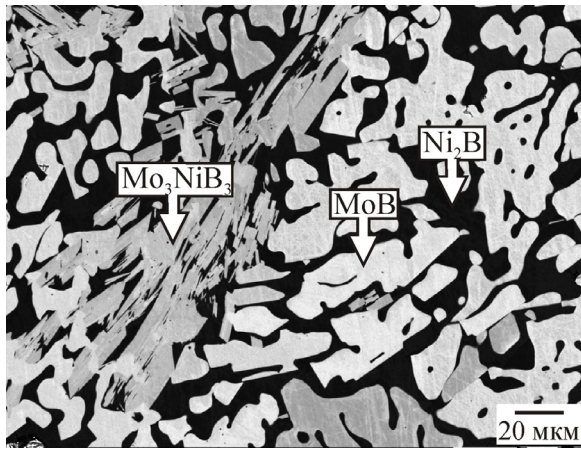
Викладені факти свідчать що при зниженні температури від  $1320$  до  $1270^\circ\text{C}$  відбувається зміна характеру фазової рівноваги у чотирикутнику  $\text{Mo}-\text{Mo}_2\text{B}-\text{Mo}_2\text{NiB}_2-\text{MoNi}$ . Цьому процесові відповідає термічний ефект нижче температур солідуса (табл. 3.1), наприклад, у сплаві № 13 — при  $1291^\circ\text{C}$  (рис. 3.5, е), у сплаві № 42 — при  $1278^\circ\text{C}$  (рис. 3.4, г), у сплаві № 31 — при  $1294^\circ\text{C}$  (рис. 3.5, з). Слід підкреслити, що даний термічний ефект стабільно відтворюється при дослідженні методом ДТА усіх сплавів, склад яких лежить всередині чотирикутника  $\text{Mo}-\text{Mo}_2\text{B}-\text{Mo}_2\text{NiB}_2-\text{MoNi}$  (табл. 3.1). Температуру цієї інваріантної чотирифазної реакції  $\text{Mo}_2\text{B} + \text{MoNi} \leftrightarrow (\text{Mo}) + \text{Mo}_2\text{NiB}_2$ , що є перехідним перетворенням  $U$ -типу в твердому стані (перитектоїдно-евтектоїдне), визначено за результатом статистичної обробки даних ДТА для сукупності відпалених сплавів як  $1293 \pm 10^\circ\text{C}$ . Варто відмітити, що для сплавів № 38  $\text{Mo}_{55}\text{Ni}_{25}\text{B}_{20}$  і № 41  $\text{Mo}_{61}\text{Ni}_{11}\text{B}_{28}$  пірометричні вимірювання за методом Пірані-Альтертума дали занижені значення температури початку плавлення —  $1265$  і  $1276^\circ\text{C}$  відповідно, які наближені до температури знайденого твердофазного перетворення  $U_4$ . Можливо, це пов'язано зі зміною характеру випромінювання на дні отвору зразка, що у цьому випадку обумовлена не утворенням розплаву, а проходженням вказаного процесу у твердому стані. Слід зазначити, що у сплавах №/№ 13 і 32, відпалених відповідно при  $1180$  і  $1270^\circ\text{C}$ , тобто за температур існування двофазної рівноваги між тернарним боридом  $\text{Mo}_2\text{NiB}_2$  ( $\tau_1$ ) і фазою на основі молібдену (Mo), утворилася високодисперсна структурна складова  $(\text{Mo}) + \text{Mo}_2\text{NiB}_2$  евтектоїдного вигляду (рис. 3.6, б, г) на місці зерен гемібориду  $\text{Mo}_2\text{B}$ , який первинно кристалізувався з розплаву (рис. 3.6, а, в).

В розрахункових роботах Морішита, Коями та ін. [120, 121] шляхом термодинамічного моделювання також отримано температуру початку

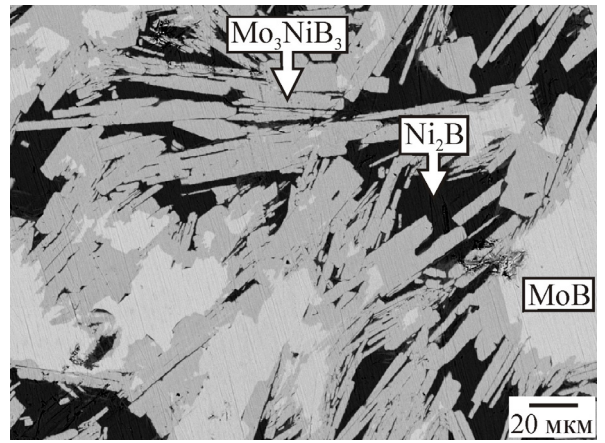
плавлення 1360 °С, тільки для іншої трифазної області — (Mo) + Mo<sub>2</sub>V + Mo<sub>2</sub>NiV<sub>2</sub>, яка існувала би у молібденовому куті при альтернативному напрямі двофазної рівноваги (Mo) + Mo<sub>2</sub>NiV<sub>2</sub>. Але це слід визнати просто екстраполяцією характеру фазових рівноваг при 950 °С, отриманого в експериментальному дослідженні Оморі та ін. [64], на значно вищі температури. Разом з тим, результат нашого експерименту вказує, що характер фазових рівноваг на ізотермічному перерізі при 1000 °С (рівновага Mo<sub>2</sub>V + MoNi), побудованому в експериментальному дослідженні Коломицева та ін. [116], було отримано не випадково, а є наслідком нерівноважного стану сплавів.

### 3.2 Фазові рівноваги в області утворення тернарних фаз

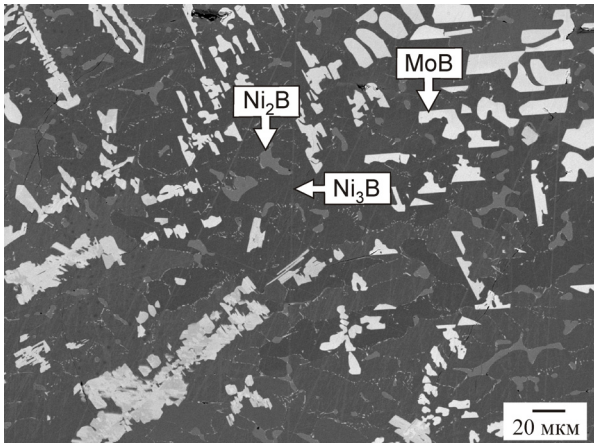
Згідно з даними рентгенівського фазового аналізу (РФА) сплав №27 Mo<sub>27</sub>Ni<sub>32</sub>V<sub>41</sub> у литому стані містить чотири фази: α-MoV, β-MoV, Ni<sub>2</sub>V і Mo<sub>3</sub>NiV<sub>3</sub>, але при металографічному дослідженні методами скануючої електронної мікроскопії (СЕМ) його мікроструктура (рис. 3.7, а) має вигляд трифазної внаслідок того, що фази α-MoV і β-MoV не розрізняються за інтенсивністю відбитих електронів. Первинно кристалізованою структурною складовою тут однозначно є високотемпературна модифікація монобориду молібдену β-MoV — найбільш тугоплавка фаза в системі Mo–Ni–V. Склад сплаву №27 знаходиться у трифазній області Mo<sub>2</sub>NiV<sub>2</sub> + Mo<sub>3</sub>NiV<sub>3</sub> + Ni<sub>2</sub>V близько до коноди Mo<sub>3</sub>NiV<sub>3</sub>–Ni<sub>2</sub>V. Його відпал при 1720 °С 5 год привів до зменшення вмісту монобориду молібдену і збільшення вмісту тернарного бориду Mo<sub>3</sub>NiV<sub>3</sub> (τ<sub>3</sub>) (рис. 3.7, б). При дослідженні методом диференційного термічного аналізу (ДТА) на кривій нагріву цього сплаву (рис. 3.8, а) спостерігається сильний ендотермічний ефект при 1053 °С, який відповідає температурі початку плавлення у зазначеній трифазній області. Незважаючи на те, що відпал відбувся при температурі



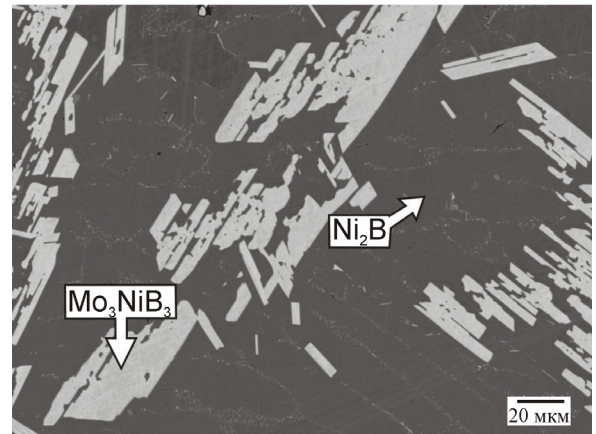
а) №27  $\text{Mo}_{27}\text{Ni}_{32}\text{B}_{41}$ , литий



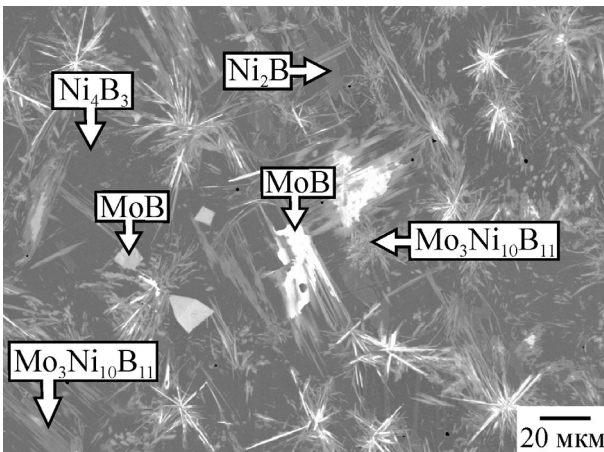
б) №27  $\text{Mo}_{27}\text{Ni}_{32}\text{B}_{41}$  (1720 °C 5 год)



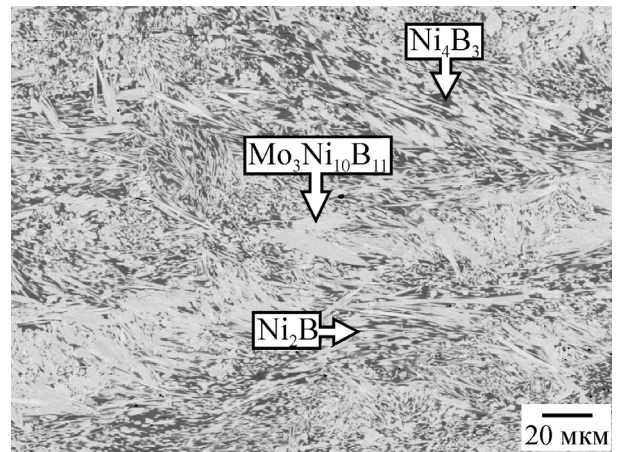
в) №29  $\text{Mo}_8\text{Ni}_{60}\text{B}_{32}$ , литий



г) №29  $\text{Mo}_8\text{Ni}_{60}\text{B}_{32}$  (1050 °C 15 год)

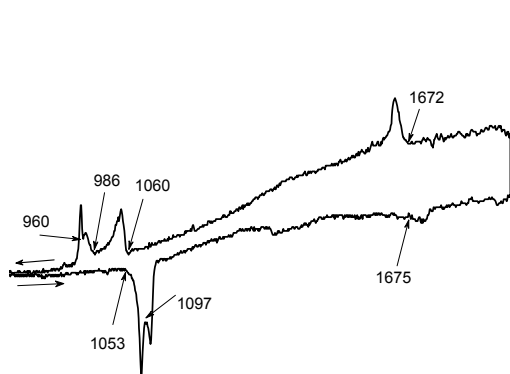


д) №28  $\text{Mo}_5\text{Ni}_{54}\text{B}_{41}$ , литий

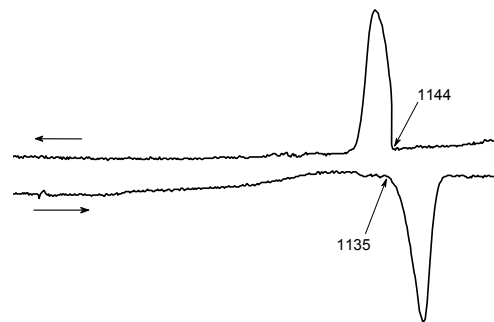


е) №28  $\text{Mo}_5\text{Ni}_{54}\text{B}_{41}$  (1110 °C 15 год)

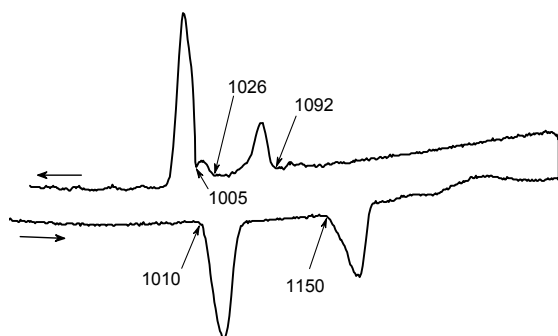
Рисунок 3.7 — Мікροструктура сплавів системи Mo–Ni–B в області утворення тернарних фаз  $\text{Mo}_3\text{Ni}_{10}\text{B}_{11}$  ( $\tau_2$ ) та  $\text{Mo}_3\text{NiB}_3$  ( $\tau_3$ ).



а) №27  $\text{Mo}_{27}\text{Ni}_{32}\text{B}_{41}$ ,  
після ДТА до  $1900\text{ }^\circ\text{C}$



б) №29  $\text{Mo}_8\text{Ni}_{60}\text{B}_{32}$  ( $1050\text{ }^\circ\text{C}$  15 год)



в) №28  $\text{Mo}_5\text{Ni}_{54}\text{B}_{41}$ , ( $1110\text{ }^\circ\text{C}$  15 год)

Рисунок 3.8 — Термічні криві нагріву і охолодження сплавів системи  $\text{Mo-Ni-B}$  в області утворення тернарних фаз  $\text{Mo}_3\text{Ni}_{10}\text{B}_{11}$  ( $\tau_2$ ) та  $\text{Mo}_3\text{NiB}_3$  ( $\tau_3$ ).

значно вище солідуса, зразок зберіг форму і практично не оплавився, що свідчить про високу температуру плавлення обох тернарних фаз —  $\text{Mo}_2\text{NiB}_2$  ( $\tau_1$ ) і  $\text{Mo}_3\text{NiB}_3$  ( $\tau_3$ ). Збереження при відпалі фази  $\alpha$ -MoB можна пояснити високою термодинамічною стабільністю і загальмованістю твердофазної взаємодії тугоплавких боридів молібдену.

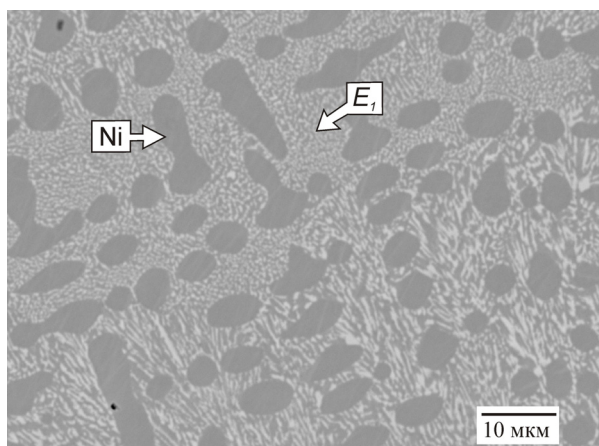
Структура сплаву № 29  $\text{Mo}_8\text{Ni}_{60}\text{B}_{32}$  в литому стані, згідно з даними металографії (рис. 3.7, в), складається з трьох фаз: гемібориду  $\text{Ni}_2\text{B}$ , тринікельбориду  $\text{Ni}_3\text{B}$  і низькотемпературної модифікації монобориду молібдену  $\alpha$ -MoB. За допомогою РФА виявлено ще й четверту фазу — тернарний борид  $\text{Mo}_3\text{NiB}_3$  ( $\tau_3$ ). Дослідження сплаву № 29, відпаленого при  $1050^\circ\text{C}$  15 год, методами РФА і металографії (рис. 3.7, б), свідчить, що його склад попав у двофазну область  $\text{Mo}_3\text{NiB}_3 + \text{Ni}_2\text{B}$ . Саме таку фазову рівновагу було встановлено і при температурі  $950^\circ\text{C}$  у дослідженні Оморі та ін. [64]. Це вказує на відсутність двофазної рівноваги між геміборидом нікелю та моноборидом молібдену, існування якої передбачає проекція поверхні ліквідуса за версією тих же авторів у більш ранній роботі [118], але яка не реалізується, — всупереч конгруентному плавленню обох фаз і високій термодинамічній стабільності монобориду молібдену. Крива ДТА-нагріву відпаленого сплаву № 29 (рис. 3.8, б) фіксує початок його плавлення при  $1135^\circ\text{C}$ . Невисока температура солідуса викликана наявністю такої порівняно легкоплавкої структурної складової як геміборид нікелю  $\text{Ni}_2\text{B}$ , температура конгруентного плавлення якого складає  $1124^\circ\text{C}$  (див. рис. 1.4, б).

У литому сплаві № 28  $\text{Mo}_5\text{Ni}_{54}\text{B}_{41}$  (рис. 3.7, д), крім ромбічної фази  $o$ - $\text{Ni}_4\text{B}_3$ , гемібориду  $\text{Ni}_2\text{B}$  і монобориду  $\alpha$ -MoB, ідентифіковано також іншу тернарну сполуку  $\text{Mo}_3\text{Ni}_{10}\text{B}_{11}$  ( $\tau_2$ ), знайдену в дослідженні Оморі та ін. [64] при  $950^\circ\text{C}$  (див. табл. 1.11). Згідно з даними металографії (рис. 3.7, е) і РФА структура сплаву № 28, відпаленого при  $1110^\circ\text{C}$  15 год, є трифазною і склада-

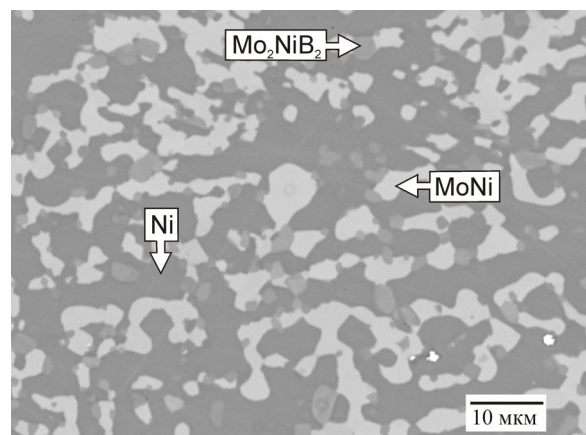
ється з фаз  $\sigma\text{-Ni}_4\text{B}_3 + \text{Ni}_2\text{B} + \text{Mo}_3\text{Ni}_{10}\text{B}_{11}$  ( $\tau_2$ ) (рис. 3.7, е). При дослідженні методом ДТА на кривій нагріву цього зразка (рис. 3.8, в) спостерігається ефект при температурі  $1010^\circ\text{C}$ , який, без сумніву, відповідає температурі початку плавлення в даній трифазній області, але наразі недостатньо даних для однозначного висновку про тип відповідної інваріантної чотирифазної рівноваги.

### 3.3 Фазові рівноваги в області, багатій на нікель

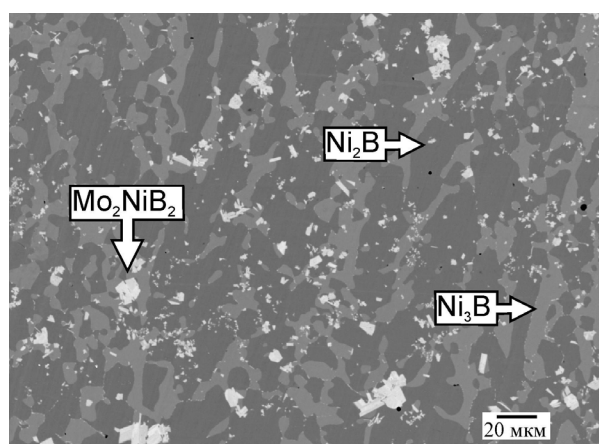
У потрібній системі  $\text{Mo-Ni-V}$  в області складів, багатих на нікель, відомо про існування трьох трифазних евтектик. Перша з них (з найвищою температурою плавлення) утворюється в результаті інваріантної чотирифазної реакції  $L_{E1} \leftrightarrow \text{Mo}_2\text{NiB}_2 + \text{MoNi} + (\text{Ni})$ . Дослідження мікроструктури литого сплаву № 15  $\text{Mo}_{59}\text{Ni}_{31}\text{B}_{10}$  (рис. 3.9, а) показало, що первинною в ньому кристалізується фаза на основі нікелю ( $\text{Ni}$ ), а сам склад сплаву знаходиться поблизу складу трифазної евтектики  $E_1$ . Вигляд кривої ДТА цього сплаву при нагріві і охолодженні (рис. 3.10, а) підтверджує евтектичний характер його плавлення / кристалізації. За результатами усереднення наших вимірів методом ДТА для сплавів з трифазної області  $\text{Mo}_2\text{NiB}_2 + \text{MoNi} + (\text{Ni})$  температура початку плавлення в ній складає  $1231 \pm 10^\circ\text{C}$ . Це непогано узгоджується (табл. 3.2) з даними Оморі та ін. [118], проте значно вище за евтектичну температуру в цій області, розраховану Морішитою, Коямою та ін. [120, 121] або виміряну експериментально в роботі Волкова та ін. [119]. Після відпалу при  $1180^\circ\text{C}$  5 год мікроструктура сплаву № 15 залишилася трифазною (рис. 3.9, б), тільки внаслідок коагуляції трифазної евтектики  $E_1$  змінився її вигляд: у матричній фазі на основі нікелю ( $\text{Ni}$ ) зосереджені виділення інтерметаліду  $\text{MoNi}$  і невеликої кількості тернарного бориду  $\text{Mo}_2\text{NiB}_2$  ( $\tau_1$ ).



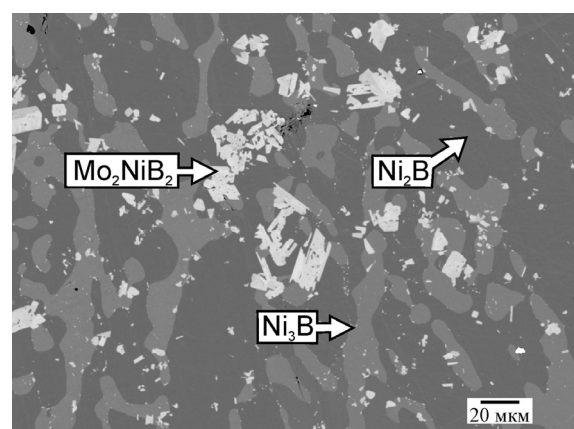
а) №15  $\text{Mo}_{59}\text{Ni}_{31}\text{B}_{10}$ , литий



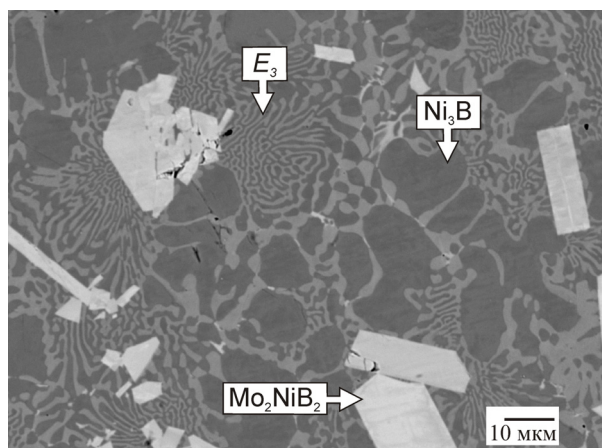
б) №15  $\text{Mo}_{59}\text{Ni}_{31}\text{B}_{10}$  (1180 °C 5 год)



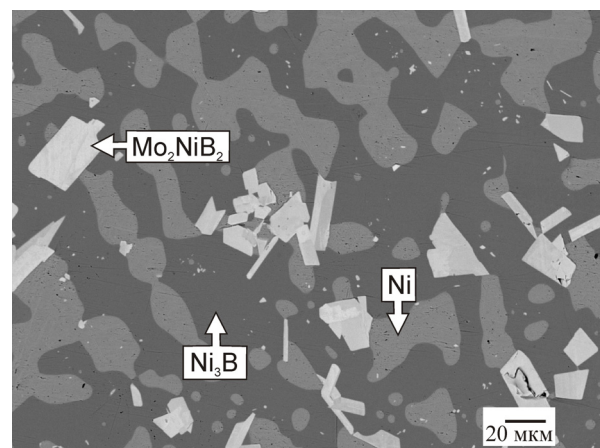
в) №14  $\text{Mo}_3\text{Ni}_{68}\text{B}_{29}$ , литий



г) №14  $\text{Mo}_3\text{Ni}_{68}\text{B}_{29}$  (1030 °C 5 год)

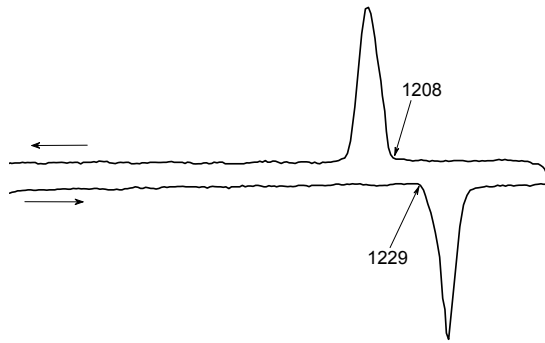


д) №16  $\text{Mo}_9\text{Ni}_{72}\text{B}_{19}$ , литий

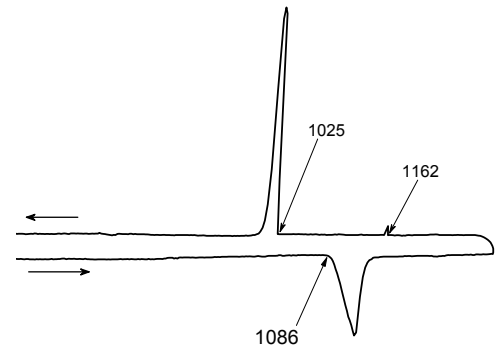


е) №16  $\text{Mo}_9\text{Ni}_{72}\text{B}_{19}$  (1030 °C 5 год)

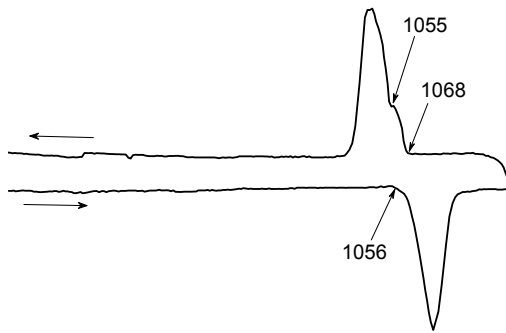
Рисунок 3.9 — Мікроструктура литих і відпалених сплавів системи Mo–Ni–B з трифазними евтектиками.  $E_1$  —  $\text{Mo}_2\text{NiB}_2 + \text{MoNi} + \text{Ni}$ ;  $E_2$  —  $\text{Mo}_2\text{NiB}_2 + \text{Ni}_3\text{B} + \text{Ni}_2\text{B}$ ;  $E_3$  —  $\text{Mo}_2\text{NiB}_2 + (\text{Ni}) + \text{Ni}_2\text{B}$ .



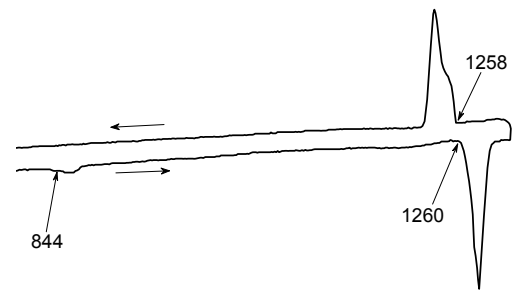
а) №15  $\text{Mo}_{59}\text{Ni}_{31}\text{B}_{10}$ , ЛИТИЙ



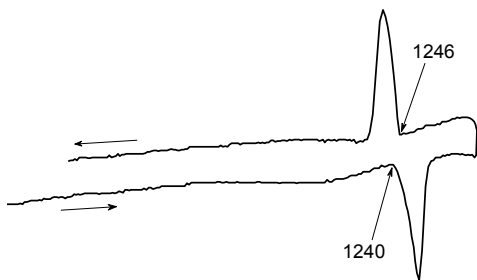
б) №14  $\text{Mo}_3\text{Ni}_{68}\text{B}_{29}$ , ЛИТИЙ



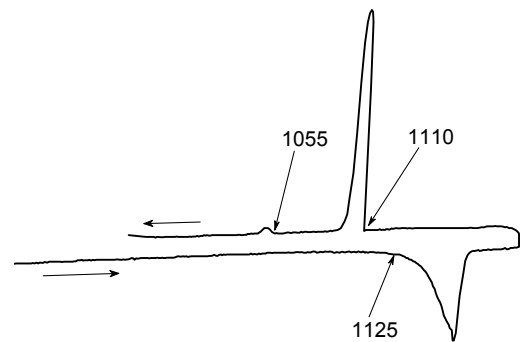
в) №16  $\text{Mo}_9\text{Ni}_{72}\text{B}_{19}$ , ЛИТИЙ



г) №6  $\text{Mo}_{22}\text{Ni}_{69}\text{B}_9$  (1180 °C 11 год)



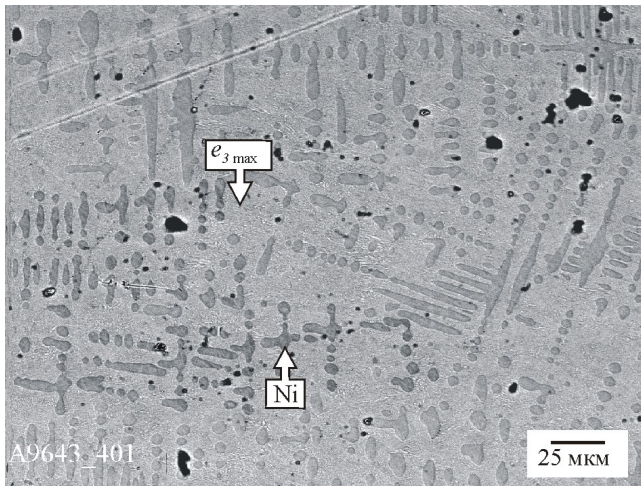
д) №10  $\text{Mo}_{33}\text{Ni}_{40}\text{B}_{27}$ , (1180 °C 11 год)



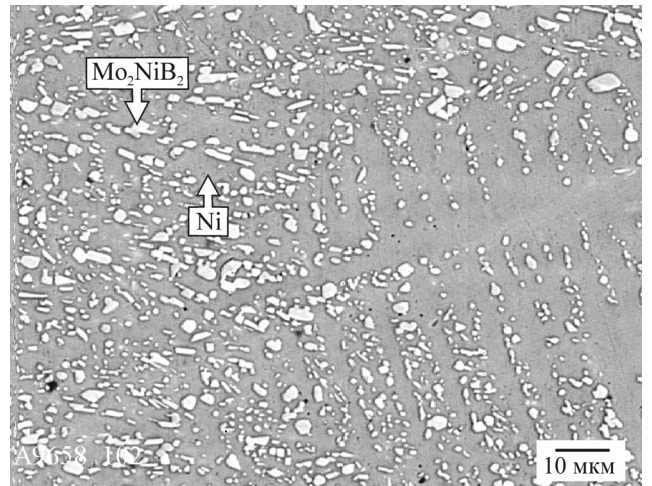
е) №9  $\text{Mo}_5\text{Ni}_{68}\text{B}_{27}$ , (1030 °C, 11 год)

Рисунок 3.10 — Диференційні термічні криві нагріву і охолодження сплавів системи Мо–Ni–В з трифазними і квазібінарними евтектиками (температури в °С).

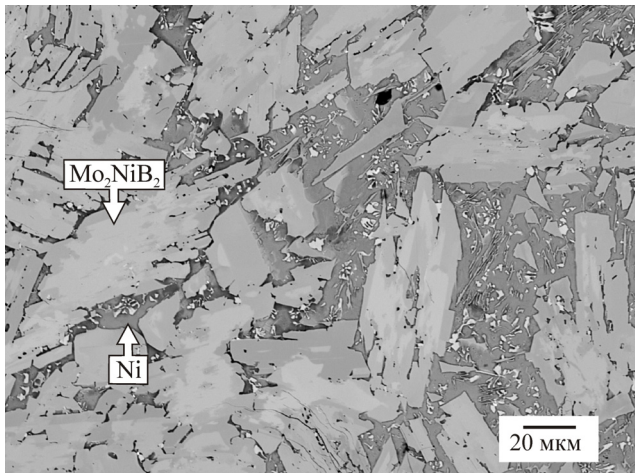




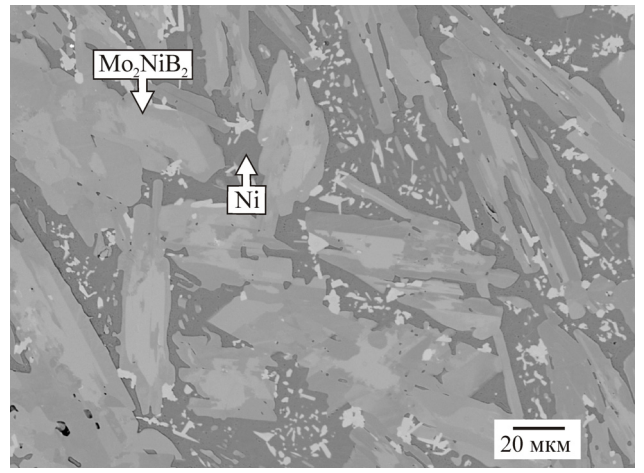
а) №6  $\text{Mo}_{22}\text{Ni}_{69}\text{B}_9$ , литий



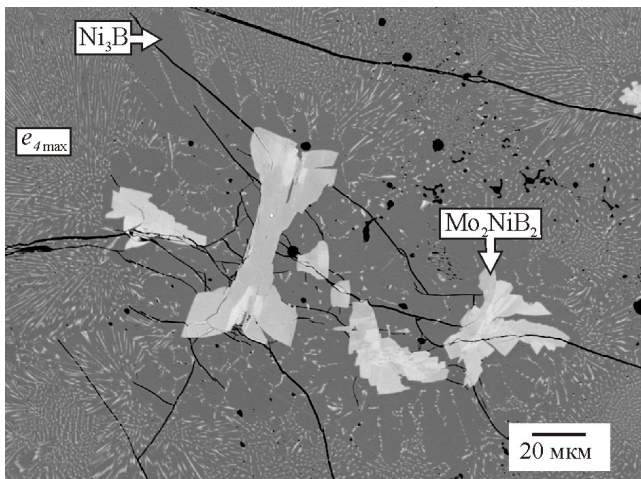
б) №6  $\text{Mo}_{22}\text{Ni}_{69}\text{B}_9$  (1180 °C 11 год)



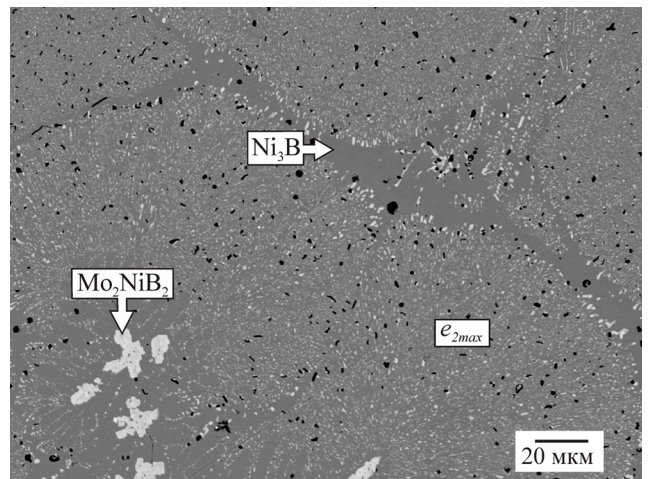
в) №10  $\text{Mo}_{33}\text{Ni}_{40}\text{B}_{27}$ , литий



г) №10  $\text{Mo}_{33}\text{Ni}_{40}\text{B}_{27}$  (1030 °C 11 год)



д) №9  $\text{Mo}_{68}\text{Ni}_5\text{B}_{27}$ , литий



е) №9  $\text{Mo}_{68}\text{Ni}_5\text{B}_{27}$  (1030 °C 11 год)

Рисунок 3.11 — Мікроструктура сплавів системи Mo–Ni–B з двофазних областей.

$e_{3 \max}$  — евтектика  $\text{Mo}_2\text{NiB}_2 + (\text{Ni})$ ;  $e_{4 \max}$  — евтектика  $\text{Mo}_2\text{NiB}_2 + \text{Ni}_3\text{B}$ .

На кривих ДТА литих сплавів №/№ 11 та 13 (рис. 3.5, д), 17 та 18 (рис. 3.5, в) і 19 також стабільно спостерігається термічний ефект, який відповідає згаданій вище евтектичній реакції  $L_{E1} \leftrightarrow \text{MoNi} + (\text{Ni}) + \text{Mo}_2\text{NiB}_2$ . Ефект плавлення цієї трифазної евтектики проявився внаслідок нерівноважної кристалізації сплавів у дуговій печі. Він свідчить про монотонне падіння температур ліквідуса у трикомпонентній системі Мо–Ni–В вздовж ліній спільної кристалізації фаз — від обмежуючої подвійної системи Мо–В до трифазної області  $\text{MoNi} + \text{Mo}_2\text{NiB}_2 + (\text{Ni})$  у потрійній системі. Після відпалу сплавів №/№ 11, 13 (рис. 3.5, е), 17, 18 (рис. 3.5, г) та 19 при субсолідусних температурах даного термічного ефекту на кривих ДТА-нагріву вже не спостерігали.

Мікроструктуру литого сплаву № 14  $\text{Mo}_3\text{Ni}_{68}\text{B}_{29}$  демонструє рисунок 3.9, в. Хоча евтектична структурна складова в ньому не кристалізується, вигляд кривої ДТА-нагріву (рис. 3.10, б) разом з аналізом інших даних, а також результати інших експериментів [118] та термодинамічного моделювання [120, 121], свідчать, що в цій області, тим не менш, реалізується ще одна евтектична інваріантна рівновага  $L_{E2} \leftrightarrow \text{Mo}_2\text{NiB}_2 + \text{Ni}_3\text{B} + \text{Ni}_2\text{B}$ . Її температура за даними ДТА для зразків, відпалених при субсолідусній температурі, становить близько 1100 °С (рис. 3.10, б). Трифазна структура сплаву № 14 після відпалу при 1030 °С 5 год зберігається (рис. 3.9, д), але відбувається суттєва коагуляція фаз.

У сусідній трифазній області  $\text{Mo}_2\text{NiB}_2 + (\text{Ni}) + \text{Ni}_3\text{B}$  існує остання, найбільш низькотемпературна в системі Мо–Ni–В, інваріантна чотирифазна рівновага евтектичного типу. Як видно на мікроструктурі литого сплаву № 16  $\text{Mo}_9\text{Ni}_{72}\text{B}_{19}$  (рис. 3.9, д), його склад знаходиться в області первинної кристалізації тернарної сполуки  $\text{Mo}_2\text{NiB}_2$  ( $\tau_1$ ), причому досить близько до точки евтектичного складу  $E_3$ , що також підтверджується виглядом кривої ДТА-нагріву (рис. 3.10, в). Вимірювання на відпалених зразках дають для інваріантної евтектичної рівноваги  $L_{E3} \leftrightarrow + (\text{Ni}) + \text{Ni}_3\text{B}$  значення температури  $1077 \pm 10^\circ\text{C}$ . Після відпалу

Таблиця 3.2 — Параметри інваріантних реакцій в системі Мо–Ni–В

Позначення фаз:  $\tau_1$  —  $\text{Mo}_2\text{NiB}_2$ ,  $\tau_2$  —  $\text{Mo}_3\text{Ni}_{10}\text{B}_{11}$ ,  $\tau_3$  —  $\text{Mo}_3\text{NiB}_3$ .

Рівновага	Позначення	Склад рідкої фази, % (ат.)			Температура, °C	Джерело
		Mo	Ni	B		
$L + \alpha\text{-MoB} \leftrightarrow \tau_1$	$p_{2 \max}$	—	—	—	~ 1900	[PW]
$L + \alpha\text{-MoB} + \tau_1 \leftrightarrow \tau_3$	$P_1$	—	—	—	$1790 \pm 15$	[PW]
$L + \beta\text{-MoB} + \text{Mo}_2\text{B} \leftrightarrow \alpha\text{-MoB}$	$P_2$	—	—	—	~ 1690	[PW]
$L + \alpha\text{-MoB} \leftrightarrow \tau_1 + \text{Mo}_2\text{B}$	$U_1$	—	—	—	$1542 \pm 12$	[PW]
		42,3	34,9	22,8	1539	[120, 121]
$L + \text{Mo}_2\text{B} \leftrightarrow (\text{Mo}) + \tau_1$	$U$	40,4	42,3	17,3	1360	[120, 121]
$L + (\text{Mo}) \leftrightarrow \text{MoNi} + \tau_1$	$U$	33,7	53,5	12,8	1205	[120, 121]
$L + (\text{Mo}) \leftrightarrow \text{Mo}_2\text{B} + \text{MoNi}$	$U_2$	—	—	—	~ 1360	[PW]
$L + \text{Mo}_2\text{B} \leftrightarrow \tau_1 + \text{MoNi}$	$U_3$	—	—	—	$1332 \pm 8$	[PW]
$\text{Mo}_2\text{B} + \text{MoNi} \leftrightarrow \tau_1 + (\text{Mo})$	$U_4$	—	—	—	$1293 \pm 10$	[PW]
$L \leftrightarrow \tau_1 + (\text{Ni})$	$e_{3 \max}$	25*	65*	10*	1270	[119]
		22	67	11	$\geq 1260$	[PW]

Примітки: — не визначено; \* — визначене з рисунка; [PW] — ця робота.

Таблиця 3.2 (продовження) — Параметри інваріантних реакцій в системі Мо–Ni–В

Рівновага	Позначення	Склад рідкої фази, % (ат.)			Температура, °C	Джерело
		Mo	Ni	B		
$L \leftrightarrow \tau_1 + \text{MoNi} + (\text{Ni})$	$E_1$	33	60	7	1223	[118]
		33*	56*	11*	1160	[119]
		30,6	59,1	10,3	1172	[120, 121]
		33	57	10	1231 ± 10	[PW]
$L \leftrightarrow \tau_1 + \text{Ni}_3\text{B} + \text{Ni}_2\text{B}$	$E_2$	5	65	30	1090	[118]
		2,5	62,5	30,5	1082	[120, 121]
		—	—	—	1100 ± 10	[PW]
$L \leftrightarrow \tau_1 + \text{Ni}_3\text{B}$	$e_{4 \max}$	~3	~71	~26	≥ 1125	[PW]
		—	—	—	1133	[118]
$L \leftrightarrow \tau_1 + (\text{Ni}) + \text{Ni}_3\text{B}$	$E_3$	10	70	20	1080	[118]
		9*	72*	19*	1080	[119]
		6	71,5	22,5	1092	[120, 121]
		3,3	85,8	10,9 ± 1,0	1077 ± 10	[PW]
$L + \tau_2 + \text{Ni}_2\text{B} + \sigma\text{-Ni}_4\text{B}_3$	—	—	—	—	1010 ± 10	[PW]

Примітки: — не визначено; \* — визначене з рисунка; [PW] — ця робота.

при 1030 °С 5 год трифазна евтектика коагулювала (рис. 3.9, е), а ограничені зерна первинно кристалізованого тугоплавкого тернарного бориду  $\text{Mo}_2\text{NiB}_2$  ( $\tau_1$ ) зберегли свою форму.

Між трифазними областями  $\text{Mo}_2\text{NiB}_2 + \text{MoNi} + (\text{Ni})$  та  $\text{Mo}_2\text{NiB}_2 + (\text{Ni}) + \text{Ni}_3\text{B}$  простягається доволі широка двофазна область, утворена тернарним боридом  $\text{Mo}_2\text{NiB}_2$  ( $\tau_1$ ) і фазою на основі нікелю ( $\text{Ni}$ ). На лінійчатій поверхні солідуса в цій двофазній області спостерігаємо складку з температурним максимумом. За результатами вимірювань температури початку плавлення для сплаву № 10  $\text{Mo}_{33}\text{Ni}_{40}\text{B}_{27}$  ( $\tau_1$ ) (рис. 3.10, д) і сплавів, склад яких розташований по ізоконцентраті 9% (ат.) бору (рис. 3.12), ми отримали найвище значення 1260 °С для сплаву № 6  $\text{Mo}_{22}\text{Ni}_{69}\text{B}_9$  ( $\tau_1$ ) (рис. 3.10, г). Аналогічно, в роботі Оморі та ін. [118] для цієї двофазної області наведено максимальну температуру 1257 °С. Ці дані, а також відповідна мікроструктура (рис. 3.11, а) литого сплаву № 6, свідчать про наявність у трикомпонентній системі  $\text{Mo-Ni-B}$  квазібінарної евтектики  $L_{e3 \max} \leftrightarrow (\text{Ni}) + \text{Mo}_2\text{NiB}_2$ , температура плавлення якої близька до 1260 °С. Після відпалу при 1180 °С 11 год в сплаві № 6 (рис. 3.11, б) відбулася суттєва коагуляція тернарного бориду  $\text{Mo}_2\text{NiB}_2$  ( $\tau_1$ ). Мікроструктура литого сплаву № 10  $\text{Mo}_{33}\text{Ni}_{40}\text{B}_{27}$  (рис. 3.11, в) також підтверджує наявність квазібінарної евтектики  $\text{Mo}_2\text{NiB}_2 + (\text{Ni})$ , залишаючись двофазною (рис. 3.11, г) після відпалу при 1030 °С 11 год.

На лінійчатій поверхні солідуса в іншій двофазній області  $\text{Ni}_3\text{B} + \text{Mo}_2\text{NiB}_2$  спостерігаємо ще одну складку з температурним максимумом. Диференційна термічна крива сплаву № 9  $\text{Mo}_{68}\text{Ni}_5\text{B}_{27}$  має дуже полого відхилення від базової лінії (рис. 3.10, е) і за нашими даними температури початку плавлення тут слід

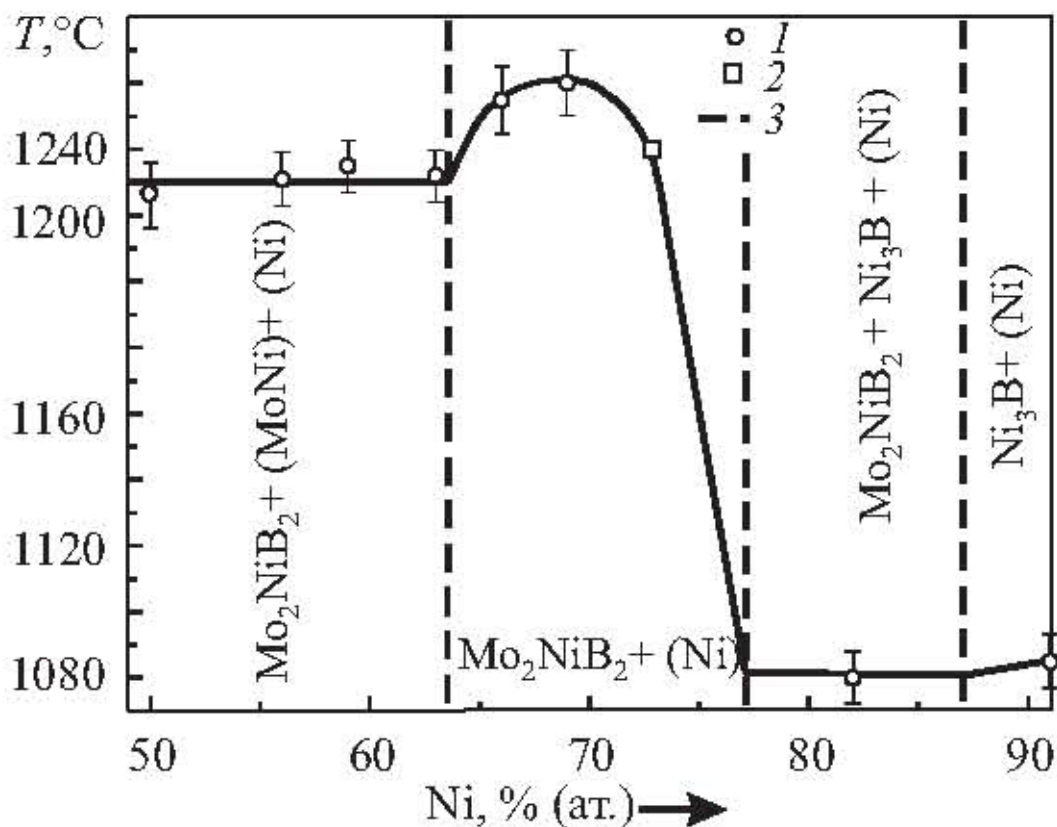


Рисунок 3.12 — Температурний максимум на поверхні солідуса у двофазній області  $\text{Mo}_2\text{NiB}_2 + (\text{Ni})$  системи  $\text{Mo-Ni-B}$ :

- 1 — сплави по ізоконцентраті 9% (ат.) бору;
- 2 — сплав № 9  $\text{Mo}_{31}\text{Ni}_{42}\text{B}_{27}$ ;
- 3 — границі трифазних областей за даними ЛРСА.

приписати значення близько  $1125^\circ\text{C}$ , яке добре узгоджується зі значенням  $1133^\circ\text{C}$ , отриманим для цієї ж двофазної області в роботі Оморі та ін. [118]. В даному разі варто прийняти вищу з експериментально отриманих температур. Мікроструктура сплаву № 9  $\text{Mo}_{68}\text{Ni}_5\text{B}_{27}$  в литому стані (рис. 3.11, д) свідчить про існування квазібінарної евтектики  $L_{e4\text{max}} \leftrightarrow \text{Ni}_3\text{B} + \text{Mo}_2\text{NiB}_2$ . Вона залишилася двофазною і після відпалу при  $1030^\circ\text{C}$  11 год (рис. 3.11, е).

### 3.4 Протяжність областей гомогенності фаз

Методами рентгенівського фазового (РФА) і металографічного (СЕМ/ЛРСА) аналізу литих сплавів і зразків, відпалених при субсолідусних температурах, встановлено, що на поверхні солідуса існують тернарні фази  $\text{Mo}_2\text{NiB}_2$  ( $\tau_1$ ),  $\text{Mo}_3\text{NiB}_3$  ( $\tau_3$ ) і  $\text{Mo}_3\text{Ni}_{10}\text{B}_{11}$  ( $\tau_2$ ). За даними ЛРСА відпалених зразків видно, що тернарні, бінарні і унарні фази мають в потрійній системі  $\text{Mo-Ni-B}$  помітні області гомогенності. Координати вершин конодних трикутників (трифазних областей) на поверхні солідуса, визначені за допомогою вимірів складу структурних складових методом ЛРСА, наведено в табл. 3.3.

У тернарному бориді  $\text{Mo}_2\text{NiB}_2$  ( $\tau_1$ ) атомна частка нікелю від сумарного вмісту металів у % (ат.),  $\text{Ni}/(\text{Mo}+\text{Ni})$ , змінюється від 0,330 до 0,356, що відповідає вмісту нікелю у цій фазі в межах 20–21,4% (ат.); а в іншому тернарному бориді  $\text{Mo}_3\text{NiB}_3$  ( $\tau_3$ ) при вимірюванні методом ЛРСА знаходиться в межах 0,255–0,274, але наразі немає достатньо зразків із різних трифазних областей, щоб чітко судити про ширину області гомогенності цього бориду. У зернах бориду  $\text{Mo}_3\text{Ni}_{10}\text{B}_{11}$  ( $\tau_2$ ) із трифазної області  $\text{Ni}_2\text{B} + o\text{-Ni}_4\text{B}_3 + \text{Mo}_3\text{Ni}_{10}\text{B}_{11}$  співвідношення вмісту металів  $\text{Ni}/(\text{Mo}+\text{Ni})$  становить  $\sim 0,75$ .

Результати наших вимірювань вказують на помітну розчинність металів у фазах на основі бінарних боридів. Так, в гемібориді молібдену  $\text{Mo}_2\text{B}$  розчиняється до 3% (ат.) нікелю, а в монобориді  $\alpha\text{-MoB}$  — до 6% (ат.) (литий сплав №28  $\text{Mo}_5\text{Ni}_{54}\text{B}_{41}$ ). Ми вважаємо, що для сплавів із вмістом бору понад 50% (ат.) розчинність нікелю у фазі на основі монобориду молібдену  $\alpha\text{-MoB}$  буде ще вищою за отримані 6% (ат.). Розчинність молібдену в боридах нікелю є порівняно невеликою: до 0,4% (ат.) у тринікельбориді  $\text{Ni}_3\text{B}$  та до 0,1% (ат.) — в гемібориді  $\text{Ni}_2\text{B}$ .

За вимірами ЛРСА, границі області гомогенності фази  $\text{MoNi}$  у потрійній системі становить від 47,8 до 52,3% (ат.) молібдену, що добре узгоджуються із

Таблиця 3.3 — Координати трифазних областей системи Мо–Ni–В при субсолідусних температурах

Трифазна область	Температура солідуса, °С	Склад фази, % (ат.)			
		Фаза	Мо	Ni	В
$\alpha$ -МоВ + $\tau_1$ + $\tau_3$	1790 ± 15	$\alpha$ -МоВ	—	—	—
		$\tau_1$	—	—	—
		$\tau_3$	—	—	—
$\beta$ -МоВ + $\alpha$ -МоВ + Мо <sub>2</sub> В	~ 1690	$\beta$ -МоВ	—	—	—
		$\alpha$ -МоВ	—	—	—
		Мо <sub>2</sub> В	—	—	—
Мо <sub>2</sub> В + $\alpha$ -МоВ + $\tau_1$	1542 ± 12	Мо <sub>2</sub> В	65,6(2)	1,1(2)	33,3*
		$\alpha$ -МоВ	50,3(x)	0,2(1)	49,5(x)*
		$\tau_1$	40,0(4)	20,0(4)	40,0*
(Мо) + Мо <sub>2</sub> В + МоNi	~ 1360	(Мо)	90,8(3)	3,0(2)	6,2(3)
		Мо <sub>2</sub> В	65,3(3)	1,4(3)	33,3*
		МоNi	51,5(3)	48,5(3)	0,0*
Мо <sub>2</sub> В + МоNi + $\tau_1$	1332 ± 8	Мо <sub>2</sub> В	65,5(4)	1,2(4)	33,3*
		МоNi	52,3(3)	47,7(3)	0,0*
		$\tau_1$	40,0(4)	20,0(4)	40,0*
МоNi + (Ni) + $\tau_1$	1231 ± 10	МоNi	47,8(4)	52,2(4)	0,0*
		(Ni)	25,2(4)	74,8(4)	0,0*
		$\tau_1$	39,6(4)	20,4(4)	40,0*
Ni <sub>3</sub> B + Ni <sub>2</sub> B + $\tau_1$	1100 ± 10	Ni <sub>3</sub> B	0,05	75,0**	25,0*
		Ni <sub>2</sub> B	0,008	66,7**	33,3*
		$\tau_1$	38,6(4)	21,4(4)	40*
(Ni) + Ni <sub>3</sub> B + $\tau_1$	1077 ± 10	(Ni)	6,5(3)	93,5(3)	0*
		Ni <sub>3</sub> B	0,3(1)	74,7(1)	25*
		$\tau_1$	39,4(4)	20,6(4)	40*
Ni <sub>2</sub> B + $\tau_1$ + $\tau_3$	~ 1050	Ni <sub>2</sub> B	0,05	66,7**	33,3*
		$\tau_1$	39,7(4)	20,3(4)	40*
		$\tau_3$	42,5(4)	14,6(4)	42,9*
Ni <sub>2</sub> B + o-Ni <sub>4</sub> B <sub>3</sub> + $\tau_2$	~ 1010	Ni <sub>2</sub> B	0,03	66,7**	33,3*
		o-Ni <sub>4</sub> B <sub>3</sub>	0,1	58,5**	41,4*
		$\tau_2$	13,6(4)	40,6(4)	45,8*

Примітка:  $\tau_1$  — Мо<sub>2</sub>NiB<sub>2</sub>,  $\tau_2$  — Мо<sub>3</sub>Ni<sub>10</sub>B<sub>11</sub>,  $\tau_3$  — Мо<sub>3</sub>NiB<sub>3</sub>

\* Вміст бору приписаний за літературними даними.

\*\* Вміст становить різницю між 100 % і сумою вмісту інших двох елементів.



результатом термодинамічного моделювання для системи Мо–Ni Жоу та ін. [51], і на 2–3 % (ат.) відрізняється від експериментальних даних Кассельтона і Юм-Розері [54]. Максимальний вміст молібдену у фазі на основі нікелю, зафіксований нами у трикомпонентних сплавах, відпалених при субсолідусній температурі, становить 25,3 % (ат.), що є дещо меншим від 27,1 % (ат.) у подвійній обмежуючій системі Мо–Ni за даними [51].

Спільна розчинність бору і нікелю у фазі на основі молібдену (Мо) виявилася аномально високою. У відповідних подвійних обмежуючих системах в молібдені розчиняється не більше ~ 2 % (ат.) нікелю [51] і не більше 0,4 % (ат.) бору [61] (див. рис. 1.2 та 1.3). Виміри складу фаз, проведені на зразках сплавів №№ 31 і 32 показали, що спільно ці елементи здатні розчинитися в молібдені при температурі ~ 1200–1300 °С у суттєво більшій кількості: до 6,2 % (ат.) бору при одночасному вмісті нікелю 3,0 % (ат.). Для литих сплавів отримано ще більші значення — до 8 % (ат.) бору при 4 % (ат.) нікелю. Мікроструктура сплаву (рис. 3.8) і результати РФА (див. табл. Б.1) підтверджують, що у даному випадку ми маємо справу якраз із фазою на основі молібдену (Мо) та ОЦК-структурою. Цікаво, що співвідношення граничного вмісту нікелю до граничного вмісту бору при цьому становить приблизно 1 : 2, а період ґратки даної фази  $a = 314,0 \pm 0,2$  пм при цьому є дещо нижчим, ніж для чистого молібдену (314,7 пм).

### **3.5 Діаграма плавкості та схема реакцій**

Поєднання отриманих нами поверхонь солідуса (рис. 3.1) і ліквідуса (рис. 3.2) привело до побудови діаграми плавкості системи Мо–Ni–В (рис. 3.13) при вмісті бору до 50 % (ат.), а також схеми реакцій при кристалізації сплавів (рис. 3.14) у дослідженій області складів.

Для області, багаті на молібден, характерним є каскад перехідних

(перитектико-евтектичних) фазових перетворень  $U$ -типу (табл. 3.3) за участю розплаву. Загалом при збільшенні вмісту нікелю діаграма плавкості системи Mo–Ni–V демонструє стрімке падіння температур плавлення / кристалізації сплавів: від температури перитектичного утворення гемібориду  $\text{Mo}_2\text{V}$  при  $2268^\circ\text{C}$  (точка  $p_1$ ) і температури двофазної евтектики  $\text{Mo}_2\text{V} + (\text{Mo})$  при  $2178^\circ\text{C}$  (точка  $e_1$  з боку подвійної обмежуючої системи Mo–V) до температури чотирифазної інваріантної реакції  $L_{E2} \leftrightarrow \text{MoNi} + \text{Mo}_2\text{NiB}_2 + (\text{Ni})$  евтектичного типу при  $1231^\circ\text{C}$ .

У багатшій на нікель області  $\text{Mo}_{\sim 35}\text{Ni}_{\sim 65}$ – $\text{Mo}_3\text{NiB}_3$ – $\text{Ni}_4\text{B}_3$ –Ni температури плавлення сплавів є порівняно низькими. Для фазових перетворень в цій області характерним є існування трифазних, а також квазібінарних евтектик. При зростанні вмісту молібдену у сплавах евтектичної області біля подвійної обмежуючої системи Ni–V температура плавлення у трикомпонентній системі Mo–Ni–V також знижується, але незначно. Так, при збільшенні вмісту молібдену у двофазних сплавах  $\text{Ni}_3\text{B} + \text{Ni}_2\text{B}$  відбувається невелике зниження температури солідуса від  $1117^\circ\text{C}$  (точка  $e_5$ ) до  $1100^\circ\text{C}$  при утворенні трифазної евтектики  $L_{E2} \leftrightarrow \text{Ni}_3\text{B} + \text{Ni}_2\text{B} + \text{Mo}_2\text{NiB}_2$ . При збільшенні вмісту молібдену у двофазних сплавах  $(\text{Ni}) + \text{Ni}_3\text{B}$  та при утворенні іншої трифазної евтектики  $L_{E3} \leftrightarrow (\text{Ni}) + \text{Ni}_3\text{B} + \text{Mo}_2\text{NiB}_2$  температура початку плавлення знижується відповідно від  $1098^\circ\text{C}$  (точка  $e_6$ ) до  $1077^\circ\text{C}$ , тобто в обох випадках практично однаково.

Для обох двофазних областей  $\text{Ni}_3\text{B} + \text{Mo}_2\text{NiB}_2$  і  $(\text{Ni}) + \text{Mo}_2\text{NiB}_2$ , що пролягають між сусідніми ізотермічними площинами, які включають точки складу трифазних евтектик  $E_2$  і  $E_3$ , а також відповідно  $E_1$  і  $E_3$ , характерною є наявність температурних складок з локальними максимумами на поверхні солідуса. Водночас, на поверхні ліквідуса приблизно у напрямі цих складок існує локальний мінімум. Дотикання поверхонь солідуса і ліквідуса відбувається у так званій сідловинній точці, яка відповідає складу квазібінарної евтектики. Так,

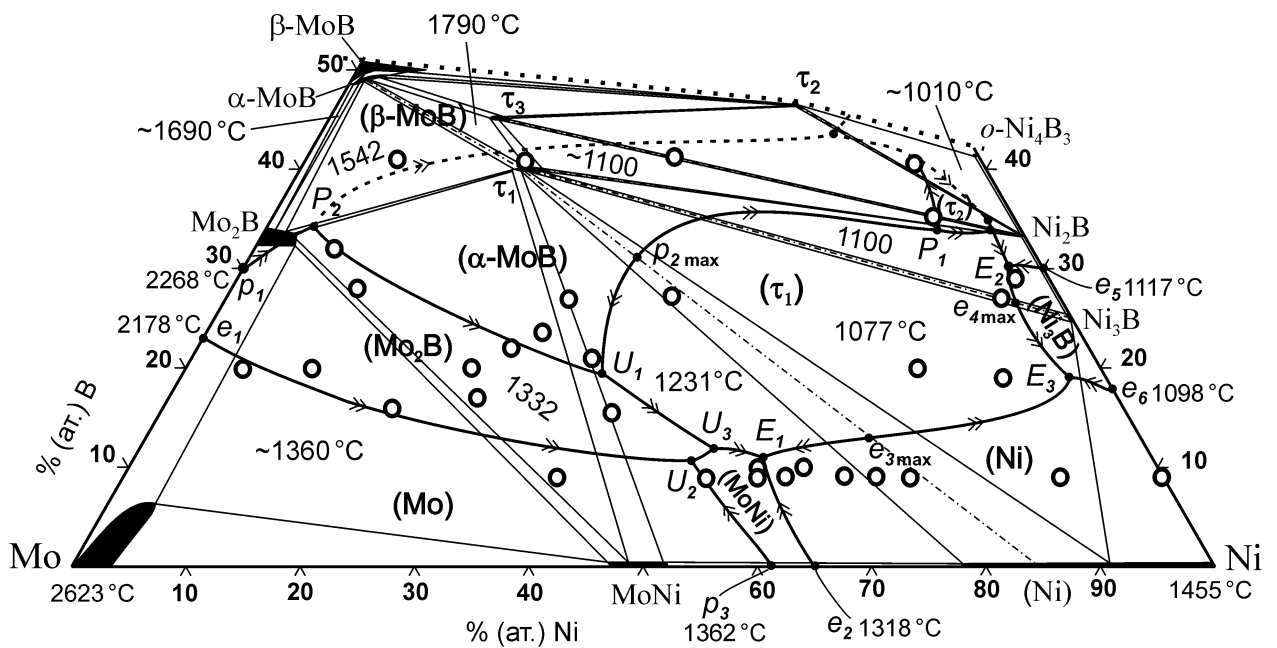


Рисунок 3.13 — Діаграма плавкості системи Mo–Ni–B.

крива спільної кристалізації фаз  $\text{Mo}_2\text{NiB}_2 + \text{Ni}_3\text{B}$ , що з'єднує точки трифазних евтектик  $E_2$  ( $1100^\circ\text{C}$ ) та  $E_3$  ( $1077^\circ\text{C}$ ), проходить в точці  $e_{4\text{max}}$  через локальний максимум при температурі  $1125^\circ\text{C}$ . Аналогічно, між сусідніми трифазними областями, які відповідають евтектичним рівновагам  $E_1$  ( $1231^\circ\text{C}$ ) і  $E_3$  ( $1077^\circ\text{C}$ ), можна спостерігати локальний максимум при температурі  $1260^\circ\text{C}$  у точці  $e_{3\text{max}}$ , який знаходиться у двофазній області  $(\text{Ni}) + \text{Mo}_2\text{NiB}_2$ .

У системі Mo–Ni вимірювання температура початку плавлення сплаву  $\text{Mo}_{54,8}\text{Ni}_{45,2}$  методом ДТА дало значення  $1384^\circ\text{C}$ , тобто, наші експериментальні дані та [54] показують вищу температуру перитектичної реакції  $l + (\text{Mo}) \leftrightarrow \text{MoNi}$ , ніж результати сучасних термодинамічних оптимізацій [51, 52]. Таким чином, з боку подвійної обмежуючої системи Mo–Ni при збільшенні вмісту бору як третього компонента діаграма плавкості системи Mo–Ni–B також демонструє падіння температур плавлення / кристалізації сплавів від температури перитектичного утворення еквіатомного інтерметаліду MoNi при  $1362^\circ\text{C}$  (точка  $p_3$ ) і температури двофазної евтектики  $(\text{Ni}) + \text{MoNi}$  при  $1318^\circ\text{C}$

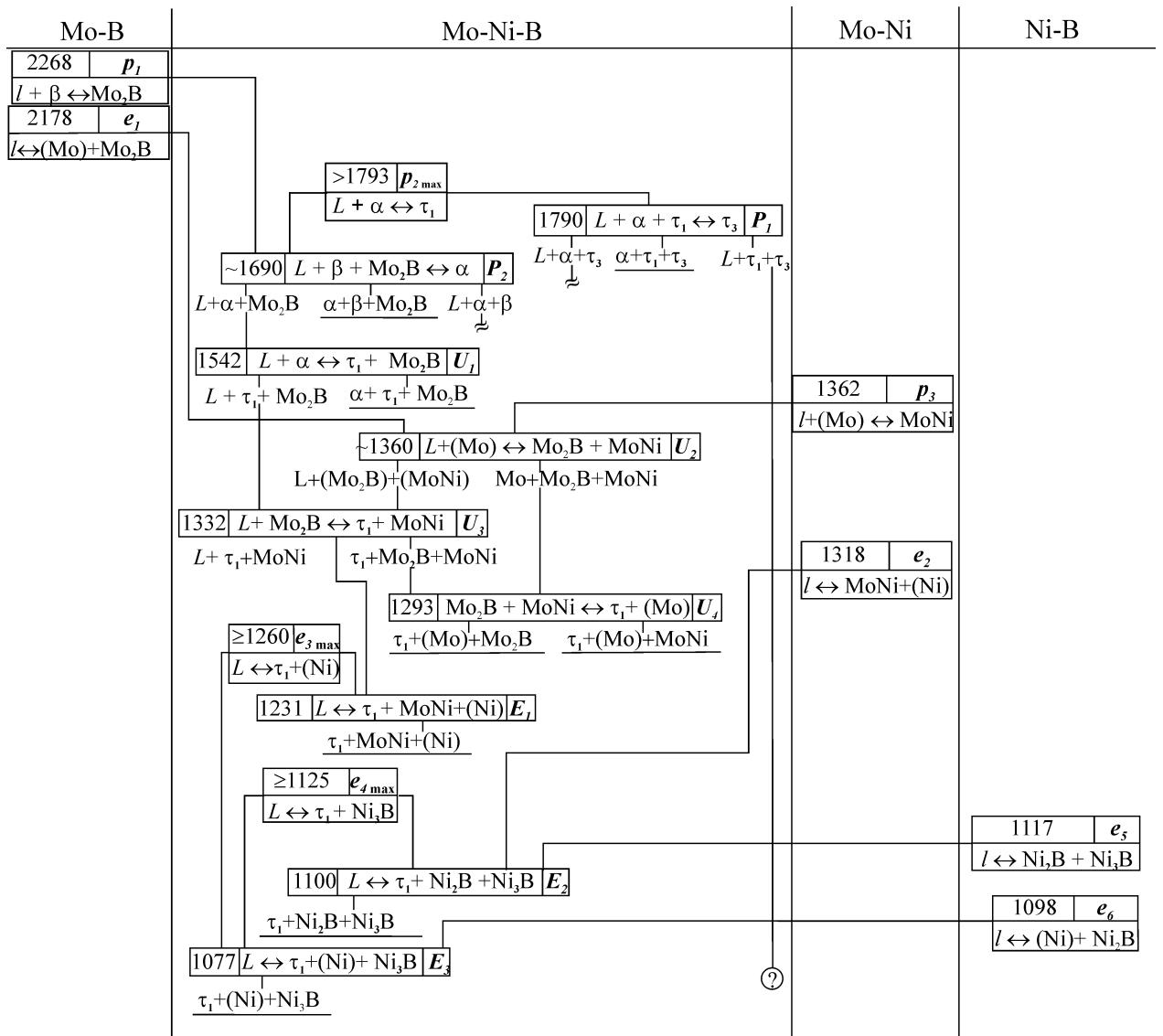


Рисунок 3.14 — Схема реакцій при температурах плавлення / кристалізації сплавів системи Мо–Ni–В в концентраційній області Мо–МоВ–Ni<sub>2</sub>В–Ni. Позначення фаз:  $\alpha$  —  $\alpha$ -МоВ,  $\beta$  —  $\beta$ -МоВ,  $\tau_1$  — Мо<sub>2</sub>NiB<sub>2</sub>,  $\tau_3$  — Мо<sub>3</sub>NiB<sub>3</sub>.

(точка  $e_2$ ) до температури згаданої вище інваріантної реакції утворення трифазної евтектики  $L_{E1} \leftrightarrow \text{MoNi} + \text{Mo}_2\text{NiB}_2 + (\text{Ni})$  при 1231 °С.

Таким чином, в області складів від 0 до 50 % (ат.) бору діаграма плавкості трикомпонентної системи Мо–Ni–В характеризується загальним зниженням температури плавлення при додаванні третього компонента до кожної із подвійних обмежуючих систем: Мо–В, Ni–В та Мо–Ni.

### 3.6 Загальна характеристика діаграми стану системи Мо–Ni–В

Результати дослідження фазових рівноваг в потрійній системі Мо–Ni–В при температурах плавлення / кристалізації сплавів спільно з літературними даними про подвійні обмежуючі системи та ізотермічний переріз при 950 °С за даними Оморі та ін. [64] дозволяють представити повну характеристику діаграми стану дослідженої нами системи при температурах плавлення / кристалізації.

Встановлено, що існуючі в системі Мо–Ni–В тернарні бориди  $\text{Mo}_2\text{NiB}_2$  ( $\tau_1$ ),  $\text{Mo}_3\text{Ni}_{10}\text{B}_{11}$  ( $\tau_2$ ) і  $\text{Mo}_3\text{NiB}_3$  ( $\tau_3$ ) є стабільними на поверхні солідуса та мають помітні області гомогенності. Ці три сполуки кристалізуються з розплаву інконгруентним способом. На поверхні солідуса знаходяться 12 конодних трикутників, що відповідають інваріантним рівновагам за участю рідкої фази. Напрямок фазових рівноваг на поверхні солідуса в області, багатій на молібден, відрізняється від ізотермічних перерізів при 800 і 1000 °С, представлених відповідно у роботах Коломицева та ін. [116] і Кузьми та ін. [117], та узгоджується з ізотермічним перерізом при 950 °С, наведеним Оморі та ін. [64].

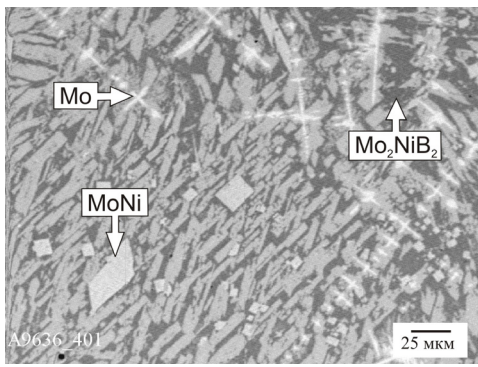
Поверхня ліквідуса системи Мо–Ni–В для сплавів з вмістом бору до 50 % (ат.) характеризується наявністю 9 полів первинної кристалізації, які відповідають фазам на основі нікелю (Ni) і молібдену (Mo), інтерметаліду

MoNi, модифікаціям монобориду  $\alpha$ -MoB і  $\beta$ -MoB, геміборидам Mo<sub>2</sub>B і Ni<sub>2</sub>B, тернарній фазі Mo<sub>2</sub>NiB<sub>2</sub> ( $\tau_1$ ) і тринікельбориду Ni<sub>3</sub>B, а також 9 інваріантних чотирифазних рівноваг за участю рідкої фази і тернарних сполук. Найбільш характерною особливістю цієї системи є велика область первинної кристалізації фаз на основі тернарного бориду Mo<sub>2</sub>NiB<sub>2</sub> ( $\tau_1$ ) і низькотемпературної модифікації монобориду молібдену  $\alpha$ -MoB. Отримані результати узгоджуються з проекцією поверхні ліквідуса, запропонованою в роботі Оморі та ін. [118].

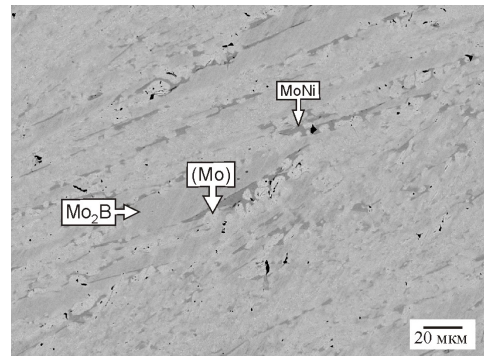
Область первинної кристалізації фази на основі молібдену (Mo) є досить широкою за вмістом нікелю: навіть в литому сплаві № 1 Mo<sub>41</sub>Ni<sub>50</sub>B<sub>9</sub> (рис. 3.15, а) первинною кристалізується фаза (Mo), як і в сплаві № 31 Mo<sub>75</sub>Ni<sub>5</sub>B<sub>20</sub> (рис. 3.15, б). У сплаві № 32 Mo<sub>64</sub>Ni<sub>20</sub>B<sub>16</sub> первинну фазу визначити важко (рис. 3.6, а) — тут має місце спільна кристалізація фази на основі молібдену (Mo) і гемібориду Mo<sub>2</sub>B, тобто склад даного сплаву знаходиться поблизу відповідної лінії спільної кристалізації цих фаз. При збільшенні вмісту нікелю лінія спільної кристалізації фаз (Mo) і Mo<sub>2</sub>B проходить ще нижче за вмістом бору.

Склад сплаву № 12 Mo<sub>67</sub>Ni<sub>11</sub>B<sub>20</sub>, як видно з його мікроструктури (рис. 3.15, в), знаходиться в області первинної кристалізації гемібориду молібдену Mo<sub>2</sub>B, яка дещо витягнута в бік збільшення вмісту нікелю. У сплавах № 18 Mo<sub>44</sub>Ni<sub>35</sub>B<sub>27</sub> і № 19 Mo<sub>45</sub>Ni<sub>39,5</sub>B<sub>15,5</sub> (рис. 3.15, г, д) первинною також кристалізується фаза на основі бінарного бориду Mo<sub>2</sub>B.

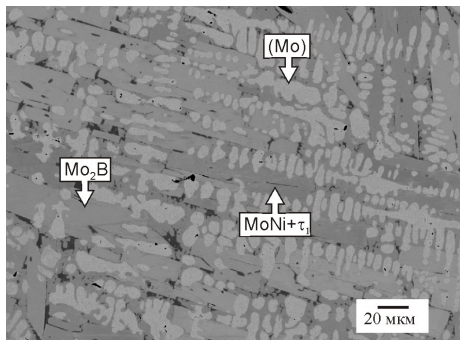
Положення інваріантної точки  $U_1$  можна істотно уточнити виходячи з того, що в структурі сплаву № 17 Mo<sub>43</sub>Ni<sub>30</sub>B<sub>27</sub> первинною кристалізується фаза на основі низькотемпературної модифікації монобориду молібдену  $\alpha$ -MoB (рис. 3.15, е). Поле її первинної кристалізації дуже витягнуте за вмістом металів: ця фаза кристалізується первинною як в сплаві № 25 Mo<sub>51</sub>Ni<sub>8</sub>B<sub>41</sub>, так і в сплавах № 28 Mo<sub>5</sub>Ni<sub>54</sub>B<sub>41</sub> та № 29 Mo<sub>7</sub>Ni<sub>58</sub>B<sub>35</sub>.



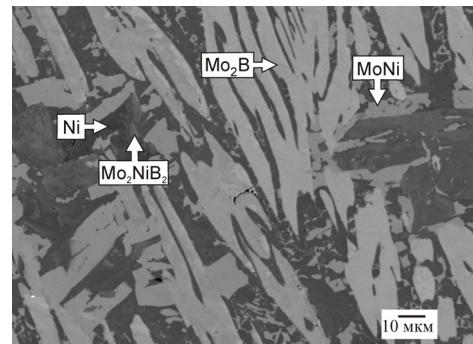
а) №1  $\text{Mo}_{41}\text{Ni}_{50}\text{B}_9$ , литий



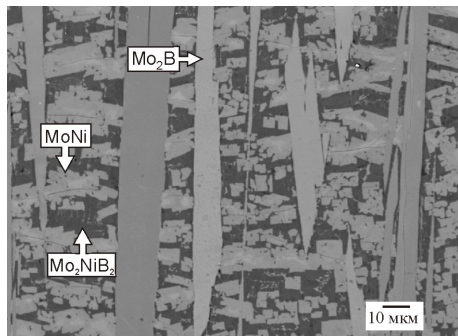
б) №31  $\text{Mo}_{75}\text{Ni}_5\text{B}_{20}$ , литий



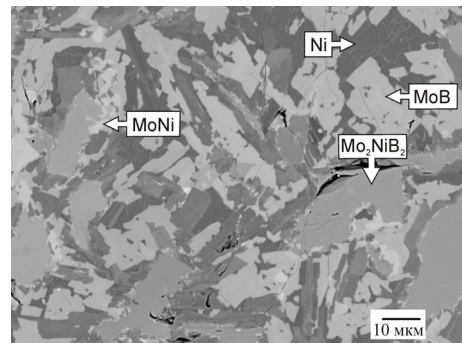
в) №12  $\text{Mo}_{67}\text{Ni}_{11}\text{B}_{20}$ , литий



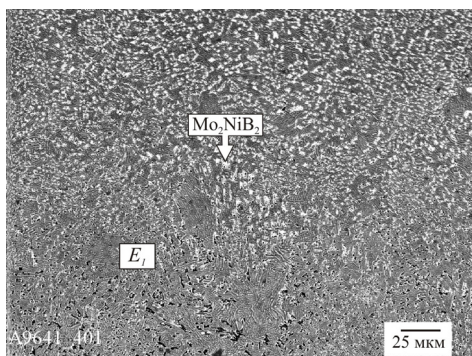
г) №18  $\text{Mo}_{44}\text{Ni}_{35}\text{B}_{21}$ , литий



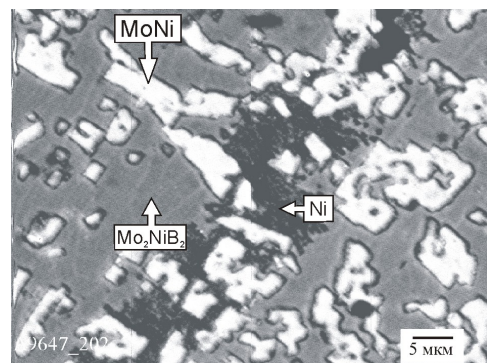
д) №19  $\text{Mo}_{45}\text{Ni}_{39.5}\text{B}_{15.5}$  литий



е) №17  $\text{Mo}_{43}\text{Ni}_{30}\text{B}_{27}$ , литий



ж) №3  $\text{Mo}_{32}\text{Ni}_{59}\text{B}_9$ , литий



з) №2  $\text{Mo}_{35}\text{Ni}_{56}\text{B}_9$ , литий

Рисунок 3.15 — Мікроструктура литих сплавів системи Мо–Ni–В із різними первинно кристалізованими фазами.

Поле первинної кристалізації тернарного бориду  $\text{Mo}_2\text{NiB}_2$  ( $\tau_1$ ) характеризується значною шириною за вмістом металів. Наприклад, в сплавах № 16  $\text{Mo}_9\text{Ni}_{72}\text{B}_{19}$  (рис. 3.9, д), № 9  $\text{Mo}_5\text{Ni}_{68}\text{B}_{27}$  (рис. 3.11, д) і № 10  $\text{Mo}_{33}\text{Ni}_{40}\text{B}_{27}$  (рис. 3.11, в) первинною кристалізується саме тернарна фаза  $\text{Mo}_2\text{NiB}_2$  ( $\tau_1$ ). Первинне утворення фази  $\text{Mo}_2\text{NiB}_2$  ( $\tau_1$ ) в сплаві № 10  $\text{Mo}_{33}\text{Ni}_{40}\text{B}_{27}$  відбувається за квазібінарною перитектичною реакцією  $L_{p2 \max} + \alpha\text{-MoB} \leftrightarrow \text{Mo}_2\text{NiB}_2$  ( $\tau_1$ ) при максимальній температурі існування даної тернарної сполуки  $\tau_1$ , яка в потрійній системі  $\text{Mo-Ni-B}$  становить не нижче  $1793^\circ\text{C}$ .

В області, багатій на нікель, зі збільшенням вмісту молибдену лінія спільної кристалізації фаз ( $\text{Ni}$ ) і  $\text{Mo}_2\text{NiB}_2$  ( $\tau_1$ ) також проходить нижче за вмістом бору. В сплаві № 3  $\text{Mo}_{32}\text{Ni}_{59}\text{B}_9$  (рис. 3.15, ж) первинною кристалізується фаза на основі нікелю ( $\text{Ni}$ ), тобто область її первинної кристалізації простягається досить широко. Між полями спільної кристалізації фаз на основі компонентів ( $\text{Mo}$ ) та ( $\text{Ni}$ ) знаходиться досить вузьке поле первинної кристалізації інтерметалідної фази  $\text{MoNi}$ , яка кристалізується первинно в сплаві № 2  $\text{Mo}_{35}\text{Ni}_{56}\text{B}_9$  (рис. 3.15, з).

Окрім чотирифазних рівноваг, в системі  $\text{Ni-Mo-B}$  встановлено існування також двох трифазних інваріантних рівноваг конгруентного типу за участю рідини, тобто, квазібінарних евтектик, а саме:  $L_{e3 \max} \leftrightarrow \text{Mo}_2\text{NiB}_2 + (\text{Ni})$  та  $L_{e4 \max} \leftrightarrow \text{Mo}_2\text{NiB}_2 + \text{Ni}_3\text{B}$ . Вироджені конодні трикутники квазібінарних евтектик знаходяться в площинах перерізів  $\text{Mo}_2\text{NiB}_2\text{-Ni}_3\text{B}$  і  $\text{Mo}_2\text{NiB}_2\text{-Ni}_2\text{B}$ . Істинно квазібінарні перерізи в системі  $\text{Mo-Ni-B}$  відсутні внаслідок, насамперед, інконгруентного плавлення тернарних фаз і фази на основі нікелю.



## 3.7 Властивості фаз та сплавів потрійної системи Mo–Ni–V

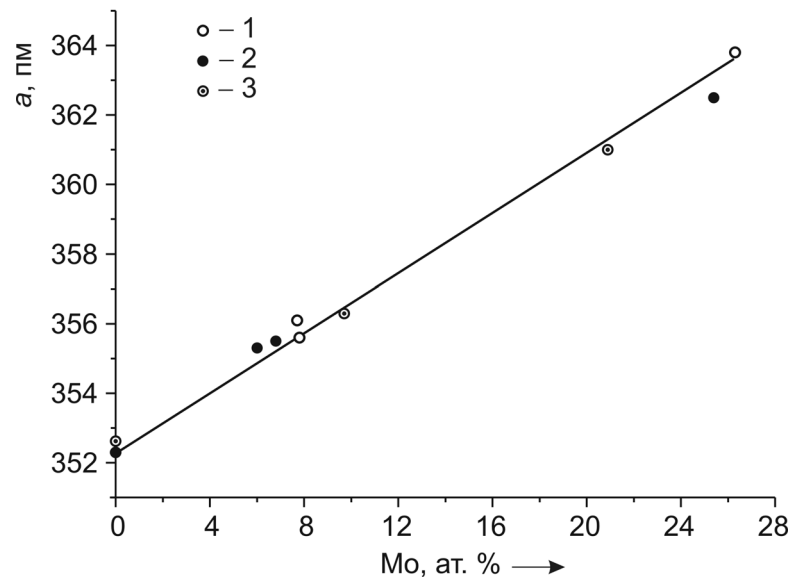
### 3.7.1 Мікротвердість структурних складових.

Залежність мікротвердості фази на основі нікелю та періоду її кристалічної ґратки та від вмісту розчиненого в ній молібдену наведено на рис. 3.16, а, б. Із збільшенням вмісту молібдену період  $a$  ГЦК ґратки монотонно зростає від 352,3 пм для чистого нікелю до  $\sim 364$  пм при вмісті молібдену  $\sim 26\%$  (ат.) (рис. 3.16, а), а мікротвердість — від  $\sim 1,5$  до  $\sim 7$  ГПа (рис. 3.16, б). Розчинність бору у цій фазі мала і її впливом можна знехтувати. Як видно з рис. 3.16, а, отримані нами періоди ґратки добре узгоджуються із літературними [42].

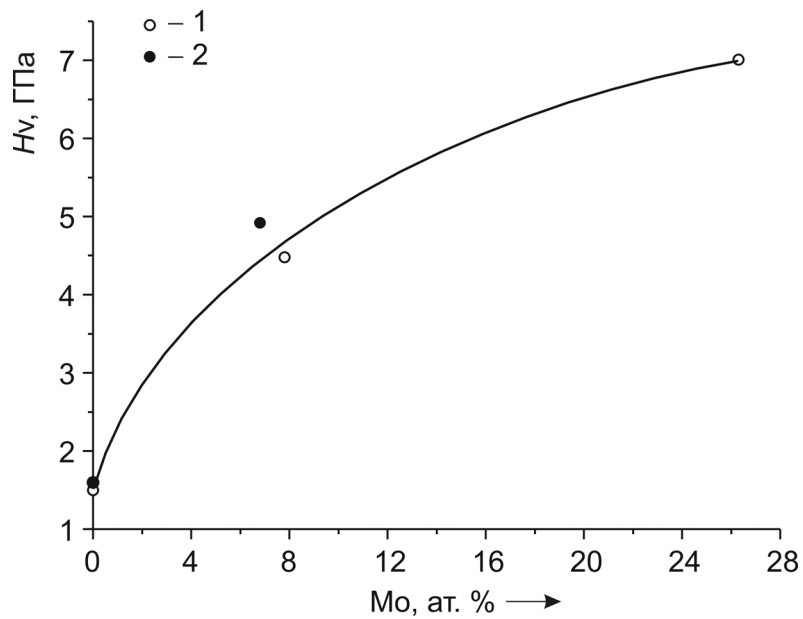
Інтерметалідна фази (MoNi) має ромбічну кристалічну структуру, періоди якої  $a$ ,  $b$  і  $c$  зростають зі збільшенням вмісту молібдену (рис. 3.17, а) і добре корелюють із літературними [42]. Отримана залежність свідчить, що протяжність області гомогенності еквіатонного інтерметаліду становить  $\sim 4,5\%$  (ат.), як і відображено на побудованій нами поверхні солідуса (рис. 3.1). Значення мікротвердості цієї фази в різних сплавах (рис. 3.17, б) знаходяться в інтервалі від  $\sim 6$  до  $\sim 9$  ГПа.

Для фази на основі бінарного бориду  $Ni_3V$  із вмістом молібдену  $\sim 0,3\%$  (ат.) періоди  $a$ ,  $b$  і  $c$  змінилися мало — зросли приблизно на 0,3–0,6 пм, що знаходиться на межі похибки визначення порівняно зі значеннями періодів його кристалічної ґратки для подвійної системи. Однак, мікротвердість зросла удвічі: від  $\sim 5$  ГПа у бінарних сплавах до  $\sim 10$  ГПа у потрійних, що підтверджує достовірність визначення розчинності.

Вміст боридної фази на основі складу  $Ni_2V$  у досліджених сплавах був невеликим і розчинність молібдену у ній мала — на рівні 0,05% (ат.) Періоди кристалічної ґратки і значення мікротвердості незначно зростають зі збіль-



а)



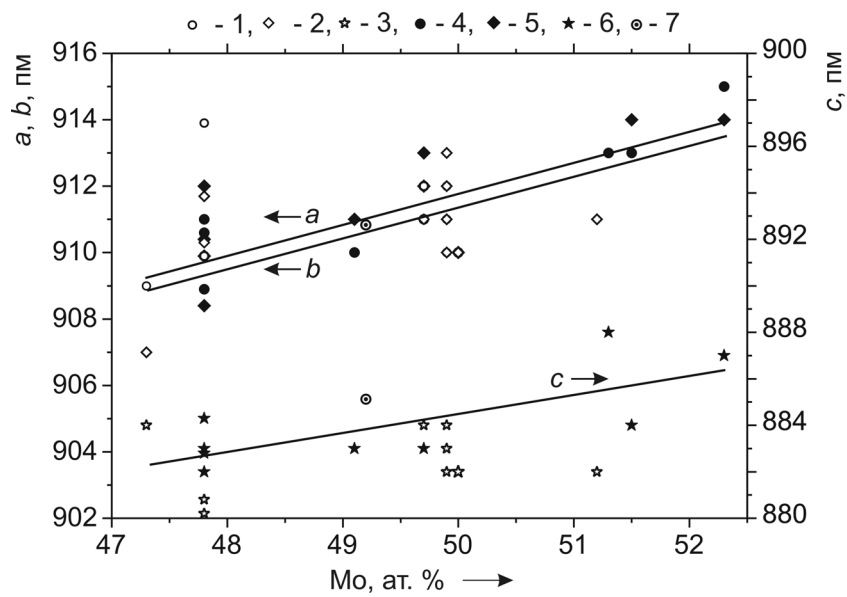
б)

Рисунок 3.16 — Властивості металічної фази на основі нікелю (Ni) від вмісту розчиненого у ній молібдену: а) — залежність періоду  $a$  кристалічної ґратки:

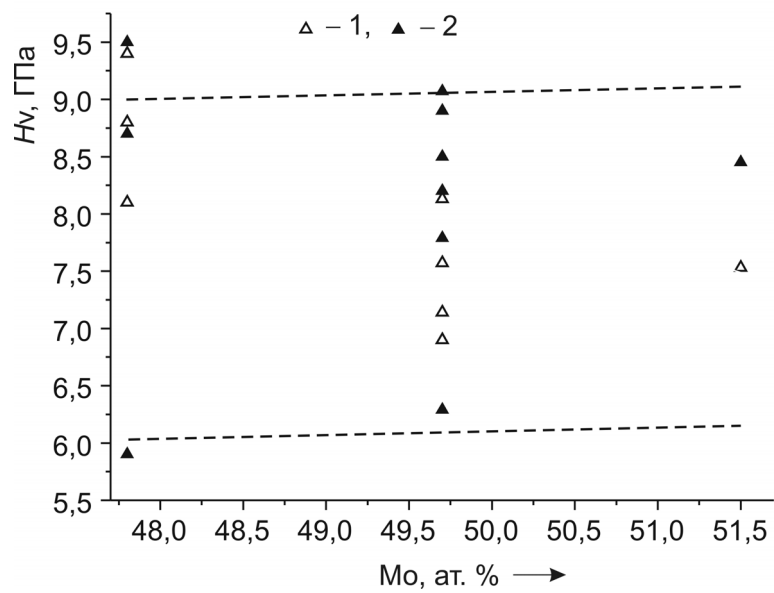
1, 2 — дані для литих і відпалених сплавів системи Mo–Ni–В відповідно,

3 — дані [42] для системи Mo–Ni;

б) — мікротвердість для литих (1) і відпалених (2) сплавів системи Mo–Ni–В відповідно.



a)



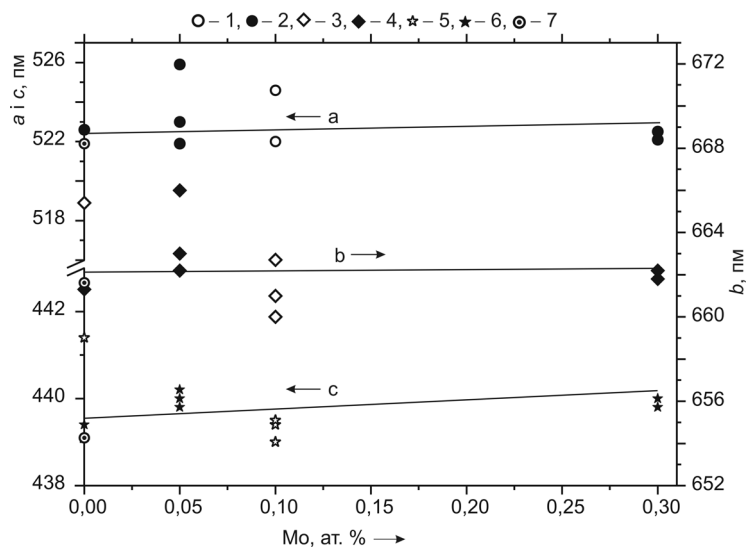
б)

Рисунок 3.17 — Залежність властивостей інтерметалідної фази (MoNi) від вмісту у ній молібдену: а) — періодів кристалічної ґратки  $a$ ,  $b$  та  $c$ .

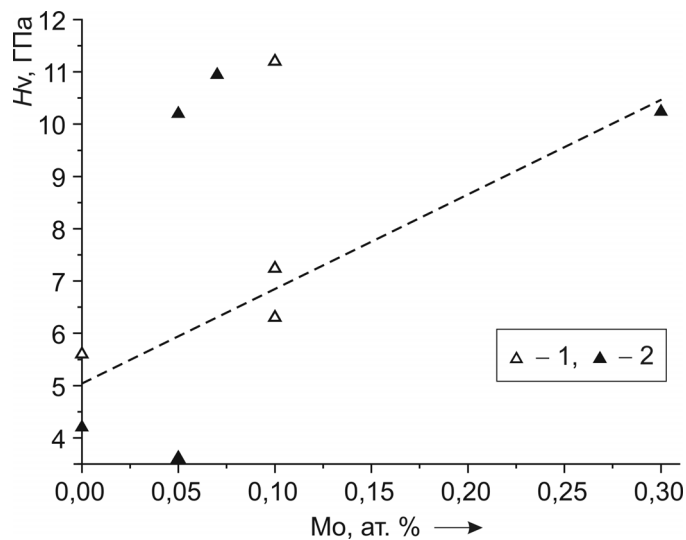
1, 2 і 3 — дані для литих сплавів системи Mo–Ni–B ( $a$ ,  $b$  та  $c$  відповідно);

4, 5 і 6 — дані для відпалених сплавів ( $a$ ,  $b$  та  $c$ ), 7 — дані [42] для системи Mo–Ni.

б) — мікротвердість для литих (1) і відпалених (2) сплавів системи Mo–Ni–B відповідно.



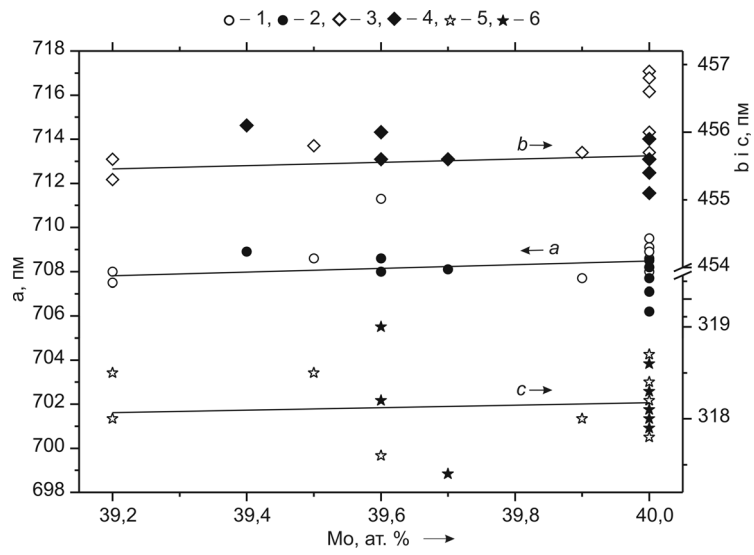
а)



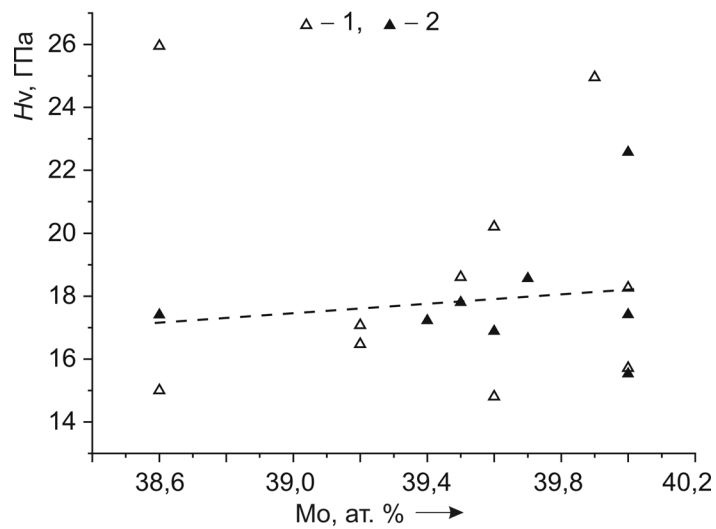
б)

Рисунок 3.18 — Залежність властивостей боридної фази на основі  $\text{Ni}_3\text{B}$  від вмісту розчиненого в ній молібдену:

- а) — періодів  $a$ ,  $b$  і  $c$  кристалічної ґратки 1, 2 і 3 — дані для литих сплавів системи  $\text{Mo-Ni-V}$  ( $a$ ,  $b$  і  $c$  відповідно); 4, 5 і 6 — дані для відпалених сплавів ( $a$ ,  $b$  і  $c$ ), 7 — дані [42] для системи  $\text{Mo-Ni}$ .
- б) — мікротвердості для литих (1) і відпалених (2) сплавів системи  $\text{Mo-Ni-V}$  відповідно.



а)



б)

Рисунок 3.19 — Залежність властивостей тернарної фази  $\text{Mo}_2\text{NiB}_2$  ( $\tau_1$ ) від вмісту в ній молібдену.

а) — періодів кристалічної ґратки  $a$ ,  $b$  і  $c$  1, 2 і 3 — дані для литих сплавів системи  $\text{Mo-Ni-B}$  ( $a$ ,  $b$  і  $c$  відповідно); 4, 5 і 6 — дані для відпалених сплавів ( $a$ ,  $b$  і  $c$ ).

б) — мікротвердості для литих (1) і відпалених (2) сплавів системи  $\text{Mo-Ni-B}$  відповідно.

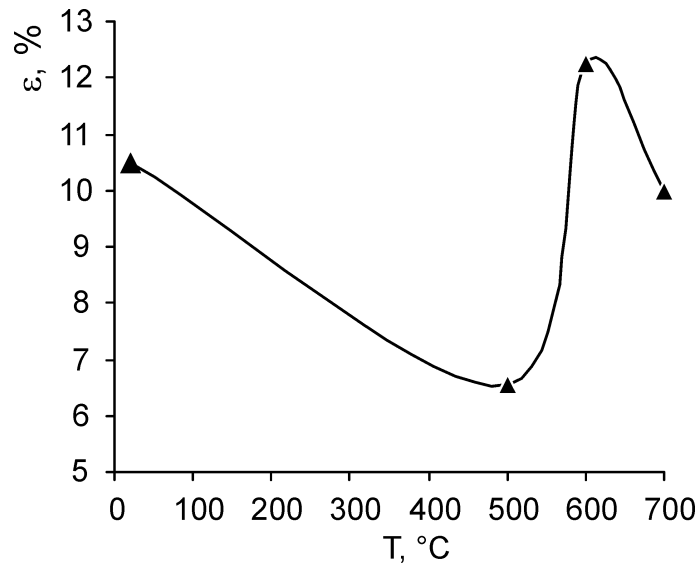
шенням вмісту молібдену. В трикомпонентних сплавах мікротвердість фази  $\text{Ni}_2\text{B}$  можна оцінити як  $\sim 10$  ГПа.

Залежність періодів та мікротвердості від вмісту молібдену у тернарній фазі на основі складу  $\text{Mo}_2\text{NiB}_2$  наведено на рис. 3.18, а. Всі три періоди дещо зростають зі збільшенням вмісту молібдену (і добре корелюють із даними [42]). Розкид значень мікротвердості (рис. 3.18, б) для литих сплавів більший, ніж для відпалених. Орієнтуючись більше на відпалені сплави, вважаємо, що в межах вузької області гомогенності мікротвердість фази  $\text{Mo}_2\text{NiB}_2$  також дещо зростає: від  $\sim 17$  ГПа для складу  $\text{Mo}_{1,93}\text{Ni}_{1,07}\text{B}_2$  до  $\sim 18$  ГПа для стехіометричного.

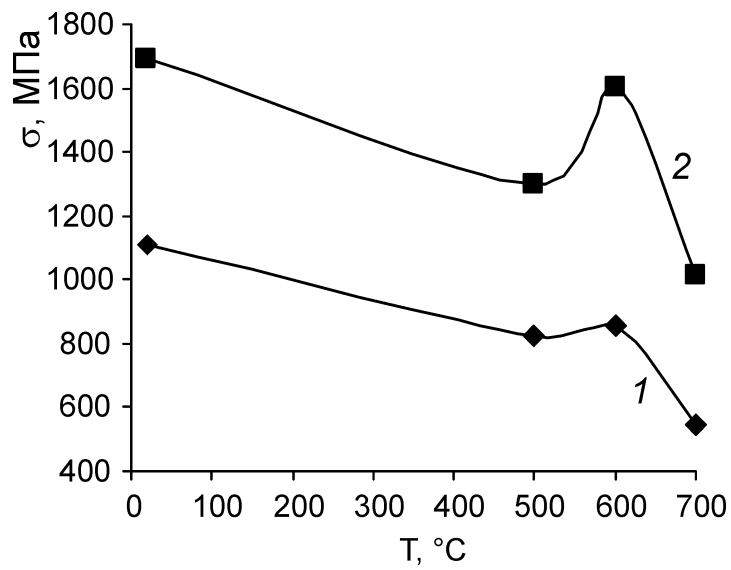
### 3.7.2 Температурна залежність міцності та пластичності доевтектичного сплаву $\text{Mo}_{13}\text{Ni}_{81}\text{B}_6$

При побудові діаграми стану системи  $\text{Mo-Ni-B}$  нами було встановлено, що в області складів, багатих на нікель, існують дві квазібінарні двофазні евтектики, склад яких на діаграмі плавкості (рис. 3.13) відповідає точкам  $e_{4 \max}$  та  $e_{3 \max}$ . Перша із них утворена хоча й дуже твердою тернарною фазою  $\text{Mo}_2\text{NiB}_2$  ( $\tau_1$ ), але одночасно разом із крихким тринікельборидом  $\text{Ni}_3\text{B}$  і тому в рамках даного дослідження її механічні властивості не досліджували, оскільки зразок сплаву № 9  $\text{Mo}_{68}\text{Ni}_{5}\text{B}_{27}$  легко розтирається на порошок.

В іншій двофазній області  $(\text{Ni}) + \text{Mo}_2\text{NiB}_2$  при температурі  $1260^\circ\text{C}$  або дещо вищій реалізується квазібінарна евтектична реакція  $L_{e_{3 \max}} \leftrightarrow \text{Mo}_2\text{NiB}_2 + (\text{Ni})$ . Виходячи із залежності температури початку плавлення сплавів, склад яких розташований по ізоконцентраті 9% (ат.) бору (рис. 3.12), а також дослідження складу фаз методом ЛРСА, ми оцінюємо склад цієї квазібінарної евтектики як  $\text{Mo}_{22}\text{Ni}_{67}\text{B}_{11}$ .



a)



б)

Рисунок 3.20 — Температурна залежність деяких механічних властивостей доевтектичного сплаву  $Ni_{81}Mo_{13}V_6$  при тестуванні на стиск:

a) — пластичності  $\varepsilon$  (деформація до руйнування);

б) — (1) границя міцності  $\sigma_{max}$ , (2) — границя плинності  $\sigma_{0,2}$ .

Для оцінки потенціалу механічних властивостей сплавів на основі нікелю (Ni), зміцнених тернарною фазою  $\text{Mo}_2\text{NiB}_2$  ( $\tau_1$ ), нами було виплавлено доєвтектичний сплав № 34  $\text{Mo}_{13}\text{Ni}_{81}\text{B}_6$ . При визначенні його міцності на стиск в інтервалі температур від 20 до 700 °С деформація зразків  $\varepsilon$  при 20 °С до їх руйнування є невеликою і складає 10,5 %, зменшуючись до 6,5 % при підвищенні температури до 500 °С (рис. 3.19 а). Міцність на стиск залишається досить високою і при досягненні температури 600 °С (рис. 3.19 б): границя міцності  $\sigma_{\max}$  становить 1600 МПа, незначно зменшуючись порівняно із 1700 МПа при 20 °С. Границя плинності  $\sigma_{0,2}$  при температурах 500 та 600 °С становить 850 і 1100 МПа відповідно. Тобто, сплав відноситься до жароміцних і зазнає суттєвого знеміцнення лише при температурі 700 °С та вище.

### **3.8 Створення твердих сплавів на основі тетрагонального бориду (Mo, Ni, Cr)<sub>3</sub>B<sub>2</sub>**

Для дослідження впливу хрому на властивості (твердість та мікротвердість) керметів на основі комплексного бориду (Mo, Ni, Cr)<sub>3</sub>B<sub>2</sub> при сталому вмісті хрому 10 % (ат.) та бору 30 % (ат.) було вибрано 4 склади, які за співвідношенням Mo:Ni:B, в базовій потрібній системі знаходяться у двофазній області  $\text{Mo}_2\text{NiB}_2$  – фаза на основі (Ni). Вміст молібдену змінювали від 20,5 до 28 % (ат.), а нікелю — відповідно від 39,5 до 37 % (ат.) з кроком 2,5 % (ат.) Зразки масою 10 г шихтували з порошків Mo, Ni та боридів  $\text{Ni}_3\text{B}$  і  $\text{CrB}_2$  з поправкою на чистоту початкових матеріалів (Mo, Ni,  $\text{Ni}_3\text{B}$  — 99,5 % (мас.);  $\text{CrB}_2$  — 98,8 % (мас.) Для відновлення оксидів у шихту додавали 0,5 % (мас.) сажі «К-354». Шихту перемішували та розтирали в агатовій ступці протягом 20—25 хв, пресували при кімнатній температурі у прес-формі діаметром 10 мм при тиску 700 МПа.



Спикання пресовок проводили у лабораторній печі СШВЛ–0,6.2/16 у два етапи. Перший — попереднє спикання пресовок при 1000 °С, 2 год у вакуумі. Утворення рідкої фази при цьому виключалося. До 1000 °С зразки нагрівали повільно протягом 2 год, при цьому спостерігалось сильне газовиділення. Після попереднього спикання зразки мали білувато-сірий колір, на їх поверхні спостерігалися пори, які виходили з глибини.

Від кожної з пресовок відбивали кусок масою 0,3–0,7 г, котрий нагрівали в установці ВДТА-3 при швидкості 45 °С/хв для визначення температури початку утворення рідкої фази. Максимальна температура нагріву становила 1350 °С, температури ліквідусу не досягли. В діапазоні 900–1300 °С нагрівання кожного зразка було повторено три рази, щоб врахувати можливу зміну температури початку утворення рідкої фази від повноти перетворень при спиканні. Для усіх зразків ці температури виявилися близькими і знаходилися в межах 1230–1250 °С. Після ДТА зразки зберігали свою початкову форму, мали вигляд лише трохи оплавлених. На основі даних ДТА вибрали температуру спикання — 1260 °С.

Другий етап був по суті спиканням зразків за участю рідкої фази, кожний зразок закладали в окремий тигель з  $Al_2O_3$ , спікали при 1260 °С, 0,5 год у вакуумі. Газовиділення суттєво зменшувалось, але також вимагало повільного підвищення температури, протягом ~1,5 год. Після спикання зразки були чисті, мали блискучий вигляд.

Отримані значення твердості за Роквелом досліджених нами різних за складом зразків дещо відрізняються, знаходяться в інтервалі 81,3-84 НРА, не виявляючи чіткої залежності від співвідношення Mo/Ni в сплаві. В нашій роботі була виміряна густина (гідростатична) досліджених зразків, які приведені в таблиці 3.4. Можна помітити певну залежність твердості дослідже-

Таблиця 3.4 — Твердість та мікротвердість структурних складових спечених сплавів двофазної області  $\text{Mo}_2\text{NiB}_2 + (\text{Ni})$ , легованих 10 % (ат.) хрому.

№ складу	Склад зразка	Mo / Ni	Густина $\rho$ , г/см <sup>3</sup>	Твердість за Роквелом, <i>HRA</i>	Мікротвердість структурних складових		Примітка
					<i>Hv</i> , ГПа	фаза	
1	$\text{Mo}_{20,5}\text{Ni}_{39,5}\text{Cr}_{10}\text{B}_{30}$	0,52	7,76	$83,7 \pm 1,0$	$11,8 \pm 0,7$	$M_3B_2^{**}$	утворюються тріщини
					$4,4 \pm 0,3$	(Ni)	
2	$\text{Mo}_{23}\text{Ni}_{37}\text{Cr}_{10}\text{B}_{30}$	0,62	7,83	$81,3 \pm 1,0$	$8,8 \pm 0,4$	$M_3B_2^{**}$	утворюються тріщини
					$20,1 \pm 1,1$	$M_3B_2^{**}$	
					$4,8 \pm 0,4$	(Ni)	
3	$\text{Mo}_{25,5}\text{Ni}_{34,5}\text{Cr}_{10}\text{B}_{30}$	0,74	7,62	$84,0 \pm 1,0$	$18,3 \pm 0,5$	$M_3B_2$	утворюються тріщини
					$5,2 \pm 0,6$	(Ni)	
4	$\text{Mo}_{28}\text{Ni}_{32}\text{Cr}_{10}\text{B}_{30}$	0,87	7,82	$81,7 \pm 1,0$	$17,7 \pm 1,2$	$M_3B_2$	усереднений замір
					$5,1 \pm 0,6$	(Ni)	

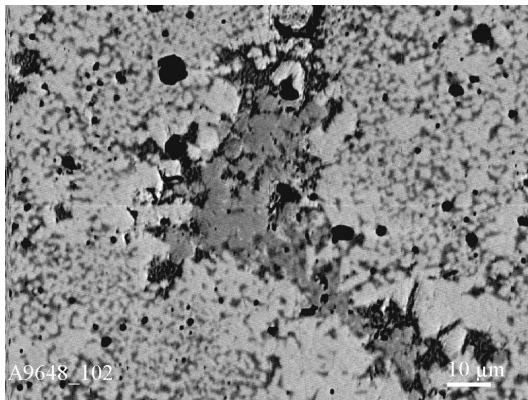
Примітки: \*\* — високодисперсний борид із включенням м'якших фаз.

них зразків від густини: чим менша густина, тим більша твердість. Так, кермет з максимальною твердістю (84 *HRA*) має мінімальну густину (7,62 г/см<sup>3</sup>).

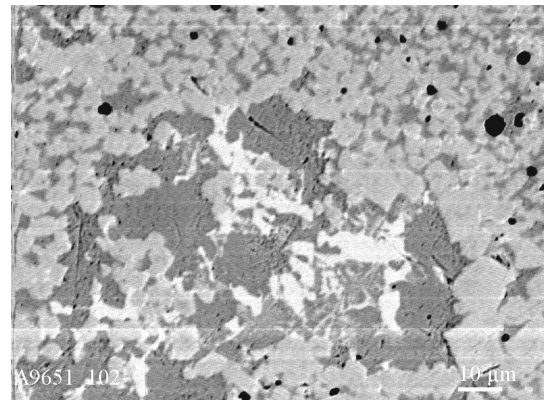
Мікроструктура досліджуваних зразків (рис. 3.21), незважаючи на деяку неоднорідність та наявність грубих зерен в окремих фрагментах шліфів, переважно тонкодисперсна, структурно гомогенна, з рівномірним розподілом дрібних сферичних зерен комплексного бориду (Mo, Ni, Cr)<sub>3</sub>B<sub>2</sub> у зв'язці на основі нікелю. Саме така структура може забезпечити високу міцність та твердість сплаву. Уникнути вказаних структурних неоднорідностей можна шляхом вибору найбільш оптимального складу та оптимізації режиму приготування твердого сплаву (гомогенізація шихти, вибір оптимальної температури та часу спікання, швидкості охолодження та ін.).

Мікротвердість мікроструктурних складових досліджених нами керметів змінювалась в широких межах значень, від 4,1 до 20,1 Гпа. (табл. 3.4). Найвищі значення мікротвердості отримані для зерен комплексного бориду в тих випадках, коли вдавалося натрапити на зерно достатніх розмірів. Інші значення, що приписані бориду  $M_3B_2$ , занижені через те, що фактично заміряна була мікротвердість суміші зерен, до якої входили ще й фази більш м'які. Мікротвердість зв'язки, куди входять у різному співвідношенні різні за твердістю фази, здебільшого фаза на основі нікелю (N), домішки інтерметаліду MoNi та дрібні зерна бориду  $M_3B_2$ , також змінювалась в межах значень, а саме від 4,1 до 6,3 Гпа. Варто також відзначити, що на фоні майже кожного відбитка від алмазного індентора спостерігались дрібні, темні мікропори, чи вкраплення іншої фази. Одержані значення мікротвердості структурних складових практично не відрізняються від отриманих нами для потрійної системи Mo–Ni–B.

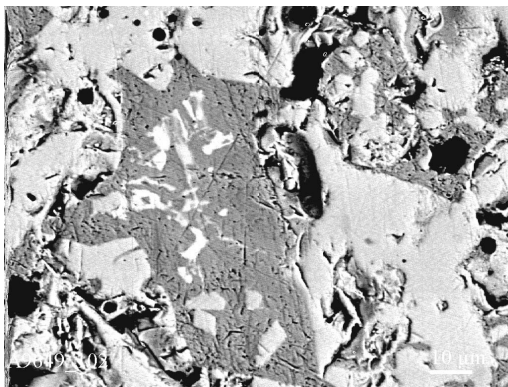
Отримане нами максимальне значення твердості нижче від наведеного в літературі для легованих хромом керметів (86,8 *HRA*) і навіть трохи нижче від твердості еталонного (без добавки хрому) кермету [14] на основі Mo<sub>2</sub>NiB<sub>2</sub> (85 *HRA*). Це пояснюється тим, що склад та режим приготування кермету



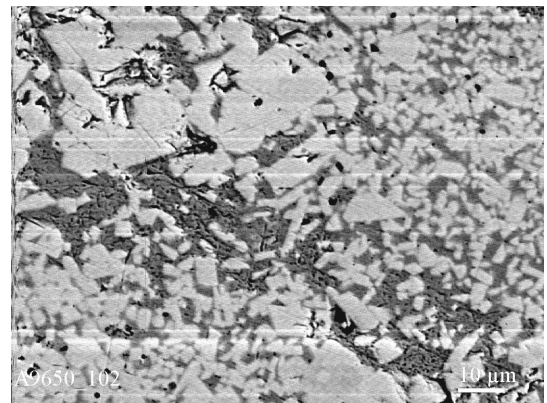
*a)*



*б)*



*в)*



*з)*

Рисунок 3.21 — Типові мікроструктури зразків твердих сплавів на основі

$\text{Mo}_x\text{Ni}_y\text{Cr}_{10}\text{Ni}_{30}$ , легованих хромом:

*a)* —  $\text{Mo}_{20,5}\text{Ni}_{39,5}\text{Cr}_{10}\text{B}_{30}$ , *б)* —  $\text{Mo}_{23}\text{Ni}_{37}\text{Cr}_{10}\text{B}_{30}$ ,

*в)* —  $\text{Mo}_{25,5}\text{Ni}_{34,5}\text{Cr}_{10}\text{B}_{30}$ , *з)* —  $\text{Mo}_{28}\text{Ni}_{32}\text{Cr}_{10}\text{B}_{30}$ .

в нашому експерименті та у відзначеній роботі дещо відрізнялись. Нагадаємо, що максимальна твердіть керметів, легованих ванадієм, становить 90,0 *HRA* [11], а легованих одночасно ванадієм і марганцем — 90,8 [14].

### Висновки до розділу 3

Результати, викладені у цьому розділі, опубліковані в статтях [149–155] і пройшли апробацію у вигляді 12 доповідей, тези яких [156–167], вказані у списку літературних джерел, а також у переліку опублікованих праць за темою дисертації (Додаток А.)

За результатами проведених експериментальних досліджень литих та відпалених при субсолідусних температурах сплавів, а також критичного аналізу літературних даних, вперше побудовано проекцію поверхні солідуса потрійної системи Мо–Ni–В для всього концентраційного трикутника. Крім того, уточнено будову поверхні ліквідуса в області (Мо)-MoV<sub>1,0</sub>-NiV<sub>0,8</sub>-(Ni); побудовано діаграму плавкості при вмісті бору до 50,0% (ат.) і схему реакцій, що відбуваються при кристалізації сплавів у дослідженій області. Отримані результати дають змогу зробити наступні висновки:

1. Дослідженням сплавів після субсолідусних відпалів доведено, що тернарні бориди Mo<sub>2</sub>NiB<sub>2</sub> ( $\tau_1$ ), Mo<sub>3</sub>NiB<sub>3</sub> ( $\tau_3$ ) і Mo<sub>3</sub>NiB<sub>11</sub> ( $\tau_2$ ) є стабільними на поверхні солідуса. Показано, що борид Mo<sub>2</sub>NiB<sub>2</sub> утворюється з розплаву при температурі не нижче 1793 °С як результат квазібінарної перитектичної реакції  $L_{p2 \max} + \alpha\text{-MoV} \leftrightarrow \text{Mo}_2\text{NiB}_2$ , а при нижчих температурах бере участь у перехідних (перитектико-евтектичних) рівновагах *U*-типу. Сполука Mo<sub>3</sub>NiB<sub>3</sub> утворюється за перитектичною реакцією  $L_{p2} + \alpha\text{-MoV} + \text{Mo}_2\text{NiB}_2 \leftrightarrow \text{Mo}_3\text{NiB}_3$  при ~ 1790 °С. Методом ЛРСА визначено ширину області гомогенності для фази Mo<sub>2</sub>NiB<sub>2</sub> ( $\tau_1$ ) за вмістом металів, яка становить від 20,0 до 21,4% (ат.) нікелю.

2. Встановлено, що при температурах солідуса у трикомпонентній системі Mo–Ni–B існує тернарна фаза на основі бінарної сполуки  $\alpha$ -MoB.

3. В області, багатій на молібден, встановлено існування каскаду чотири-фазних інваріантних рівноваг перехідного *U*-типу за участю рідкої фази. Для області, багатій на нікель, вперше встановлено існування квазібінарних евтектик  $Ni_3B + Mo_2NiB_2$  та  $(Ni) + Mo_2NiB_2$ . Уточнено склад і температуру трьох трифазних евтектик.

4. Вперше показано, що при температурах плавлення / кристалізації в області, багатій на молібден, існує двофазна рівновага  $Mo_2B + MoNi$ , яка при зниженні температури змінюється на альтернативну  $(Mo) + Mo_2NiB_2$  при  $1293\text{ }^\circ\text{C}$  внаслідок перетворення *U*-типу в твердому стані (перитектоїдно-евтектоїдне), зафіксованого методами РФА, ДТА і металографії.

5. Методом ЛРСА вперше виявлено, що в потрійній системі Mo–Ni–B спільна розчинність бору і нікелю у фазі на основі молібдену (Mo) при температурах  $\sim 1200\text{--}1300\text{ }^\circ\text{C}$  досягає аномально високих значень 6,2 та 3,0% (ат.) відповідно.

6. Отримані результати становлять експериментальну основу для вдосконалення термодинамічних описів трикомпонентної системи Mo–Ni–B і оптимізації її діаграми стану в рамках підходу CALPHAD.

7. В системі Mo–Ni–B вивчено залежність періодів кристалічної ґратки фаз та їх мікротвердості за Віккерсом від складу. Показано, що збільшення вмісту молібдену, розчиненого у фазі на основі нікелю (Ni) та бінарних боридів нікелю, корелює зі збільшенням періодів кристалічної ґратки цих фаз та зростанням їх мікротвердості. Підтверджено отримані методом ЛРСА результати щодо протяжності областей гомогенності фаз у сплавах із області  $(Ni)\text{--}MoNi\text{--}Mo_2NiB_2\text{--}Ni_2B$ .

8. Визначено міцність та пластичність квазібінарного доевтектичного сплаву  $\text{Mo}_{13}\text{Ni}_{81}\text{V}_6$  на стиск в інтервалі температур від 20 до 700 °С. Знайдено, що цей сплав має невисоку пластичність, але зберігає високу міцність на стиск до 600 °С, що вказує на можливість його практичного застосування.

9. Тернарний тугоплавкий борид  $\text{Mo}_2\text{NiV}_2$  ( $\tau_1$ ) є в системі Мо–Ni–В найбільш термодинамічно стабільною фазою, яка характеризується високою мікротвердістю на рівні 18–20 ГПа і значною абразивною стійкістю, що дозволяє використовувати його як базову тверду зміцнюючу фазу при розробці сплавів, зміцнених боридами. Найбільш перспективними з точки зору використання є двофазні доевтектичні сплави зі складом, наближеним до лінії спільної кристалізації тернарного бориду  $\text{Mo}_2\text{NiV}_2$  ( $\tau_1$ ) і металічної зв'язки на основі нікелю, перспективні як абразивостійкі матеріали і покриття. Значна ширина цієї двофазної області за металами дозволяє керувати співвідношенням Мо/Ni і проводити легування іншими *d*-металами. Області складів, наближені до метал-боридних трифазних евтектик становлять інтерес для розробки твердих припоїв та заповнюючих матеріалів для з'єднань деталей із жароміцних сплавів.

## РОЗДІЛ 4

### ДОСЛІДЖЕННЯ СПЛАВІВ І ТЕРМОДИНАМІЧНЕ МОДЕЛЮВАННЯ СИСТЕМИ Fe–V

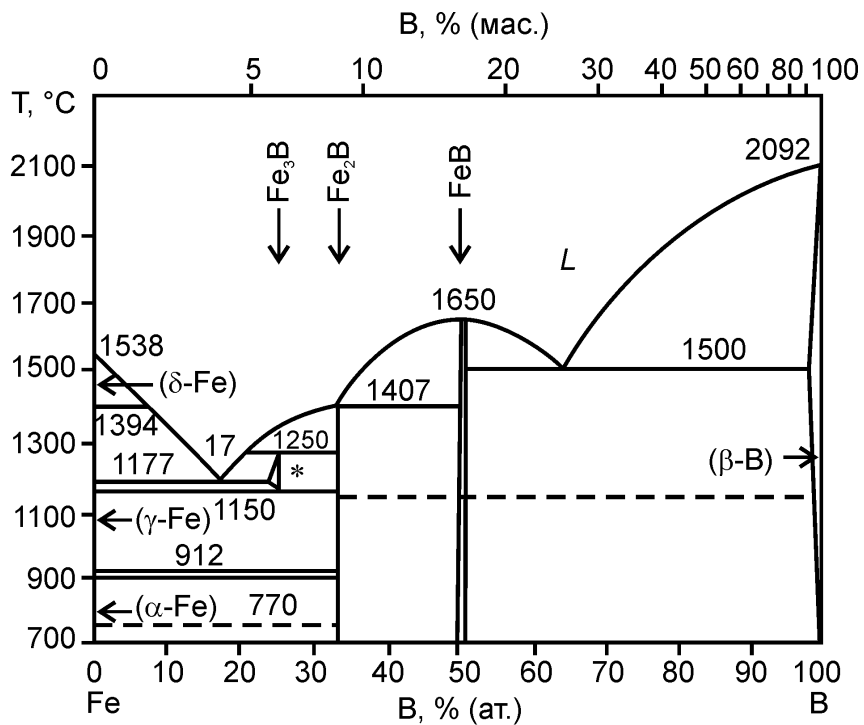
Для додаткового дослідження подвійної обмежуючої системи Fe–V у даній роботі було приготовлено сплави п'яти складів: доевтектичний  $Fe_{88}V_{12}$ , заевтектичні —  $Fe_{77}V_{23}$  та  $Fe_{72}V_{28}$ , а також два високоборидні сплави  $Fe_{60}V_{40}$  і  $Fe_{50,4}V_{49,6}$ , склад останнього відповідає складу використаної лігатури. Сплави шихтували з переплавленого карбонільного особливо чистого заліза і вказаної вище лігатури.

#### 4.1 Ключові дослідження сплавів системи Fe–V

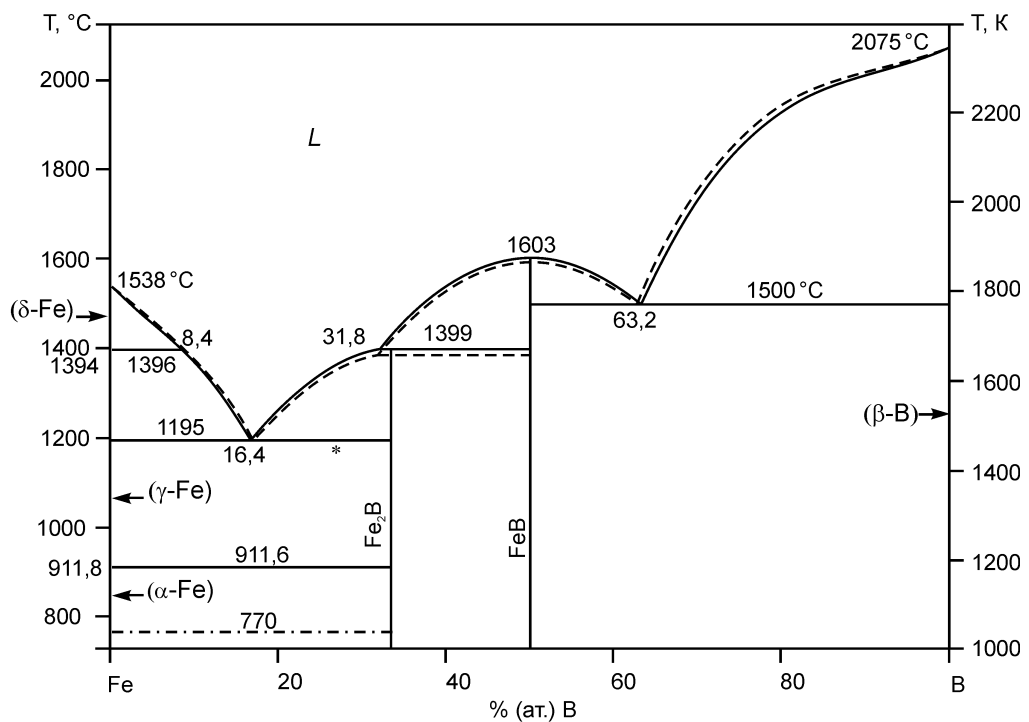
##### 4.1.1 Дослідження стабільності триферумбориду $Fe_3V$

Перш за все, для з'ясування цього питання зразок складу  $Fe_{72}V_{28}$  було відпалено при  $1190\text{ }^{\circ}\text{C}$  ( $1463\text{ K}$ ) 20 хв. Замість двофазної боридної структури  $Fe_3V + Fe_2V$ , що мала б утворитися в твердому стані, і очікуваної (рис. 4.1, а) згідно із версією діаграми стану системи Fe–V за роботою Круковича та ін. [93] і довідником Лякішева [37], та яка базується на даних Хана та ін. [85, 86], спостерігали іншу картину — досліджений зразок при температурі  $1190\text{ }^{\circ}\text{C}$  перебував (рис. 4.1, б) у рідко-твердому стані  $l + Fe_2V$ . Як видно з рис. 4.2, після такого відпалу мікроструктура сплаву  $Fe_{72}V_{28}$  складається з великих зерен гемібориду  $Fe_2V$  заокругленої форми, оточених двофазною евтектикою  $(\gamma\text{-Fe}) + Fe_2V$ , яка кристалізувалася з розплаву. Такий результат показує, що в двокомпонентній системі Fe–V триферумборид  $Fe_3V$  є метастабільною фазою, всупереч даним робіт [37, 85, 86, 93]. Це дає нам можливість зробити вибір між альтернативними версіями стабільної діаграми стану системи Fe–V, наведеними у довіднику Лякішева [37] та в роботі Ромпаєя та ін. [94], на користь останньої, де триферумборид  $Fe_3V$  відсутній.





a)



б)

Рисунок 4.1 — Фігуративна точка сплаву  $\text{Fe}_{72}\text{B}_{28}$  (\*), відпаленого при  $1190^\circ\text{C}$  20 хв, на альтернативних версіях діаграми стану системи Fe-B: а) — за довідником Лякішева [37]; б) — за роботою Ромпаєя та ін. [94].

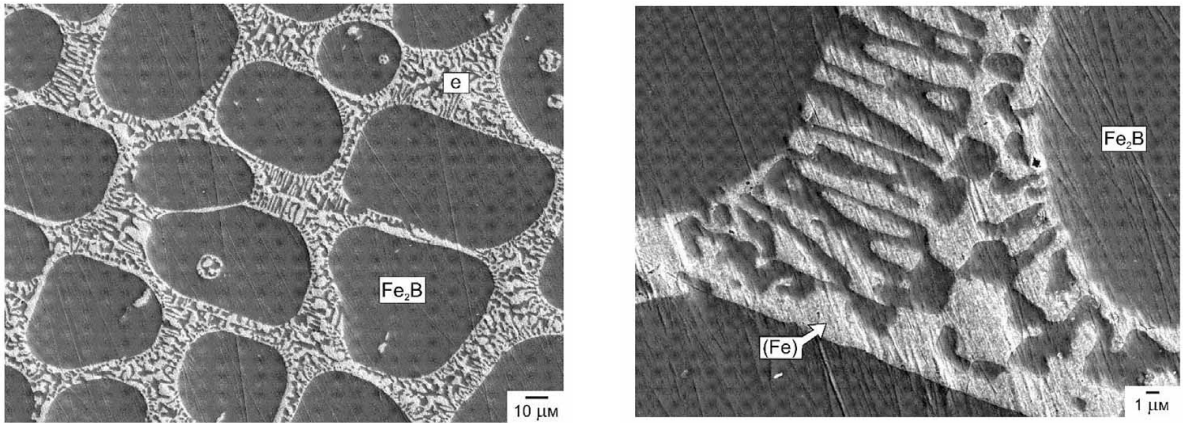


Рисунок 4.2 — Мікроструктура сплаву  $Fe_{72}B_{28}$ , відпаленого при  $1190\text{ }^{\circ}\text{C}$  20 хв; *e* — евтектика  $(\gamma\text{-Fe}) + Fe_2B$ , при охолодженні фаза на основі заліза  $(\gamma\text{-Fe})$  перетворилася на  $(\alpha\text{-Fe})$ .

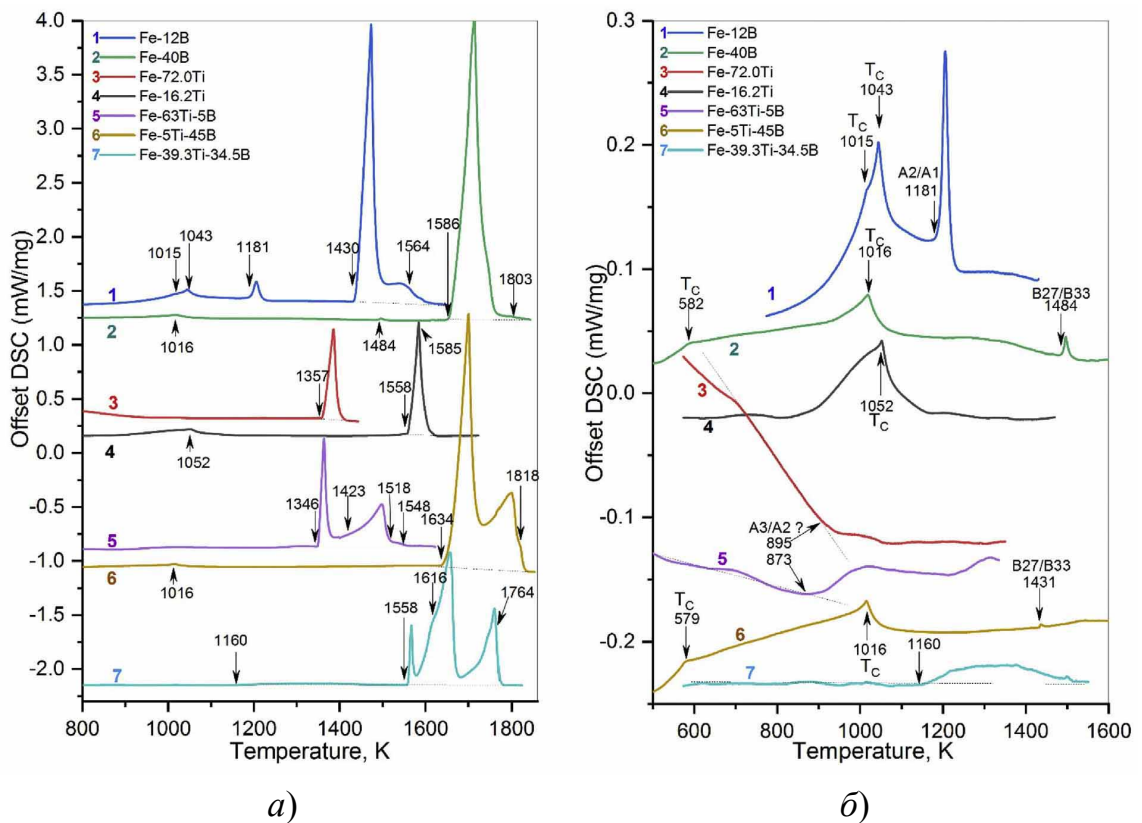


Рисунок 4.3 — Криві ДСК/ДТА нагріву відпалених зразків системи Fe-B, *а)* — від температури 800 К ( $527\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) до ліквідуса; *б)* — збільшений вигляд для виявлення перетворень в твердому стані при температурах 500–1600 К ( $227\text{--}1327\text{ }^{\circ}\text{C}$ ).

### 4.1.2 Поліморфне перетворення в монобориді FeB

Про існування двох модифікацій монобориду FeB відомо вже досить давно, проте в літературі їх часто не розрізняють, як в довіднику Масальського [29], або вказують на обмеженість даних, як в довіднику Лякішева [37]. В ході нашого дослідження було уточнено температуру поліморфного перетворення  $\alpha$ -FeB  $\leftrightarrow$   $\beta$ -FeB шляхом вимірювань методом високочутливої ДСК (калориметр "404 F3 Pegasus" фірми NETZSCH). Хоча термічні ефекти при такому дослідженні були досить малими, для двокомпонентних сплавів Fe<sub>60</sub>B<sub>40</sub> і Fe<sub>50,4</sub>B<sub>49,6</sub> їх було надійно зафіксовано при  $1211 \pm 3$  °C (1484 K) та  $1108 \pm 1$  °C (1381 K) на кривих нагріву (рис. 4.3) і охолодження відповідно. За результатами проведеної нами термодинамічної оптимізації усієї діаграми стану системи Fe-B методами CALPHAD отримане значення дорівнює 1212 °C (1485 K).

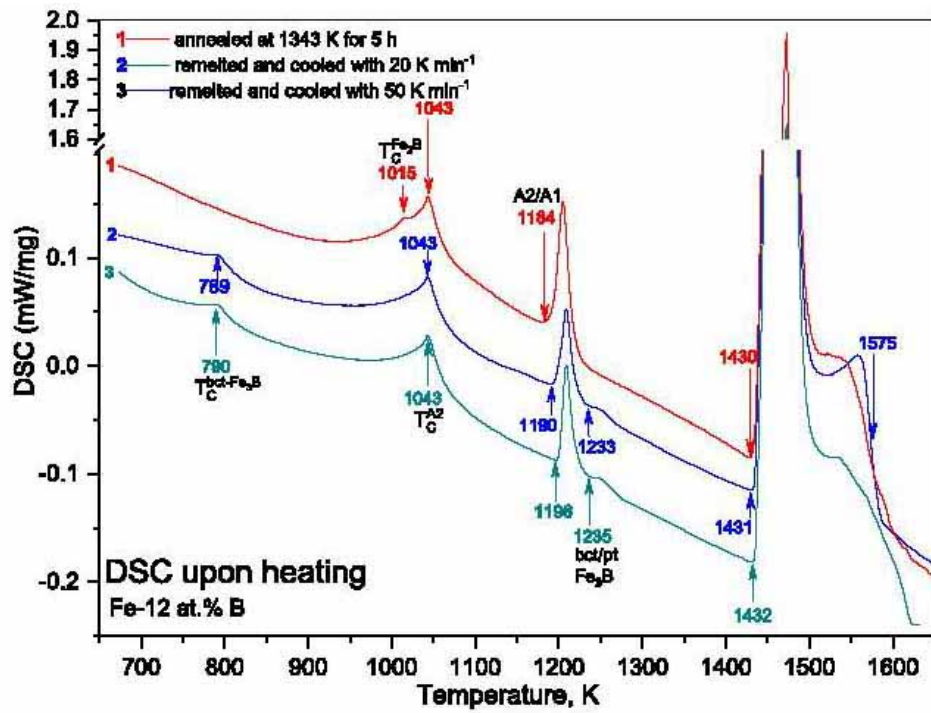
### 4.1.3 Феромагнітні перетворення

При дослідженні за допомогою сучасного чутливого апарату ДСК в цій роботі були визначені також температури феромагнітно-парамагнітного перетворення в сплавах системи Fe-B (рис. 4.3). Оскільки магнітні впорядкування належать до фазових переходів 2-го роду і не супровожуються переносом маси, тобто є бездифузійними процесами, то метод ДСК дав точні значення температур феромагнітних перетворень в окремих фазах, що входять до складу сплавів. Визначені температури Кюрі  $T_c$  дорівнюють  $307 \pm 1$  °C (580 K),  $742 \pm 1$  °C (1015 K) та  $770 \pm 1$  °C (1043 K) відповідно для монобориду  $\alpha$ -FeB, гемібориду Fe<sub>2</sub>B і для насиченої бором фази A2 на основі ОЦК-заліза ( $\alpha$ -Fe).

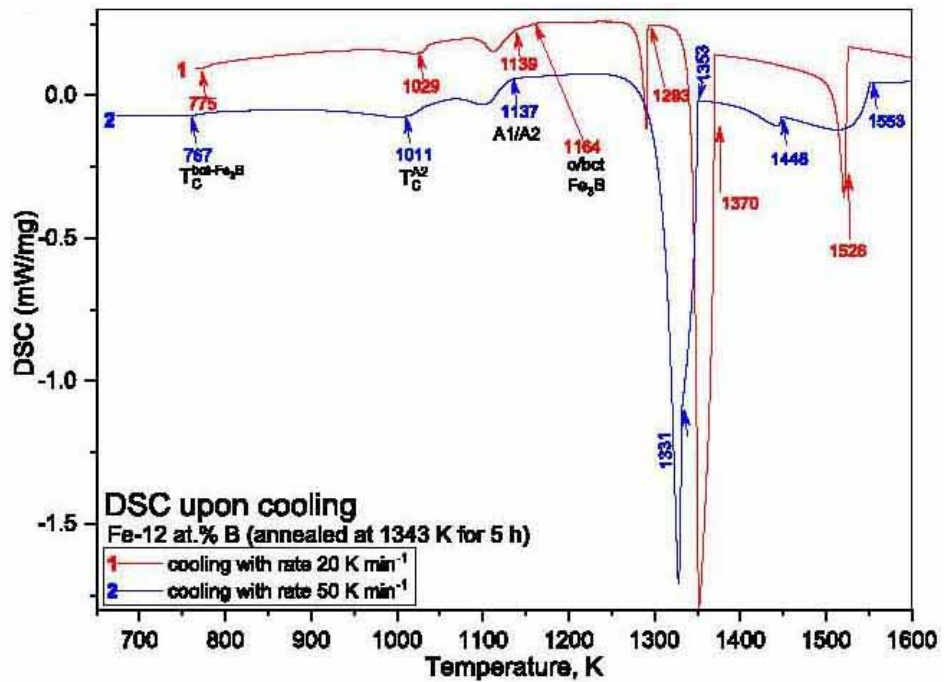
#### 4.1.4 Фактор переохолодження і структурні модифікації бориду $\text{Fe}_3\text{B}$

Янгом та ін. [168–170] експериментально встановлено, що зерна метастабільної фази  $\text{Fe}_3\text{B}$  утворюються в евтектичному розплаві складу  $\text{Fe}_{83}\text{B}_{17}$  і ростуть, якщо переохолодження перевищує  $386^\circ\text{C}$ . Розрахунки Янга та ін. [169, 171] показали, що при переохолодженні евтектичного розплаву  $\text{Fe}_{83}\text{B}_{17}$  більше як на  $273^\circ\text{C}$ , тобто приблизно нижче  $887^\circ\text{C}$  ( $1160\text{ K}$ ), метастабільна фаза  $\text{Fe}_3\text{B}$  має меншу енергію утворення зародків порівняно із стабільною  $\text{Fe}_2\text{B}$ . В роботі Жанга та ін. [172] повідомляють, що зразки того ж складу, отримані при переохолодженні понад  $151\text{--}183^\circ\text{C}$ , складаються з ОЦК-фази на основі заліза ( $\alpha\text{-Fe}$ ) і триферумбориду  $\text{Fe}_3\text{B}$ . Для заевтектичного сплаву  $\text{Fe}_{79}\text{B}_{21}$  цю критичну температуру переохолодження визначили Ксу та ін. [173], і при швидкості охолодження близько  $9^\circ\text{C}/\text{с}$  вона нижча від температури ліквідуса на величину в межах  $315\text{--}340^\circ\text{C}$ .

В наших експериментальних дослідженнях методами високочутливої ДСК переохолодження при кристалізації, як видно з рис. 4.4 та 4.5, не перевищує  $100^\circ\text{C}$ . Однак, при проведенні циклічного нагріву / охолодження сплаву  $\text{Fe}_{88}\text{B}_{12}$  виявилось, що при повторному нагріванні сплаву, який перед тим затвердів при охолодженні зі швидкостями  $20$  і  $50^\circ\text{C}/\text{хв}$ , замість термічного ефекту при  $742^\circ\text{C}$  ( $1015\text{ K}$ ) (тобто, температурі Кюрі  $T_C$  для гемібориду  $\text{Fe}_2\text{B}$ ), проявляється інший ендотермічний  $\lambda$ -подібний пік (рис. 4.4, а) при  $517^\circ\text{C}$  ( $790\text{ K}$ ), який відповідає температурі Кюрі для ОЦТ-модифікації триферумбориду  $\text{Fe}_3\text{B}$  [174–176]. Вважають, що на кривих нагріву сполука  $\text{Fe}_3\text{B}$  утворює ендотермічний пік при  $944 \pm 1^\circ\text{C}$  ( $1237\text{ K}$ ), який не можна пояснити нічим іншим крім переходу ОЦТ- $\text{Fe}_3\text{B} \leftrightarrow$  ТП- $\text{Fe}_3\text{B}$  (від об'ємноцентрованої тетрагональної структури типу  $\text{Ni}_3\text{P}$  до тетрагональної примітивної алотропної модифікації структурного типу  $\text{Ti}_3\text{P}$ ). Слід зауважити, що розклад метастабільного бориду  $\text{Fe}_3\text{B}$  шляхом утворення стабільного гемібориду  $\text{Fe}_2\text{B}$

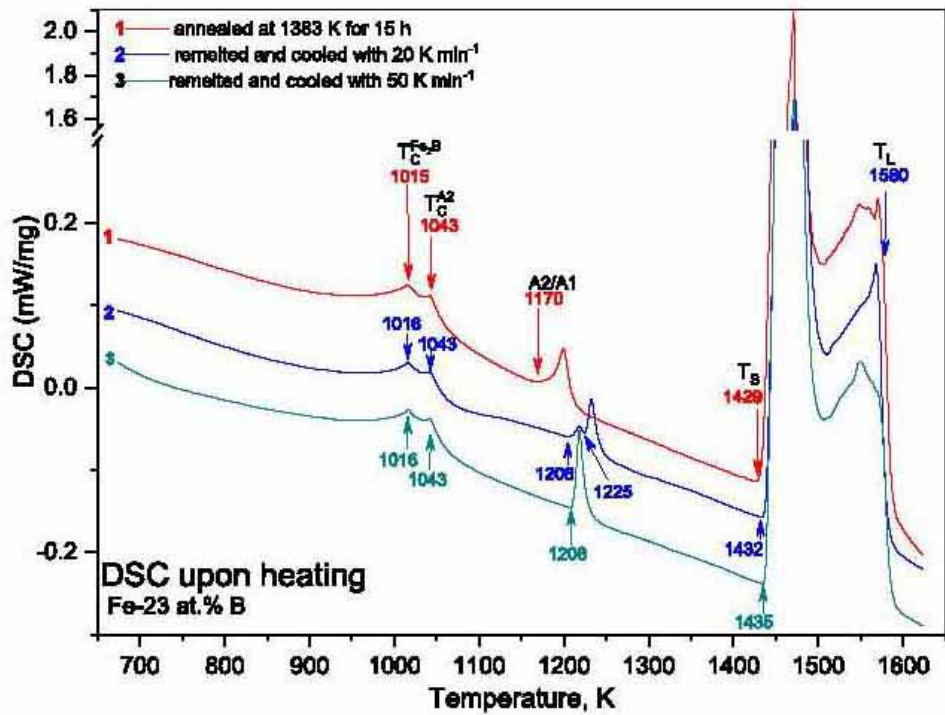


a)

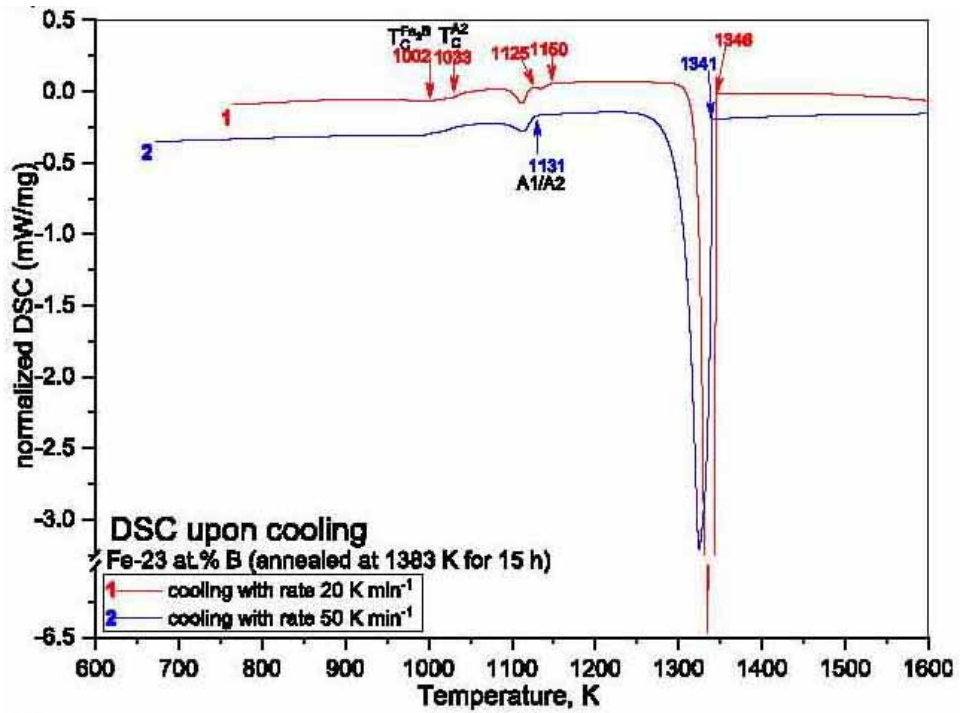


б)

Рисунок 4.4 — Криві ДСК при циклічному нагріві (а) та охолодженні (б) зразків сплаву Fe<sub>88</sub>B<sub>12</sub>.



a)



b)

Рисунок 4.5 — Криві ДСК при циклічному нагріві (a) і охолодженні (b) зразків сплаву Fe<sub>72</sub>B<sub>23</sub>.

за таких умов реалізуватися не може, оскільки при температурі 948 °С (1221 К) ця реакція є настільки млявою, що ознаки її проходження було зафіксовано Янгом та ін. [171, 177, 178] тільки після 5 год відпалу.

Фаза ОЦТ-Fe<sub>3</sub>V насправді утворюється при більшому переохолодженні (тобто при нижчих температурах) порівняно з ТП-модифікацією. В роботах Хана та ін. [85, 86] замість розгляду концепції кристалізації переохолодженого розплаву, автори, вочевидь, дотримувалися помилкового переконання, що ОЦТ- і ТП- модифікації триферумбориду є стабільними високотемпературними фазами і більш високотемпературна ОЦТ-Fe<sub>3</sub>V потребує різкішого охолодження, ніж порівняно низькотемпературна ТП-Fe<sub>3</sub>V. Наслідком цієї хибної концепції і стала версія діаграми стану системи Fe–V (див. рис. 1.5, б) із двома високотемпературними модифікаціями Fe<sub>3</sub>V в [37, 86, 92, 93].

Хоча для сплаву Fe<sub>77</sub>V<sub>23</sub> температура переохолодження 90 °С при кристалізації евтектики є дещо більшою, ніж для сплаву Fe<sub>88</sub>V<sub>12</sub> — 78 °С, на кривих ДСК-нагріву ми спостерігаємо переважно пік λ-типу при температурі 742 ± 1 °С (1015 К), характерний за даними робіт [174] та [179–181] для геміборидної фази Fe<sub>2</sub>V. Аналогічно, рентгенівський фазовий аналіз литих сплавів Fe<sub>88</sub>V<sub>12</sub> і Fe<sub>77</sub>V<sub>23</sub>, також як і відпалених зразків (див. мікроструктури на рис. 4.6), використаних для перших ДСК-нагрівів, показав наявність тільки стабільних фаз у структурних складових, тобто (α-Fe) та Fe<sub>2</sub>V.

В той же час аналіз мікроструктур методом EBSD, проведений на литих зразках в стані після проведення ДСК, показав наявність метастабільної евтектики (α-Fe) + ОЦТ-Fe<sub>3</sub>V замість стабільної (α-Fe) + Fe<sub>2</sub>V (рис. 4.6, а, б). Повністю евтектична структура сплаву Fe<sub>77</sub>V<sub>23</sub> після ДСК (рис. 4.6, г) складається із стабільних фазових складових (α-Fe) і Fe<sub>2</sub>V з малими включеннями боридів ОЦТ-Fe<sub>3</sub>V і ромбічного *o*-Fe<sub>3</sub>V, вміст кожного з яких за даними методу EBSD (рис. 4.7, б, г) не перевищує 0,5 % від площі шліфа. Враховуючи

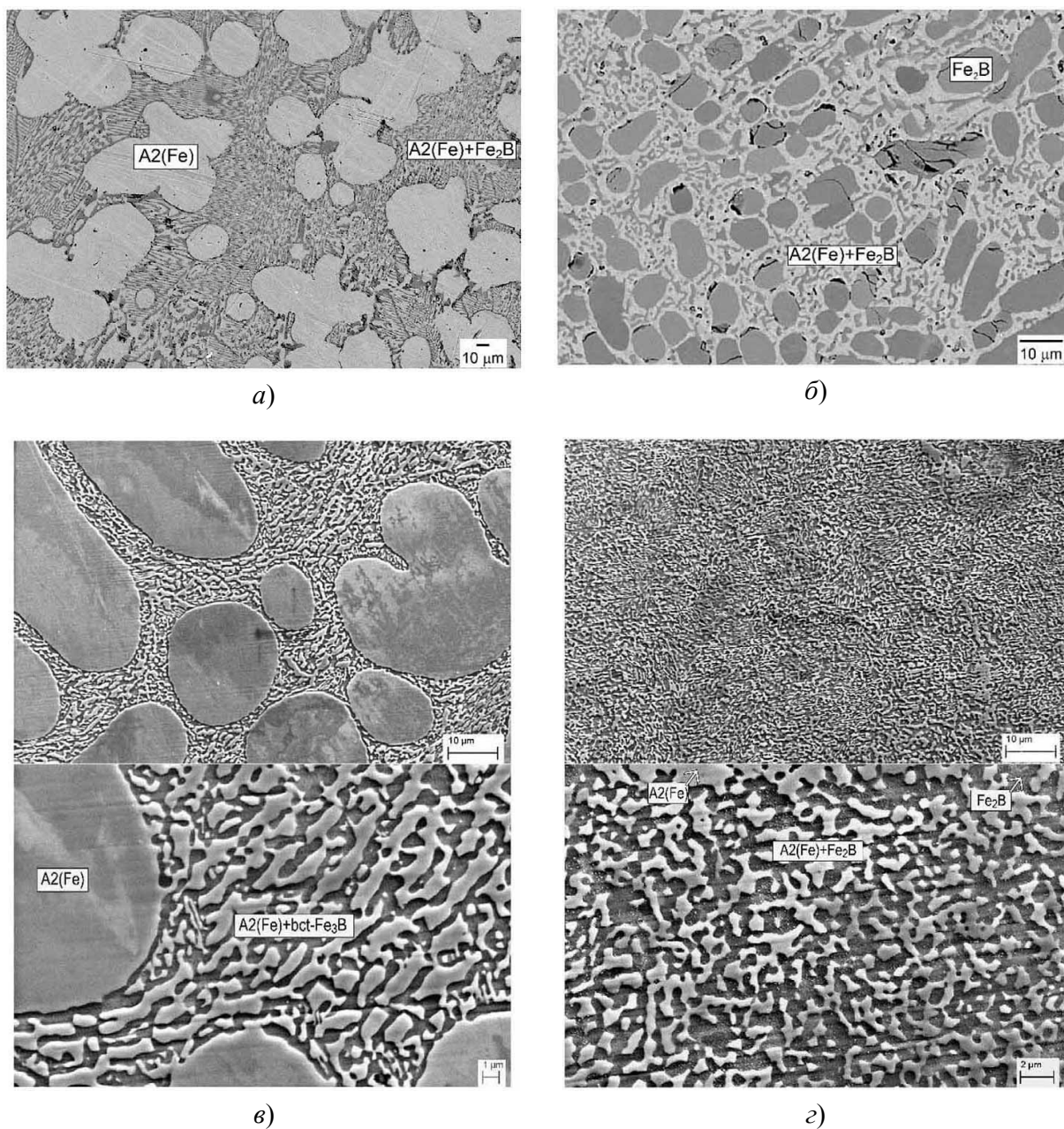


Рисунок 4.6 — Мікроструктура зразків сплавів  $\text{Fe}_{88}\text{B}_{12}$  (а, в) і  $\text{Fe}_{77}\text{B}_{23}$  (б, г) в литому стані після ДТА зі швидкістю 35 та 20 °C/хв (а, б) та переплавлених і охолоджених зі швидкістю 50 °C/хв в установці ДСК. Відповідні криві ДСК наведено на рис. 4.4, б та 4.5, б під міткою 2. За даними РФА та СЕМ/EDS у випадках (а) та (б) первинні фази (великі дендрити / округлі частинки) є відповідно структурними складовими (складаються з фаз чи е фазами) ( $\alpha\delta\text{-Fe}$ ) та  $\text{Fe}_2\text{B}$ , які оточені евтектикою ( $\alpha\delta\text{-Fe}$ ) +  $\text{Fe}_2\text{B}$ .



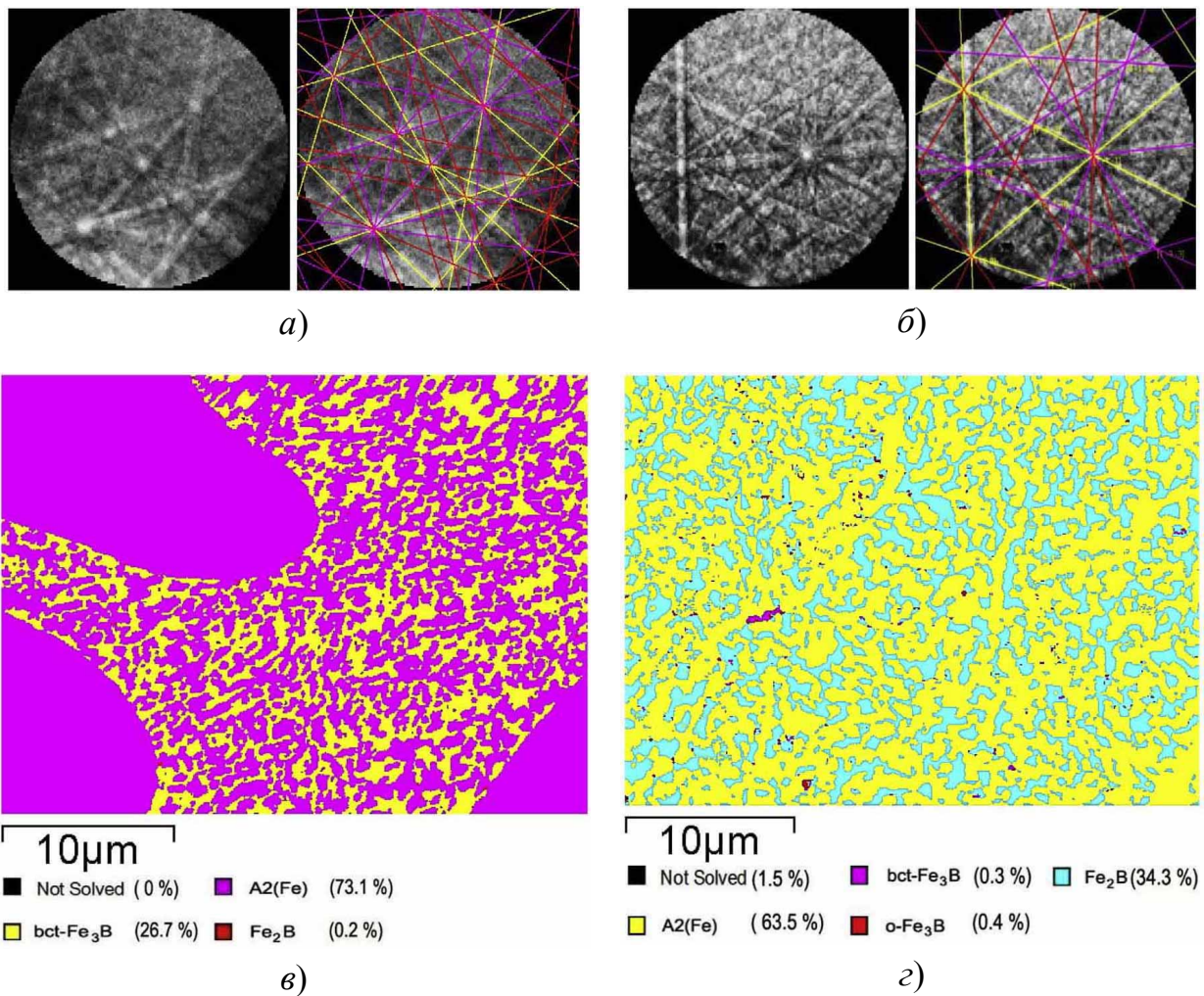


Рисунок 4.7 — Дифрактограми Кікучі фаз ОЦТ-Fe<sub>3</sub>V (а) та Fe<sub>2</sub>V (б) і орієнтаційні EBSD-карти розподілу фаз у зразках сплавів Fe<sub>78</sub>V<sub>12</sub> (в) та Fe<sub>77</sub>V<sub>23</sub> (г) після їх розплавлення і охолодження в установці ДСК зі швидкістю 50 °C/хв.

всі викладені факти, слід зробити висновок, що енергія зародження метастабільного бориду ОЦТ-Fe<sub>3</sub>B в двокомпонентній системі Fe–B сильно залежить від складу сплаву і в певних складах ця фаза може утворитися за швидкостей охолодження, типових для процесів лиття. Отже, співвідношення між температурою переохолодження і структурою сплавів системи Fe–B, тобто їх структурними складовими, ускладнені більше, ніж повідомили Янг та ін. [178].

#### 4.2 Розроблення термодинамічного опису системи Fe–B

При удосконаленні термодинамічного опису подвійної системи Fe–B більш підходящою для твердих розчинів на основі заліза виявилася модель впровадження, а для рідкої фази — модель заміщення. Відповідні параметри моделей із опису Ромпаєя та ін. [94] були в нашій роботі повторно оптимізовані на основі опублікованих в літературі термодинамічних властивостей і даних для фазових рівноваг. Також були використані значення температур фазових перетворень, визначені експериментально з високою точністю в ході нашого дослідження.

На рис. 4.8 наведено порівняння визначених експериментально термодинамічних властивостей з тими, що були розраховані із використанням нашого опису та опису з роботи [94]. Як видно з рис. 4.8, а, експериментальні дані по ентальпії утворення сплавів в твердому стані [182–185], особливо калориметричні результати Єсіна та ін. [186] при температурі 1677 °C (1950 K), відтворюються нашим описом практично ідеально. Парціальні ентальпії змішування були виміряні у роботах Вітусевича та ін. [187–189] в кількох незалежних експериментах калориметрією скидання при температурі 1627 ± 10 °C (1900 K), яка майже співпадає з температурою конгруентного плавлення монобориду β-FeB. Завдяки цьому в діапазоні складів від 40 до 60 % (ат.) бору інтегральні ентальпії змішування вказують на наявність плато внас

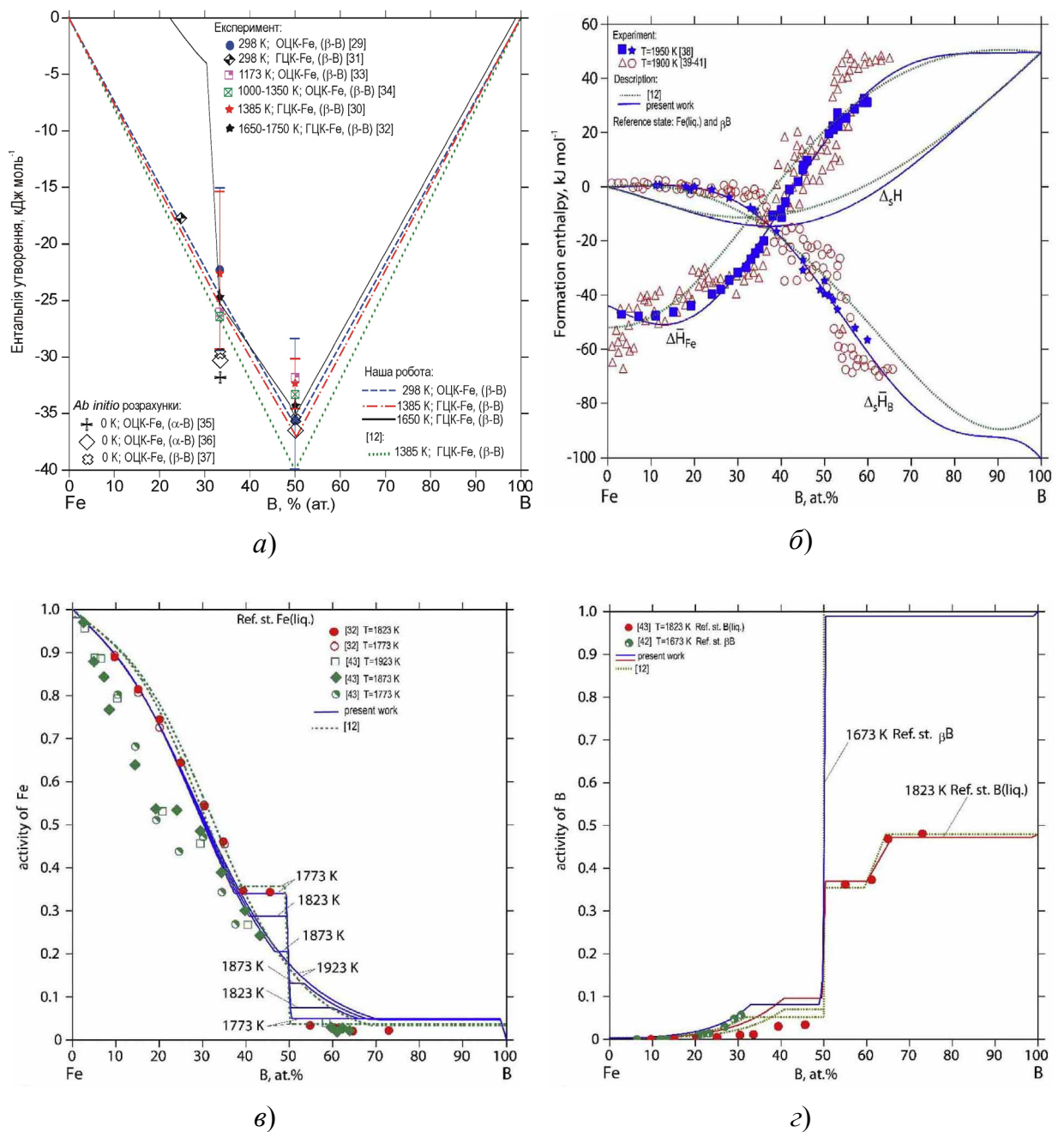


Рисунок 4.8 — Порівняння експериментальних даних і розрахованих з первинних принципів термодинамічних властивостей сплавів системи Fe–B за попереднім термодинамічним описом [94] та за розробленим нами:

- а) — ентальпія утворення твердих сплавів; б) — парціальна та інтегральна ентальпії утворення рідких сплавів з розплаву заліза та твердого бору;
- в) — активність заліза при різних температурах;
- г) — те саме для бору.

лідок складної взаємодії рідкої ванни при  $1627^{\circ}\text{C}$  зі скинутим холодним зразком, який мав початкову температуру  $25^{\circ}\text{C}$  ( $298\text{ K}$ ). Тим не менш, обидва значення парціальної ентальпії змішування узгоджуються із парціальними ентальпіями, отриманими в роботі Єсіна та ін. [186], і також добре відтворюються нашим описом. Пізніші калориметричні дослідження [187–189], проведені Вітусевичем та ін., також свідчать, що температура конгруентного плавлення монобориду  $\beta\text{-FeB}$ , безперечно, є нижчою від  $1627^{\circ}\text{C}$ , бо в іншому випадку калориметрія розчинення скинутих зразків при наближенні до еквіатомного складу в системі  $\text{Fe-B}$  стала би нездійсненою, оскільки тоді рідка ванна повністю б затверділа. Що стосується інших парціальних властивостей, то попередній і теперішній описи практично однаково добре відтворюють наявні дані про активність бору і заліза (рис. 4.8, а, г).

### 4.3 Уточнена діаграма стану системи $\text{Fe-B}$

На рис. 4.9. показано стабільну діаграму стану подвійної обмежуючої системи  $\text{Fe-B}$ , оптимізовану в нашій роботі за методами CALPHAD, у порівнянні з опублікованою за даними Ромпаєя та ін. [94]. Нанесено також наші дані ДСК. Порівняно з попередніми версіями, наявними в літературі, особливостями побудованої нами діаграми стану, стали такі речі як включення розчинності заліза у ромбоєдричній фазі на основі бору ( $\beta\text{-B}$ ), певної області гомогенності монобориду  $\text{FeB}$  згідно із даними довідника Кубашевської [92], а також наявність двох аллотропних модифікацій цієї сполуки.

З аналізу отриманої діаграми стану системи  $\text{Fe-B}$  (рис. 4.9) слідує, що виконане в нашому дослідженні моделювання адекватно відтворює температури фазових перетворень 1-го, і особливо 2-го роду (в даному випадку це температури феромагнітно-парамагнітних перетворень). Фазові перетворення 2-го роду варто розглядати [190] і записувати у схемі реакцій за Шайлем [191] разом із перетвореннями 1-го роду (табл. 4.1). Інваріантні рівноваги із магнітним впоряд

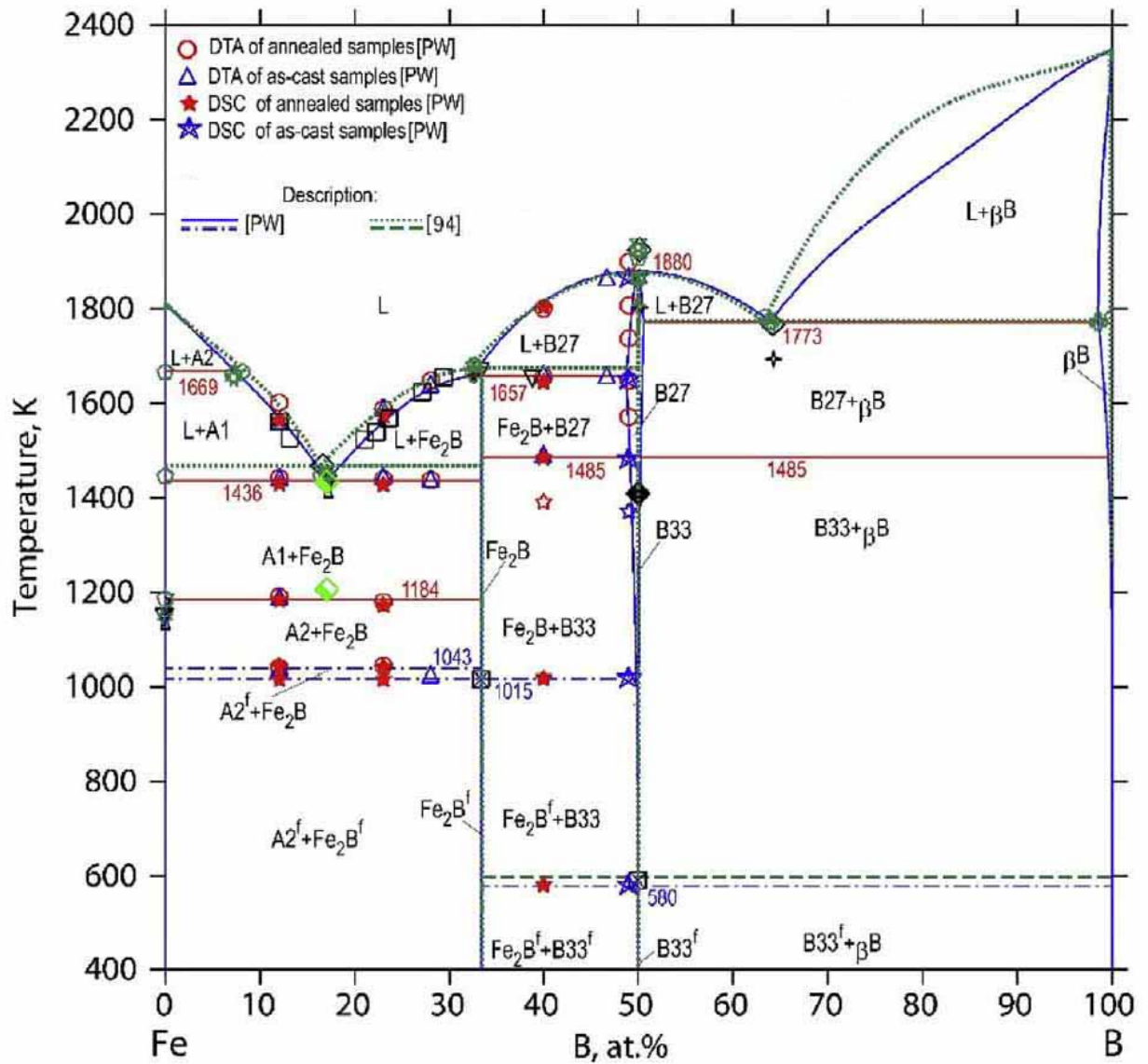


Рисунок 4.9 — Стабільна діаграма стану подвійної обмежуючої системи Fe-B, розрахована нами за розробленим у даній роботі термодинамічним описом, у порівнянні із термодинамічним розрахунком Ромпаєя та ін. [94].

Таблиця 4.1 — Порівняння розрахованих інваріантних рівноваг 1-го і 2-го роду в системі Fe–В з експериментально знайденими та оціненими значеннями

Рівновага $A \leftrightarrow (+B) + \leftrightarrow (C)$	Тип	Склад фаз, % (ат.)			Температура, К	Джерело
		Фаза А	Фаза В	Фаза С		
$L \leftrightarrow \beta\text{-FeB}$	Конгруентна	—	—	—	1930	[192]
		—	—	—	1863	[92]
		—	—	—	1923	[29]
		—	—	—	1813	[193]
		—	—	—	1923	[91]
		—	—	—	1863	[194]
		50,0	50,0	—	1923	[195]
		—	—	—	< 1900	[187–189]
		50,0	50,0	—	1906	[95]
		50,0	50,0	—	1876	[94]
50,0	50,0	—	1880	[PWC]		
$L \leftrightarrow \beta\text{-FeB} + (\beta\text{-В})$	Евтектична	—	—	—	1770	[192]
		64	—	> 98,5	1770	[92]
		64	—	> 98,5	1773	[29]
		—	—	—	1701	[193]
		64	—	—	1773	[91]
		63,2	—	—	1766	[98]
		63,5	—	—	1753	[195]
		63,3	50,0	100	1782	[95]
		63,2	50,0	100	1773	[94]
		62,5	50,0	100	1772	[100]
64,0	50,6	98,5	1773	[PWC]		

Примітки: PWE — ця робота, експеримент; PWC — ця робота, розрахунок.

Таблиця 4.1 (продовження) — Примітки: PWE — ця робота, експеримент; PWC — ця робота, розрахунок.

Рівновага $A \leftrightarrow (+B) + \leftrightarrow (C)$	Тип	Склад фаз, % (ат.)			Температура, К	Джерело
		Фаза А	Фаза В	Фаза С		
$L + \beta\text{-Fe}_2\text{B} \leftrightarrow \text{Fe}_2\text{B}$	Перитектична	—	—	—	1680	[192]
		32,5	—	—	1770	[92]
		32,5	—	—	1662	[29, 193]
		33,3	—	—	1683	[91]
		33,7	—	—	1658	[98]
		32,1	—	—	1663	[195]
		32,6	50,0	33,3	1681	[95]
		31,8	50,0	33,3	1672	[94]
		33,3	50,0	33,33	1656	[100]
		—	—	—	$1653 \pm 4$	[PWE]
		32,3	48,8	33,3	1657	[PWC]
$(\delta\text{-Fe}) \leftrightarrow L + (\gamma\text{-Fe})$	Метатектична	0,0123	8,1	0,0106	1667	[95]
		—	6,8	—	1667	[195]
		0,0114	—	—	1666	[98]
$L + (\delta\text{-Fe}) \leftrightarrow (\gamma\text{-Fe})$	Перитектична	7,2	—	—	1654	[92]
		7,2	—	—	1662	[29]
		—	—	—	1654	[193]
		8,4	0,0045	0,01	1669	[94]
		7,3	0,0045	0,01	1669	[PWC]
$L \leftrightarrow \text{Fe}_2\text{B}$	Конгруентна	33,3	—	—	1658	[98]

Таблиця 4.1 (продовження) — Примітки: PWE — ця робота, експеримент; PWC — ця робота, розрахунок.

Рівновага $A \leftrightarrow (+B) + \leftrightarrow (C)$	Тип	Склад фаз, % (ат.)			Температура, К	Джерело
		Фаза А	Фаза В	Фаза С		
$\beta\text{-FeB} \leftrightarrow \alpha\text{-FeB}, \text{Fe}_2\text{B}, \beta\text{-FeB}$	Двічі дегенеративна	—	—	—	~ 1408	[37]
		—	—	—	1323–1773	[90]
		—	—	—	$1484 \pm 3$	[PWE]
		49,1/50,3	33,3	99,6	1485	[PWC]
$L \leftrightarrow (\gamma\text{-Fe}) + \text{Fe}_2\text{B}$	Евтектична	—	—	—	1450	[91]
		17	—	—	1450	[92]
		17	—	—	1447	[29, 193]
		—	—	—	1473	[91]
		17,0	—	—	1437	[184]
		15,5	—	—	1448	[195]
		—	—	—	$1436 \pm 5$	[PWE]
		16,4	0,0187	33,3	1446	[95]
		16,4	0,021	33,3	1468	[94]
		16,5	—	—	1445	[98]
		17,6	—	33,3	1439	[100]
17,0	0,022	33,3	1436	[PWC]		
$(\gamma\text{-Fe}) \leftrightarrow (\alpha\text{-Fe}) + \text{Fe}_2\text{B}$	Евтектоїдна	—	—	—	1186	[92]
		—	—	—	1184	[29]
		—	—	—	1188	[193]
		0,0060	0,0043	—	1183	[196]
		—	—	—	$1182 \pm 6$	[PWE]
		0,0058	0,0045	33,3	1185	[95]
		0,0060	0,0043	33,3	1185	[94]
		0,0059	—	—	1185	[98]
0,0076	0,0055	33,3	1184	[PWC]		



Таблиця 4.1 (продовження)

Рівновага $A \leftrightarrow (+B) + \leftrightarrow (C)$	Тип	Склад фаз, % (ат.)			Температура, К	Джерело
		Фаза А	Фаза В	Фаза С		
$(\alpha\text{-Fe}) \leftrightarrow (\alpha\text{-Fe})^f, \text{Fe}_2\text{B}$	Двічі дегенеративна (ферромагнітне впорядкування в $(\alpha\text{-Fe})$ )	—	—	—	$1044 \pm 2$	[197]
		—	—	—	1043	[198]
		—	—	—	1043	[94]
		—	—	—	1042	[92]
		—	—	—	$1043 \pm 1$	[PWE]
		0,0001	0,0001	33,33	1043	[PWC]
$\text{Fe}_2\text{B} \leftrightarrow \text{Fe}_2\text{B}^f, (\alpha\text{-Fe})^f, \alpha\text{-Fe}_2\text{B}$	Двічі дегенеративна (ферромагнітне впорядкування у $\text{Fe}_2\text{B}$ )	—	—	—	$1015 \pm 5$	[179, 180]
		—	—	—	$1015 \pm 1,5$	[181]
		—	—	—	1015	[174, 181]
		—	—	—	1018	[94]
		—	—	—	$1015 \pm 1$	[PWE]
33,3/33,3	$7 \cdot 10^{-5}$	49,8	1015	[PWC]		
$\alpha\text{-FeB} \leftrightarrow \alpha\text{-FeB}^f, \text{Fe}_2\text{B}^f, (\beta\text{-B})$	Двічі дегенеративна (ферромагнітне впорядкування в $\alpha\text{-FeB}$ )	—	—	—	$597,5 \pm 0,1$	[199]
		—	—	—	$593 \pm 5$	[179, 180]
		—	—	—	594	[200]
		—	—	—	590	[201]
		—	—	—	580	[202]
		—	—	—	578	[204]
		—	—	—	575–578	[204], ДСК
		—	—	—	600	[94]
		—	—	—	$580 \pm 1$	[PWE]
50,0/50,0	33,3	100	580	[PWC]		

Примітки: PWE — ця робота, експеримент; PWC — ця робота, розрахунок.

куванням мають дегенеративну або двічі дегенеративну природу через вузьку область гомогенності боридів заліза. Відносно побудованого нами термодинамічного опису системи Fe–В слід також відмітити, що:

— по-перше, уточнено температури евтектичних і перитектичних реакцій за участю гемібориду  $\text{Fe}_2\text{B}$  виявляються суттєво нижчими порівняно з отриманими за описом Ромпаєя та ін. [94] і добре узгоджуються із новітніми експериментальними результатами, зокрема з даними Полетті та Баттезаті [100];

— по-друге, в межах області первинної кристалізації ромбоєдричної фази ( $\beta\text{-B}$ ) на основі бору лінія ліквідуса проходить майже лінійно і має суттєве відхилення (рис. 4.9) від ліквідуса, розрахованого за попереднім описом [94]. Це відбулося переважно внаслідок значно кращого врахування нами внеску парціальної ентальпії бору до енергії Гібса рідкої фази в цій області складів (рис. 4.8, б).

#### **4.4 Метастабільна діаграма стану системи Fe–В**

В результаті нашої роботи було також уточнено і метастабільну діаграму стану, базуючись на експериментальних даних і результатах термодинамічного моделювання, представлених в роботах Палумбо, Баттезаті та ін. [99, 184, 203], а також на наших результатах ДСК при циклічному нагріві / охолодженні та дослідженні структури зразків методами РФА та СЕМ / EBSD після проведення ДСК (рис. 4.4–4.7). Метастабільну діаграму стану системи Fe–В, розраховану з використанням створеного нами термодинамічного опису, показано на рис. 4.10. Її було отримано шляхом усунення геміборидної фази  $\text{Fe}_2\text{B}$  при термодинамічному моделюванні. Метастабільні інваріантні реакції перераховано в табл. 4.2. Інформацію щодо магнітних моментів і температури Кюрі метастабільних боридів ТП- $\text{Fe}_3\text{B}$  і ОЦТ- $\text{Fe}_3\text{B}$  запозичено нами з експериментальних робіт Менушенкова, Фручарта та ін. [205, 206] і результатів першопринципного розрахунку за методом лінійних Маффін-Тін орбіталей (LMTO),

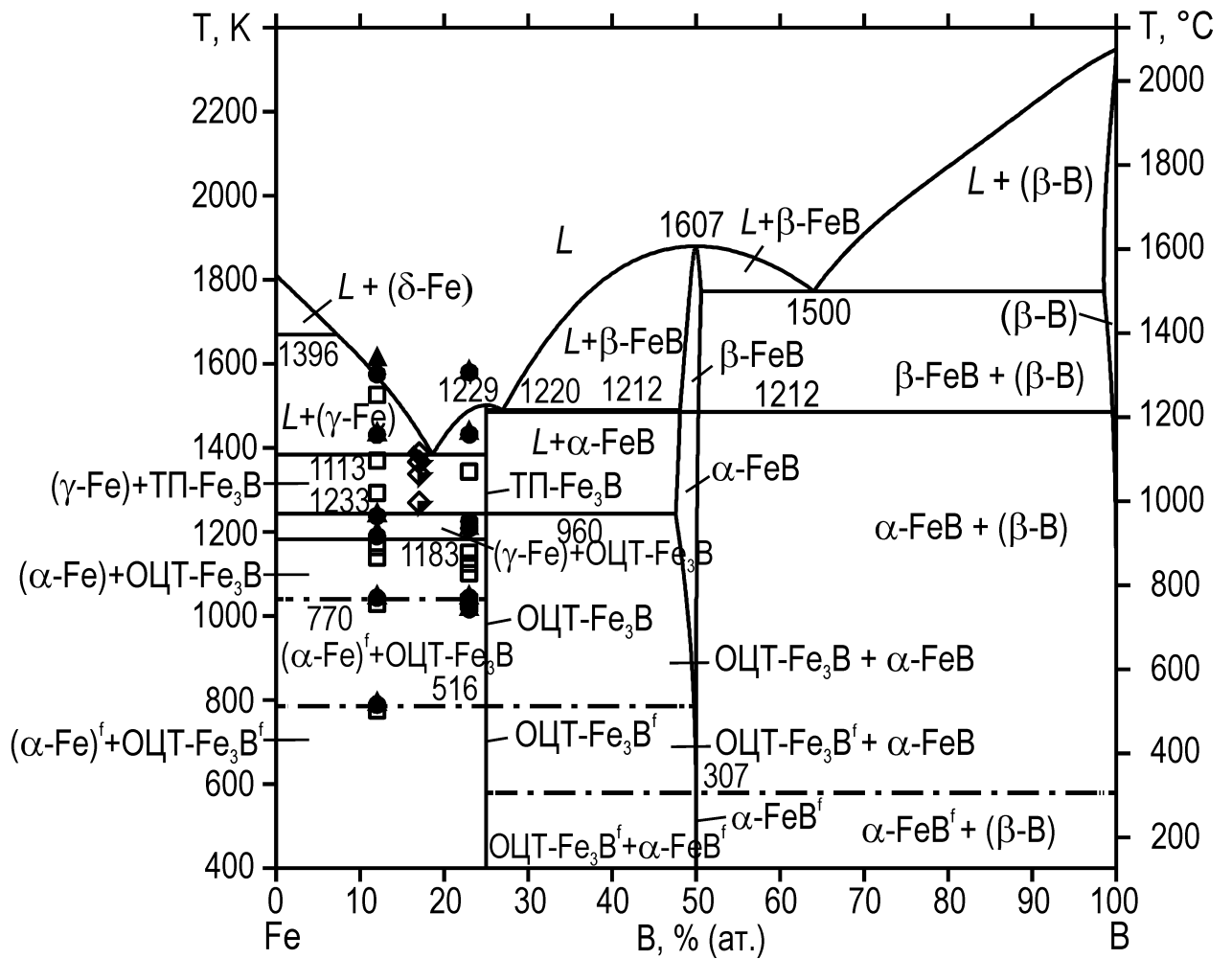


Рисунок 4.10 — Метастабільна діаграма стану подвійної системи Fe-B, розрахована за розробленою нами термодинамічною моделлю шляхом усунення фази Fe<sub>2</sub>B.

Таблиця 4.2 — Метастабільні інваріантні рівноваги 1-го і 2-го роду в системі Fe–B

Рівновага $A \leftrightarrow (+B) + \leftrightarrow (C)$	Тип	Склад фаз, % (ат.)			Темпе- ратура, К	Джерело
		Фаза А	Фаза В	Фаза С		
$L \leftrightarrow \text{ТП-Fe}_3\text{B}$	Конгруентна	25,0	25,0	—	1426	[99, 100, 203]
		25,0	25,0	—	1492	[PWC]
$L + \beta\text{-FeB} \leftrightarrow \text{ТП-Fe}_3\text{B}$	Перитектична	—	50,0	25,0	1433	[184]
		24,5	50,0	25,0	1428	[207]
$L \leftrightarrow \text{ТП-Fe}_3\text{B} + \text{Fe}_2\text{B}$	Евтектична	26,8	25,0	50,0	1419	[99, 203]
		—	25,0	50,0	1420	[100]
		26,7	25,0	48,0	1493	[PWC]
$L \leftrightarrow (\gamma\text{-Fe}) + \text{ТП-Fe}_3\text{B}$	Евтектична	18	—	25	1387	[184]
		18,6	—	25	1386	[99, 203]
		18,8	—	25,0	1393	[100]
		17,9	—	25,0	1388	[207]
		—	—	—	$\geq 1370$	[PWE]
		18,6	0,024	25,0	1386	[PWC]

Примітки: PWE — ця робота, експеримент; PWC — ця робота, розрахунок.

Таблиця 4.2 (продовження) — Метастабільні інваріантні рівноваги 1-го і 2-го роду в системі Fe–В

Рівновага $A \leftrightarrow (+B) + \leftrightarrow (C)$	Тип	Склад фаз, % (ат.)			Температура, К	Джерело
		Фаза А	Фаза В	Фаза С		
ТП-Fe <sub>3</sub> B ↔ ОЦТ-Fe <sub>3</sub> B, (γ-Fe), α-FeB	Дегенеративна	—	—	—	1234 ± 2	[PWE]
		25/25	0,021	47,6	1233	[PWC]
(γ-Fe) ↔ (α-Fe) + ОЦТ-Fe <sub>3</sub> B	Евтектоїдна	—	—	—	1192	[PWE]
		0,016	0,0011	25,0	1183	[PWC]
(α-Fe) ↔ (α-Fe) <sup>f</sup> , ОЦТ-Fe <sub>3</sub> B	Дегенеративна	—	—	—	1043	[PWE]
		0,0002	0,0002	25,0	1043	[PWC]
ОЦТ-Fe <sub>3</sub> B ↔ ОЦТ-Fe <sub>3</sub> B <sup>f</sup> , (α-Fe) <sup>f</sup> , α-FeB	Двічі дегенеративна	—	—	—	897	[176, 206]
		—	—	—	~ 800	[174]
		—	—	—	786 ± 3	[175]
		—	—	—	793	[205]
		—	—	—	789 ± 1	[PWE]
		25,0/25,0	2 · 10 <sup>-5</sup>	49,5	1043	[PWC]

Примітки: PWE — ця робота, експеримент; PWC — ця робота, розрахунок.

виконаного Конгом і Лі [176]. Оскільки метастабільні фазові перетворення знаходяться поза основною увагою наших досліджень, ми вимушені залишити деякі деталі нез'ясованими. Зважаючи на природу цих інваріантних рівноваг, отриманий нами результат знаходиться в доброму узгодженні з отриманим у роботі Полетті та ін. [100].

#### **Висновки до розділу 4**

Результати, викладені у цьому розділі, опубліковано в статті [208], яка наведена в списку опублікованих праць за темою дисертації (Додаток А.)

Ключові експериментальні дослідження, аналіз літературних даних і термодинамічне моделювання фазових рівноваг у подвійній обмежуючій системі Fe–В привели до наступних висновків:

1. Дослідження сплаву  $\text{Fe}_{77}\text{V}_{23}$  показали, що його відпал при  $1190^\circ\text{C}$  відбувався в твердо-рідкому стані, а мікроструктура і криві ДТА свідчать про відсутність фазових перетворень за участю триферумбориду  $\text{Fe}_3\text{V}$ . Це дає можливість зробити вибір між альтернативними версіями діаграми стану системи F–В на користь тієї, у якій борид  $\text{Fe}_3\text{V}$  відсутній.

2. Методом високочутливої ДСК визначено, що температура поліморфного перетворення в монобориді заліза  $\alpha\text{-FeV} \leftrightarrow \beta\text{-FeV}$  становить  $1212^\circ\text{C}$ . Також визначено температуру переходу окремих фаз із феромагнітного у парамагнітний стан, яка для насиченої бором фази А2 на основі ОЦК-заліза ( $\alpha\text{-Fe}$ ) становить  $770^\circ\text{C}$ , для гемібориду  $\text{Fe}_2\text{V}$  —  $742^\circ\text{C}$ , для монобориду  $\alpha\text{-FeV}$  —  $307^\circ\text{C}$ , а для метастабільних фаз ТП- $\text{Fe}_3\text{V}$  і ОЦТ- $\text{Fe}_3\text{V}$  —  $916$  та  $450^\circ\text{C}$  відповідно.

3. На основі наших експериментальних даних та відомостей з літературних джерел проведено оптимізацію термодинамічних параметрів і

створено термодинамічний опис двокомпонентної системи Fe–V, який враховує наявність низько- і високотемпературної модифікацій монобориду заліза і включає феромагнітні перетворення як фазові переходи 2-го роду.

4. Шляхом усунення гемібориду  $Fe_2V$  з термодинамічного опису для подвійної системи Fe–V при термодинамічному моделюванні побудовано метастабільну діаграму стану, яка містить триферумборид  $Fe_3V$  і евтектику  $(\gamma\text{-Fe}) + Fe_3V$ .

5. Експериментально показано, що утворення структурних модифікацій метастабільного бориду  $Fe_3V$  і евтектик з ним у двокомпонентній системі Fe–V залежить не тільки від величини переохолодження при кристалізації, а й від складу розплаву.

## РОЗДІЛ 5

### ДОСЛІДЖЕННЯ СПЛАВІВ І ПОБУДОВА ДІАГРАМИ СТАНУ СИСТЕМИ Mo–Fe–B

Для дослідження системи Mo–Fe–B було приготовлено сплави по ізоконцентрах 7, 12, 18, 24, 30, і 40 % (ат.) бору та сплави, що за складом відповідають тернарним сполукам  $\text{Mo}_2\text{FeB}_2$  ( $\tau_1$ ) і  $\text{Mo}_2\text{Fe}_{13}\text{B}_5$  ( $\tau_2$ ), відомим з літератури, а також п'ять опорних сплавів подвійної обмежуючої системи Mo–Fe. Сплави шихтували з виплавлених в тих самих умовах феромолібденової —  $\text{Fe}_{62,6}\text{Mo}_{37,4}$ ; фероборидної —  $\text{Fe}_{54,1}\text{B}_{45,9}$  та молібденоборидних —  $\text{Mo}_{74,6}\text{B}_{25,4}$  і  $\text{Mo}_{49,8}\text{B}_{50,2}$  лігатур, склад яких наведено в % (ат.), і переплавлених чистих заліза або молібдену.

В результаті дослідження зразків сплавів, литих та після відпалів при субсолідусних температурах, визначено температури початку їх плавлення (табл. 5.1) і побудовано проекцію поверхні солідуса (рис. 5.1) трикомпонентної системи Mo–Fe–B при вмісті бору від 0 до ~ 50 % (ат.). Координати вершин кінцевих трикутників на поверхні солідуса наведено в табл. 5.2. За результатами дослідження структури литих і відпалених сплавів та аналізу їх температур плавлення побудовано проекцію поверхні ліквідуса системи Mo–Fe–B (рис. 5.2) в області із вмістом бору до ~ 50 % (ат.). Шляхом суперпозиції отриманих експериментально поверхонь солідуса та ліквідуса побудовано діаграму плавкості (рис. 5.3) цієї системи у дослідженій області складів.



Таблиця 5.1 — Температури початку плавлення сплавів системи Мо–Fe–В.

Сплав			Температура початку плавлення		
№	склад	термообробка	відпалений	литий стан	
			за ДТА	пірометрична	за ДТА
1	Mo <sub>10</sub> Fe <sub>65</sub> B <sub>25</sub>	1070 °C, 5 год	1138	—	1130
2	Mo <sub>40</sub> Fe <sub>20</sub> B <sub>40</sub>	1880 °C 1 год	—	1935	—
3	Mo <sub>3</sub> Fe <sub>85</sub> B <sub>12</sub>	1070 °C 5 год	1146	—	1115
4	Mo <sub>6</sub> Fe <sub>82</sub> B <sub>12</sub>	1070 °C 5 год	1146	—	1105
5	Mo <sub>9</sub> Fe <sub>79</sub> B <sub>12</sub>	1070 °C 5 год	1145	—	1105
6	Mo <sub>12</sub> Fe <sub>76</sub> B <sub>12</sub>	1150 °C 5 год	1230	—	1245
7	Mo <sub>15</sub> Fe <sub>73</sub> B <sub>12</sub>	1250 °C 5 год	1284	—	1278
8	Mo <sub>18</sub> Fe <sub>70</sub> B <sub>12</sub>	1250 °C 5 год	1303	—	1302
9	Mo <sub>25</sub> Fe <sub>63</sub> B <sub>12</sub>	1250 °C 5 год	1296	—	1300
10	Mo <sub>32</sub> Fe <sub>56</sub> B <sub>12</sub>	1250 °C 5 год	1298	—	1295
11	Mo <sub>37</sub> Fe <sub>51</sub> B <sub>12</sub>	1300 °C 5 год	1301	—	1281
12	Mo <sub>41</sub> Fe <sub>47</sub> B <sub>12</sub>	1300 °C 5 год	1365	—	1370
13	Mo <sub>47</sub> Fe <sub>41</sub> B <sub>12</sub>	1400 °C 5 год	1450	—	1460
14	Mo <sub>56</sub> Fe <sub>32</sub> B <sub>12</sub>	1400 °C 5 год	1445	—	1449
15	Mo <sub>63</sub> Fe <sub>13</sub> B <sub>24</sub>	1400 °C 5 год	1542	—	1532
28	Mo <sub>26</sub> Fe <sub>67</sub> B <sub>7</sub>	1240 °C 15 год	1304	1260*	1297
29	Mo <sub>33</sub> Fe <sub>60</sub> B <sub>7</sub>	1240 °C 15 год	1299	1280	1296
30	Mo <sub>45</sub> Fe <sub>48</sub> B <sub>7</sub>	1290 °C 15 год	1335*	1335*	1340*
31	Mo <sub>80,5</sub> Fe <sub>12,5</sub> B <sub>7</sub>	1440 °C 20 год	1451	1830*	1442
32	Mo <sub>6</sub> Fe <sub>76</sub> B <sub>18</sub>	1090 °C 15 год	1146	1143	1147
33	Mo <sub>15</sub> Fe <sub>67</sub> B <sub>18</sub>	1090 °C 15 год	1145	1136	1145
34	Mo <sub>44</sub> Fe <sub>38</sub> B <sub>18</sub>	1290 °C 15 год	1352*	1346*	1345*
35	Mo <sub>17</sub> Fe <sub>59</sub> B <sub>24</sub>	1090 °C 15 год	1142	1135	1145
36	Mo <sub>35</sub> Fe <sub>41</sub> B <sub>24</sub>	1210 °C 15 год	1303	1243*	1293
37	Mo <sub>6</sub> Fe <sub>64</sub> B <sub>30</sub>	1090 °C 15 год	1160	1140	1140
38	Mo <sub>26</sub> Fe <sub>44</sub> B <sub>30</sub>	1090 °C 15 год	1153	1120*	1130
39	Mo <sub>61</sub> Fe <sub>9</sub> B <sub>30</sub>	1280 °C 25 год	1524	1747*	1525
40	Mo <sub>17</sub> Fe <sub>43</sub> B <sub>40</sub>	1290 °C 15 год	1363	1350	1393
41	Mo <sub>55</sub> Fe <sub>5</sub> B <sub>40</sub>	1880 °C 15 год	—	1940	—

Примітки: — нема даних; \* — отримані значення є завищеними або заниженими.

Таблиця 5.2 — Координати трифазних областей на поверхні солідуса системи Мо–Fe–В при вмісті бору до ~ 50 % (ат.). Позначення фаз:  
 $\tau_1$  —  $\text{Mo}_2\text{FeB}_2$ ,  $\tau_2$  —  $\text{Mo}_x\text{Fe}_{3-x}\text{B}$ ,  $\sigma$  —  $\text{MoFe}$ ,  $\mu$  —  $\text{Mo}_6\text{Fe}_7$ ,  $\text{R}$  —  $\text{Mo}_2\text{Fe}_3$ .

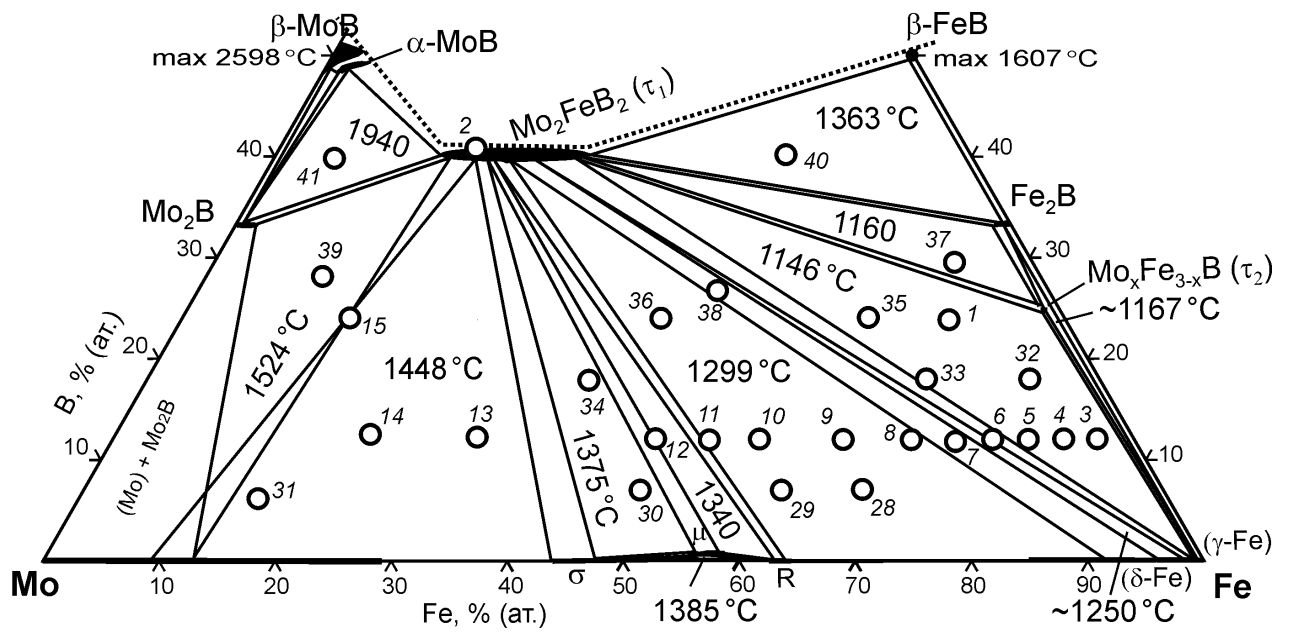
Фазова область	Температура солідуса, °С	Склад фази, % (ат.)			
		Фаза	Mo	Fe	B
$\alpha\text{-MoB} + \beta\text{-MoB} + \text{Mo}_2\text{B}$	—	$\alpha\text{-MoB}$	—	—	—
		$\beta\text{-MoB}$	—	—	—
		$\text{Mo}_2\text{B}$	—	—	—
$\alpha\text{-MoB} + \text{Mo}_2\text{B} + \tau_1$	$1940 \pm 15$	$\alpha\text{-MoB}$	$49,2 \pm 1,2$	$0,3 \pm 0,2$	$50,5 \pm 1,2$
		$\text{Mo}_2\text{B}$	$68,0 \pm 2,1$	$2,1 \pm 0,3$	$29,8 \pm 2,0$
		$\tau_1$	$46,3 \pm 1,0$	$13,7 \pm 1,0$	$40,0^*$
$(\text{Mo}) + \text{Mo}_2\text{B} + \tau_1$	$1524 \pm 15$	(Mo)	$86,6 \pm 0,6$	$13,4 \pm 0,6$	0,0
		$\text{Mo}_2\text{B}$	$68,1 \pm 3,5$	$3,1 \pm 0,6$	$28,8 \pm 3,3$
		$\tau_1$	$44,7 \pm 2,6$	$14,5 \pm 0,8$	$40,8 \pm 3,1$
$(\text{Mo}) + \sigma + \tau_1$	$1448 \pm 10$	(Mo)	$91,7 \pm 1,0$	$8,3 \pm 1,0$	0,0
		$\sigma$	$59,9 \pm 0,2$	$43,1 \pm 0,2$	0,0
		$\tau_1$	$46,7 \pm 1,0$	$17,6 \pm 0,5$	$35,7 \pm 1,3$
$\sigma + \mu + \text{R}$	$1385 \pm 10$	$\sigma$	—	—	—
		$\mu$	—	—	—
		$\text{R}$	—	—	—
$\sigma + \mu + \tau_1$	$1375 \pm 10$	$\sigma$	$54,6 \pm 0,6$	$45,4 \pm 0,6$	0,0
		$\mu$	$43,3 \pm 0,5$	$56,7 \pm 0,5$	0,0
		$\tau_1$	$44,6 \pm 1,5$	$18,7 \pm 0,3$	$36,7 \pm 1,5$
$\mu + \text{R} + \tau_1$	$1340 \pm 10$	$\mu$	—	—	—
		$\text{R}$	—	—	—
		$\tau_1$	—	—	—

Примітка: — дані відсутні; \* — вміст бору приписаний за літературними даними.

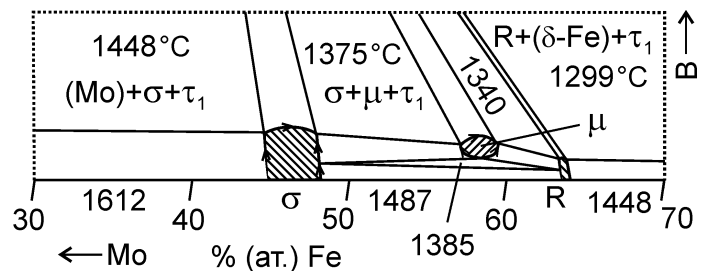
Таблиця 5.2 (продовження) — Координати трифазних областей на поверхні солідуса системи Мо–Fe–В при вмісті бору до ~ 50 % (ат.). Позначення фаз:

$\tau_1$  —  $\text{Mo}_2\text{FeB}_2$ ,  $\tau_2$  —  $\text{Mo}_x\text{Fe}_{3-x}\text{B}$ ,  $\sigma$  —  $\text{MoFe}$ ,  $\mu$  —  $\text{Mo}_6\text{Fe}_7$ ,  $\text{R}$  —  $\text{Mo}_2\text{Fe}_3$ .

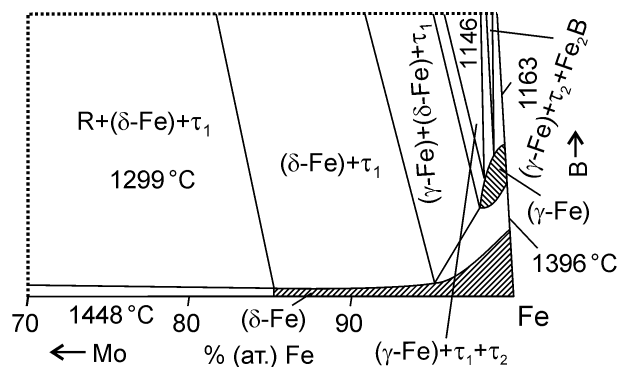
Фазова область	Температура солідуса, °C	Склад фази, % (ат.)			
		Фаза	Mo	Fe	B
$\text{R} + (\delta\text{-Fe}) + \tau_1$	$1299 \pm 5$	R	$33,1 \pm 0,4$	$66,8 \pm 0,4$	0,0
		( $\delta\text{-Fe}$ )	$7,0 \pm 0,6$	$93,3 \pm 0,6$	0,0
		$\tau_1$	$44,1 \pm 2,8$	$20,1 \pm 1,1$	$35,8 \pm 3,5$
$(\delta\text{-Fe}) + (\gamma\text{-Fe}) + \tau_1$	—	( $\delta\text{-Fe}$ )	~ 4,1	~ 95,9	0,0
		( $\gamma\text{-Fe}$ )	~ 1,3	~ 98,7	0,0
		$\tau_1$	~ 39,1	~ 22,6	~ 38,3
$(\gamma\text{-Fe}) + \tau_1 + \tau_2$	$1146 \pm 4$	( $\gamma\text{-Fe}$ )	$0,6 \pm 0,1$	$99,4 \pm 0,1$	0,0
		$\tau_2$	$1,6 \pm 0,2$	$72,2 \pm 0,8$	$26,2 \pm 0,8$
		$\tau_1$	$29,7 \pm 2,9$	$27,2 \pm 2,2$	$43,1 \pm 2,4$
$\text{Fe}_2\text{B} + \tau_1 + \tau_2$	$1160 \pm 8$	$\text{Fe}_2\text{B}$	$0,8 \pm 0,1$	$62,3 \pm 1,9$	$36,9 \pm 2,0$
		$\tau_1$	$34,3 \pm 1,2$	$27,0 \pm 2,4$	$38,7 \pm 3,2$
		$\tau_2$	$1,4 \pm 0,2$	$69,4 \pm 3,0$	$29,2 \pm 3,0$
$(\gamma\text{-Fe}) + \text{Fe}_2\text{B} + \tau_2$	~ 1167	( $\gamma\text{-Fe}$ )	—	—	—
		$\text{Fe}_2\text{B}$	—	—	—
		$\tau_2$	—	—	—
$\text{Fe}_2\text{B} + \beta\text{-FeB} + \tau_1$	$1363 \pm 10$	$\text{Fe}_2\text{B}$	$0,9 \pm 0,1$	$61,7 \pm 5,0$	$37,4 \pm 5,0$
		$\beta\text{-FeB}$	$2,8 \pm 0,5$	$43,4 \pm 1,9$	$53,8 \pm 2,1$
		$\tau_1$	$35,5 \pm 2,1$	$26,3 \pm 1,3$	$38,2 \pm 3,4$



a)



б)



в)

Рисунок 5.1 — Проекція поверхні солідуса системи Мо–Fe–В, побудована в результаті експериментального дослідження (а) і схематичне представлення фазових рівноваг на поверхні солідуса в області існування інтерметалідних фаз (б), а також ГЦК ( $\gamma$ -Fe) і ОЦК ( $\delta$ -Fe) фаз на основі заліза (в).

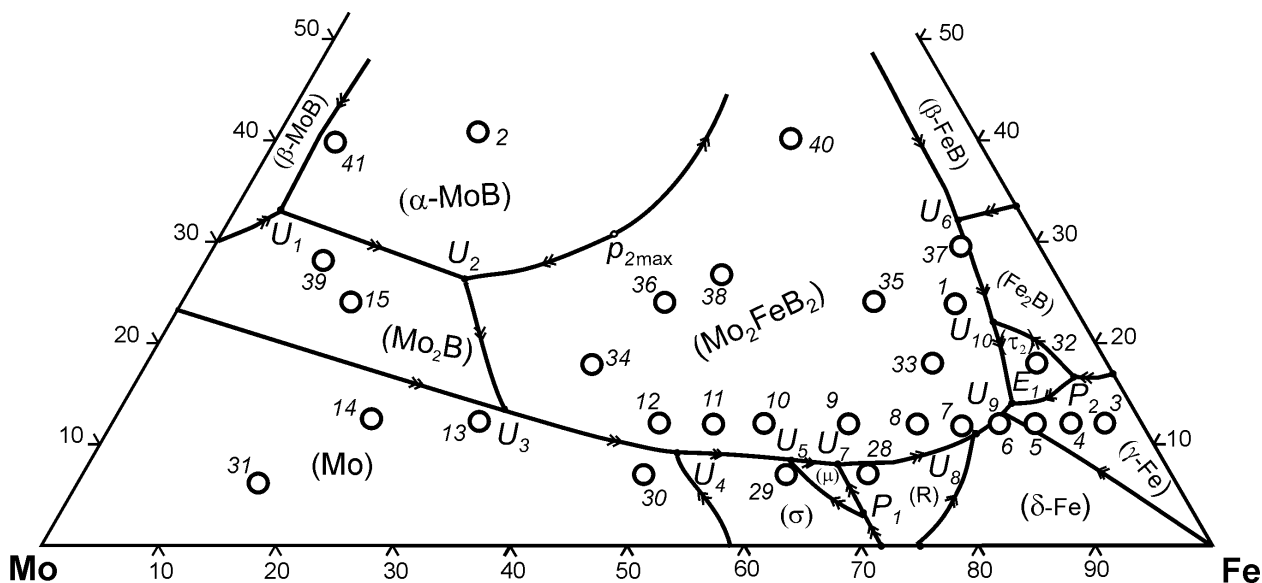


Рисунок 5.2 — Экспериментальна проєкція поверхні ліквідуса системи Мо–Fe–В.

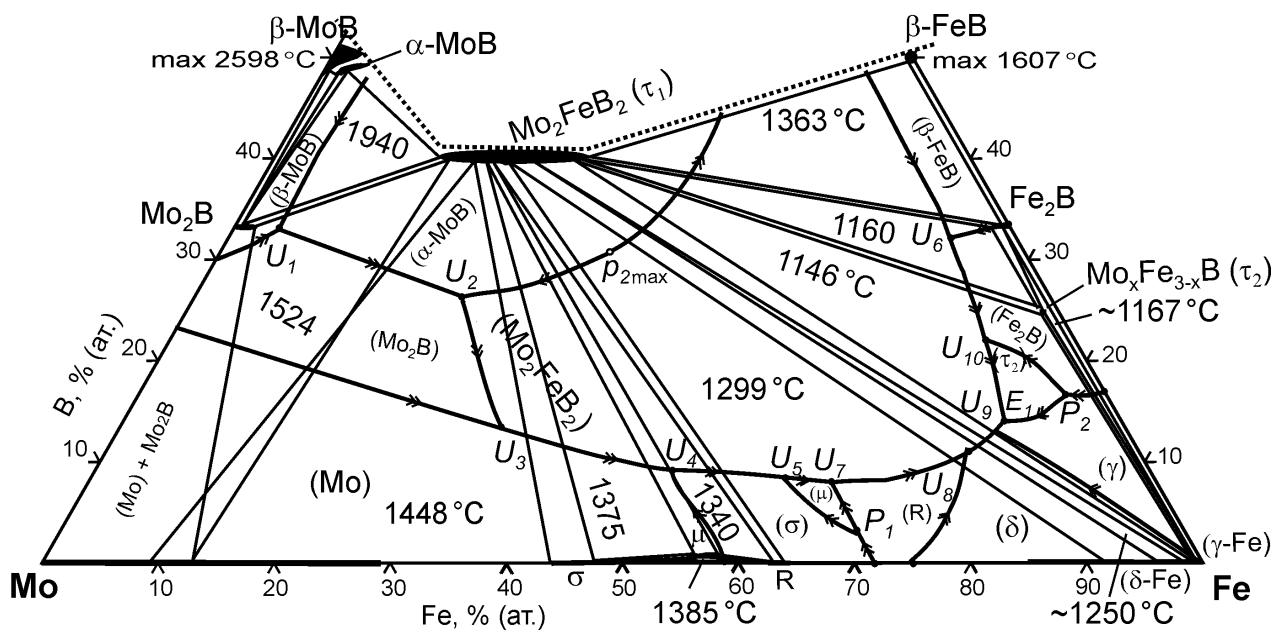


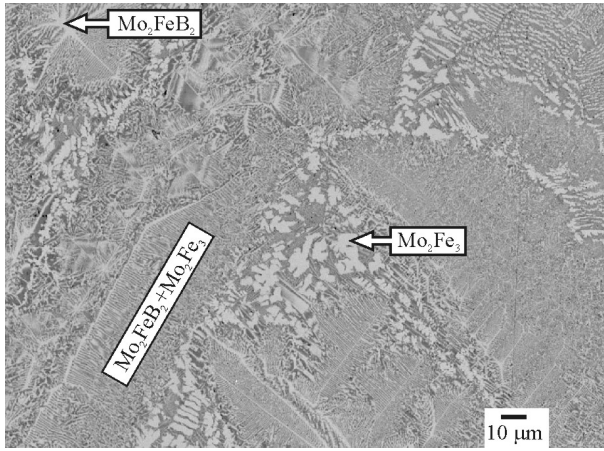
Рисунок. 5.3 — Діаграма плавкості системи Мо–Fe–В, побудована за результатами нашого експерименту.

## 5.1 Фазові рівноваги в області, багатій на залізо

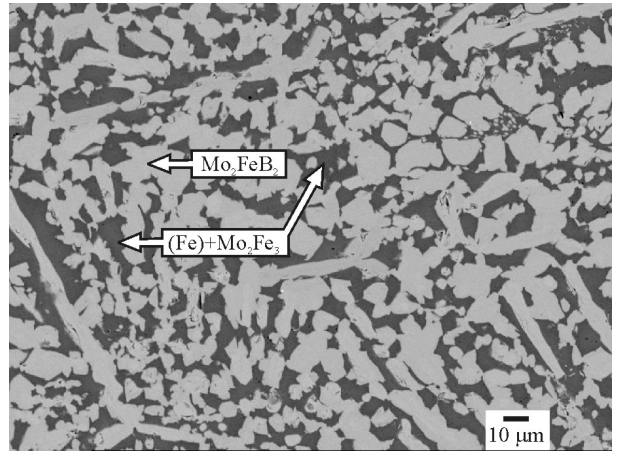
### 5.1.1 Фазові рівноваги за участю ГЦК і ОЦК модифікацій заліза

Наявність поліморфних перетворень в залізі обумовлює певні особливості у будові діаграми стану трикомпонентної системи Мо–Fe–В в області, багатій на ферум. Порівняно низькі температури плавлення у подвійній обмежувчій системі Fe–В призводять до того, що фаза ( $\gamma$ -Fe) із ГЦК-структурою на основі середньотемпературної модифікації заліза, існуючої в інтервалі температур від 912 до 1394 °С, бере участь у фазових рівновагах при температурах солідуса (рис. 5.1, а, в) у потрійній системі Мо–Fe–В. Водночас з боку подвійної обмежувчій системи Мо–Fe при температурах солідуса існує фаза ( $\delta$ -Fe) на основі високотемпературної модифікації ОЦК-заліза. Так, сплави № 9  $\text{Mo}_{25}\text{Fe}_{63}\text{B}_{12}$ , № 10  $\text{Mo}_{32}\text{Fe}_{56}\text{B}_{12}$ , № 28  $\text{Mo}_{26}\text{Fe}_{67}\text{B}_7$  і № 29  $\text{Mo}_{33}\text{Fe}_{60}\text{B}_7$  в литому стані за даними РФА складаються з трьох фаз: тернарного бориду  $\text{Mo}_2\text{FeB}_2$  ( $\tau_1$ ), фази на основі ОЦК-заліза ( $\alpha\delta$ -Fe) і високотемпературного інтерметаліду R- ( $\text{Mo}_2\text{Fe}_3$ ). Після субсолідусних відпалів фазовий склад цієї групи сплавів залишається незмінним. На мікроструктурах литих сплавів № 9 і 10 (рис. 5.4, а, в) видно, що первинною фазою в них кристалізуються зерна тернарного бориду  $\text{Mo}_2\text{FeB}_2$  ( $\tau_1$ ). В двох інших сплавах (№/№ 28 і 29) первинно кристалізуються інтерметалідні фази (рис. 5.2, 5.3).

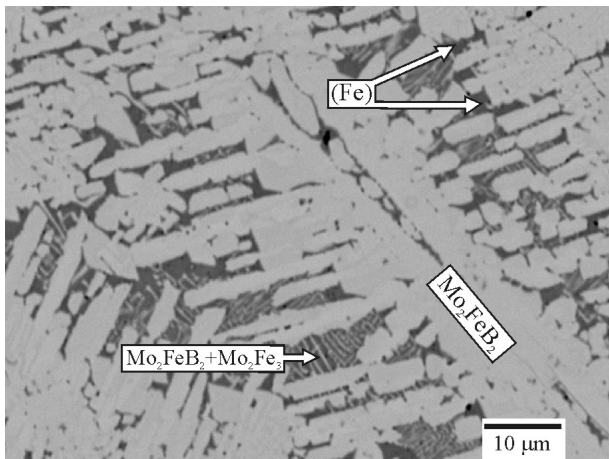
Загалом зразки відпалених сплавів №/№ 9 (рис. 5.5, б), 10 (рис. 5.5, г), 11, 28 (рис. 5.5, е), 29 (рис. 5.5, з), 36, а також сплав № 8 мають практично однакову температуру початку плавлення, яка за результатом статистичної обробки даних ДТА становить  $1299 \pm 5$  °С (тут і далі вказано середньоквадратичне відхилення). На кривих ДТА-нагріву сплавів даної трифазної області (рис. 5.5) як у відпаленому, так і в литому стані спостерігається потужний ендотермічний ефект, який відповідає чотирифазній інваріантній реакції за участю рідкої фази:  $L_{U8} + \text{R}-(\text{Mo}_2\text{Fe}_3) \leftrightarrow \text{Mo}_2\text{FeB}_2 + (\delta\text{-Fe})$ .



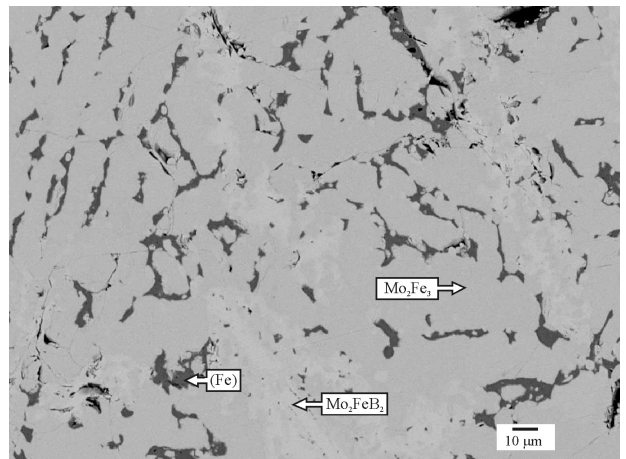
а) №9  $\text{Mo}_{25}\text{Fe}_{63}\text{B}_{12}$ , литий



б) №9  $\text{Mo}_{25}\text{Fe}_{63}\text{B}_{12}$  (1250 °C 5 год)

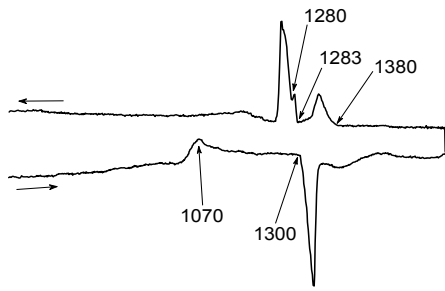


в) №10  $\text{Mo}_{32}\text{Fe}_{56}\text{B}_{12}$ , литий

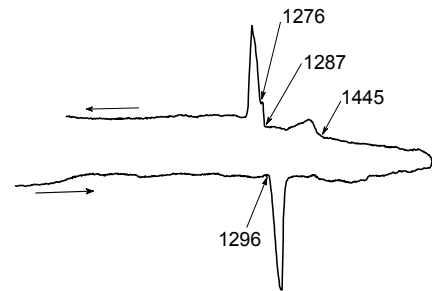


г) №10  $\text{Mo}_{32}\text{Fe}_{56}\text{B}_{12}$  (1250 °C 5 год)

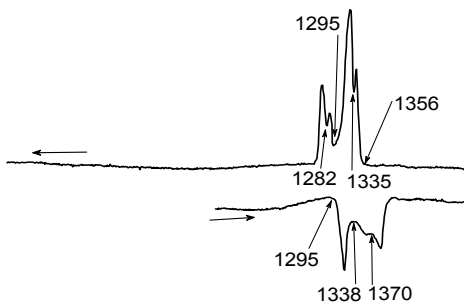
Рисунок 5.4 — Мікроструктура сплавів системи Мо–Fe–В у трифазній області  $\text{Mo}_2\text{FeB}_2$  ( $\tau_1$ ) + R-( $\text{Mo}_2\text{Fe}_3$ ) + ( $\delta$ -Fe).



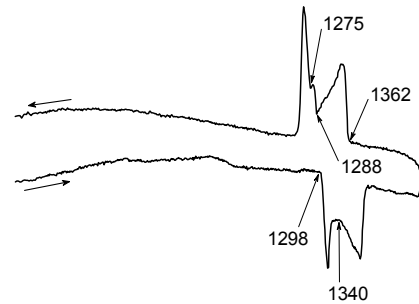
а) №9  $\text{Mo}_{25}\text{Fe}_{63}\text{B}_{12}$ , литий



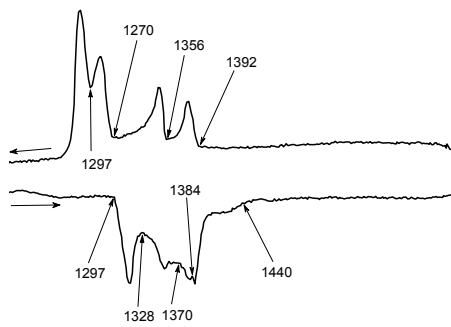
б) №9  $\text{Mo}_{25}\text{Fe}_{63}\text{B}_{12}$  (1250 °C 5 год)



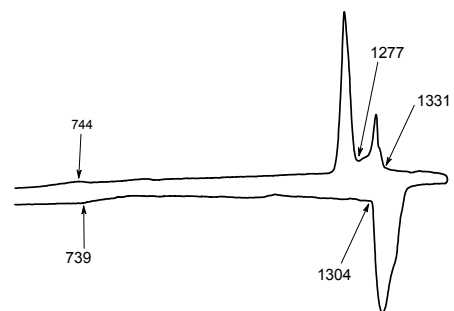
в) №10  $\text{Mo}_{32}\text{Fe}_{56}\text{B}_{12}$ , литий



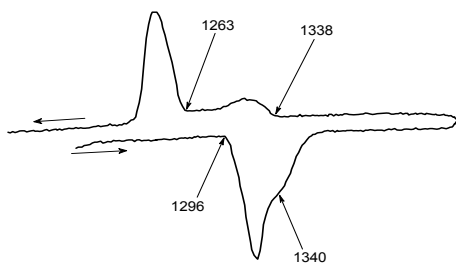
г) №10  $\text{Mo}_{32}\text{Fe}_{56}\text{B}_{12}$  (1250 °C 5 год)



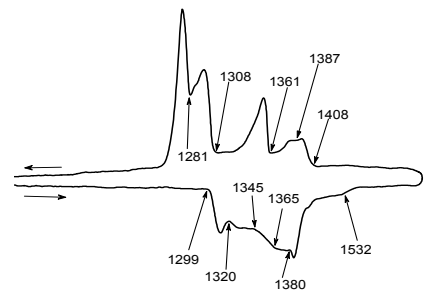
д) №28  $\text{Mo}_{26}\text{Fe}_{67}\text{B}_7$ , литий



е) №28  $\text{Mo}_{26}\text{Fe}_{67}\text{B}_7$  (1240 °C 15 год)



ж) №29  $\text{Mo}_{33}\text{Fe}_{60}\text{B}_7$ , литий



з) №29  $\text{Mo}_{33}\text{Ni}_{60}\text{B}_7$  (1240 °C 15 год)

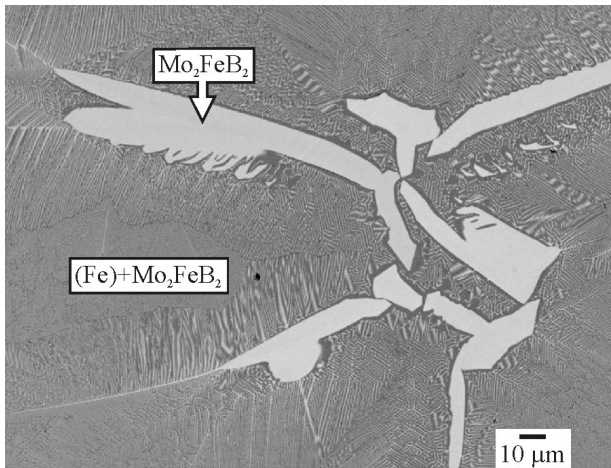
Рисунок 5.5 — Диференційні термічні криві нагріву і охолодження сплавів трифазної області  $(\delta\text{-Fe}) + \text{Mo}_2\text{FeB}_2 (\tau_1) + \text{R}(\text{Mo}_2\text{Fe}_3)$  системи  $\text{Mo-Fe-B}$  (температури в °C)



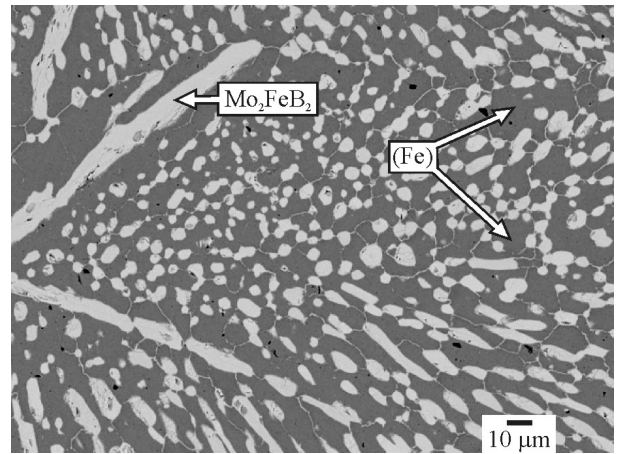
В мікроструктурі відпаленого сплаву № 8  $\text{Mo}_{18}\text{Fe}_{70}\text{V}_{12}$  методами металографії (рис. 5.6, б) і РФА виявлено лише дві фази:  $\text{Mo}_2\text{FeV}_2$  ( $\tau_1$ ) та ( $\alpha\delta$ -Fe). Інтерметалідну фазу R- $(\text{Mo}_2\text{Fe}_3)$  при такому малому її вмісті виявити важко за допомогою методів металографії і рентгенівського фазового аналізу. Лише за результатами ДТА можна чітко визначити границі фазових областей: сплав № 8 має практично ту ж саму температуру початку плавлення (рис. 5.7, а, б), що й сплави №/№ 9, 10, 28 і 29. Це свідчить, що його склад знаходиться в трифазній області  $\text{Mo}_2\text{FeV}_2 + (\delta\text{-Fe}) + \text{R-}(\text{Mo}_2\text{Fe}_3)$  близько до коноди  $\text{Mo}_2\text{FeV}_2\text{—}(\delta\text{-Fe})$  (рис. 5.1, а, в).

Сплави № 7  $\text{Mo}_{15}\text{Fe}_{73}\text{V}_{12}$  і № 6  $\text{Mo}_{12}\text{Fe}_{76}\text{V}_{12}$  в литому стані (рис. 5.6, в, д) складаються з гранних зерен первинно кристалізованого тернарного бориду  $\tau_1$  і моноваріантної евтектики  $\text{Mo}_2\text{FeV}_2 + (\alpha\delta\text{-Fe})$ . Після субсолідусних відпалів при 1250 і 1150 °С відповідно евтектика коагулювала і сплави №/№ 7 і 6 практично не відрізняються за фазовим складом та мікроструктурою (рис. 5.5, б, г) від попереднього сплаву № 8  $\text{Mo}_{18}\text{Fe}_{70}\text{V}_{12}$ . У відпаленому сплаві № 7  $\text{Mo}_{15}\text{Fe}_{73}\text{V}_{12}$  фаза на основі заліза ( $\alpha\delta\text{-Fe}$ ) містить 4,1 % (ат.) молібдену, а у сплаві № 6  $\text{Mo}_{12}\text{Fe}_{76}\text{V}_{12}$  — лише 1,3 % (ат.). За даними ДТА температури початку плавлення сплавів №/№ 6–8 падають по мірі зниження у них вмісту молібдену (рис. 5.7). Лише на кривій ДТА при нагріванні сплаву № 6 спостерігається ендотермічний ефект нижче температури початку плавлення (для відпаленого стану — при 953 °С). Цей ефект можна трактувати як перетворення за участю фази ( $\gamma\text{-Fe}$ ) на основі ГЦК-заліза:  $(\alpha\text{-Fe}) + \text{Fe}_2\text{V} \leftrightarrow (\gamma\text{-Fe}) + \text{Mo}_2\text{FeV}_2$ . Це вказує на те, що склад сплаву № 6 знаходиться на коноді  $(\gamma\text{-Fe})\text{—}\text{Mo}_2\text{FeV}_2$  або поблизу, а сплав № 7 — в двофазній області  $(\delta\text{-Fe})\text{—}\text{Mo}_2\text{FeV}_2$  (рис. 5.1, а, в).

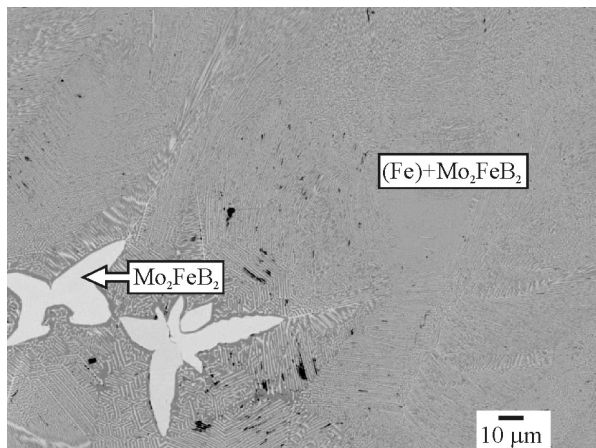
З аналізу фазових рівноваг випливає висновок, що між двофазними областями  $(\delta\text{-Fe}) + \text{Mo}_2\text{FeV}_2$  та  $(\gamma\text{-Fe}) + \text{Mo}_2\text{FeV}_2$  на поверхні солідуса має існувати трифазна область  $(\delta\text{-Fe}) + (\gamma\text{-Fe}) + \text{Mo}_2\text{FeV}_2$  (рис. 5.1, а, в). Після субсо



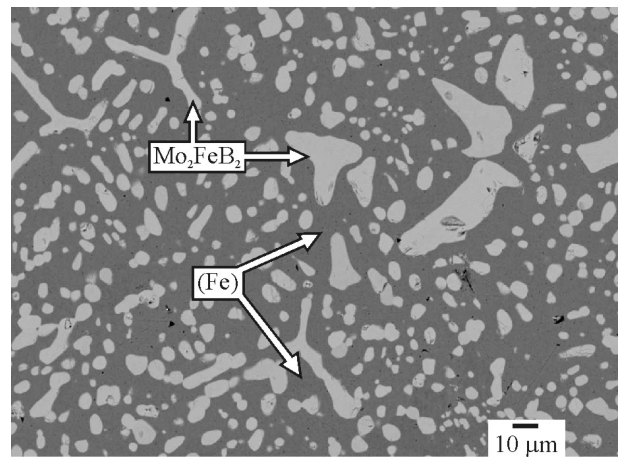
а) №8  $\text{Mo}_{18}\text{Fe}_{70}\text{B}_{12}$ , литий



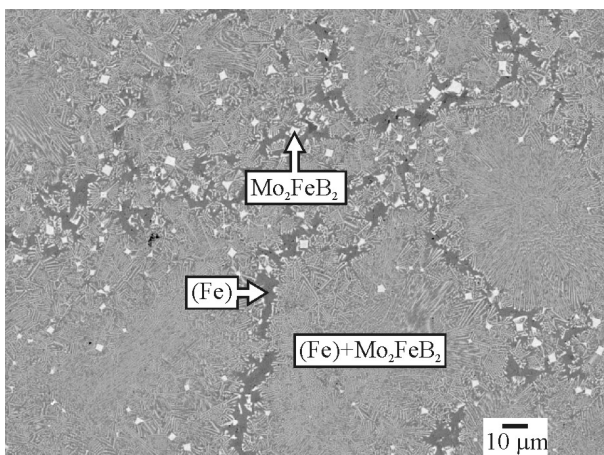
б) №8  $\text{Mo}_{18}\text{Fe}_{70}\text{B}_{12}$  (1250 °C 5 год)



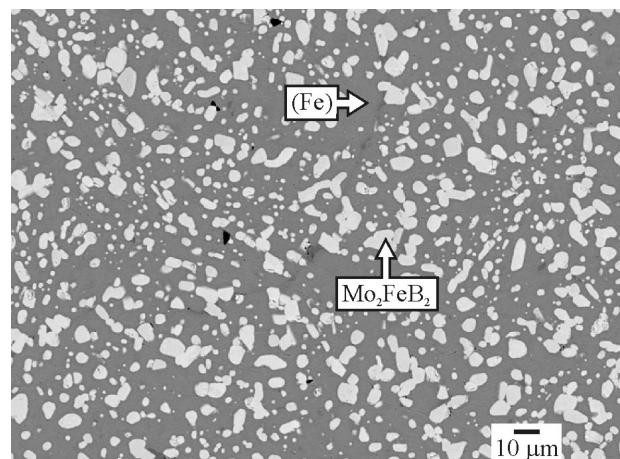
в) №7  $\text{Mo}_{15}\text{Fe}_{73}\text{B}_{12}$ , литий



г) №7  $\text{Mo}_{15}\text{Fe}_{73}\text{B}_{12}$  (1250 °C 5 год)

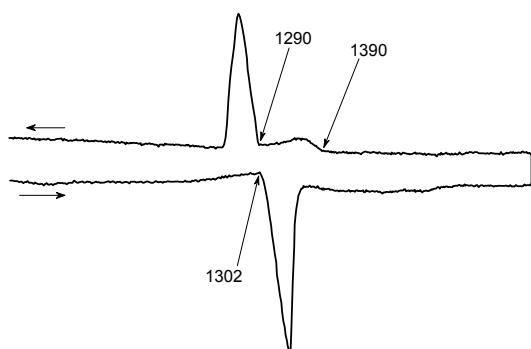


д) №6  $\text{Mo}_{12}\text{Fe}_{76}\text{B}_{12}$ , литий

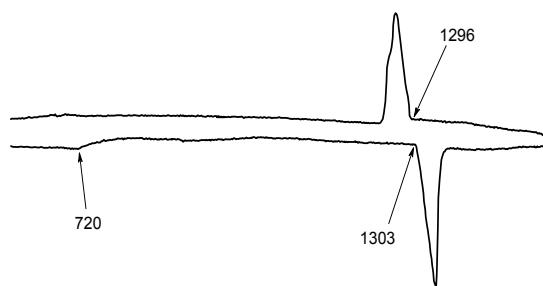


е) №6  $\text{Mo}_{12}\text{Fe}_{76}\text{B}_{12}$  (1150 °C 5 год)

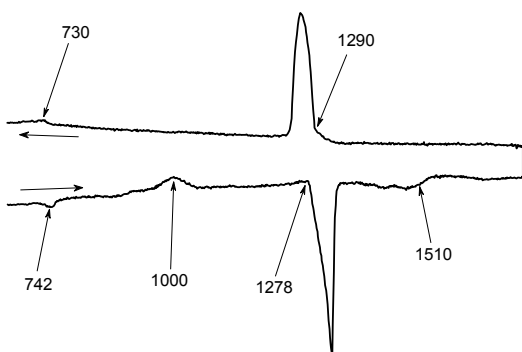
Рисунок 5.6 — Мікроструктура сплавів системи Мо–Fe–В, які містять фазу на основі заліза.



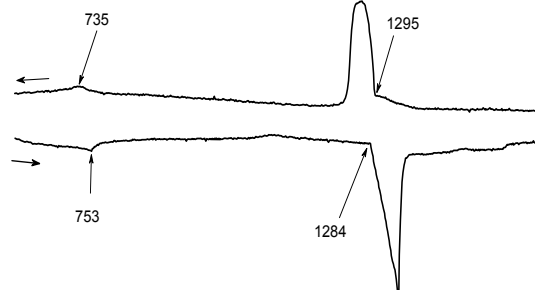
а) №8 Mo<sub>18</sub>Fe<sub>70</sub>B<sub>12</sub>



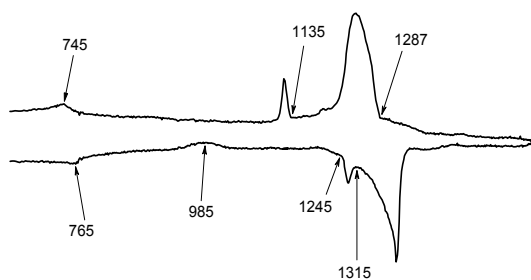
б) №8 Mo<sub>18</sub>Fe<sub>70</sub>B<sub>12</sub> (1250 °C 5 год)



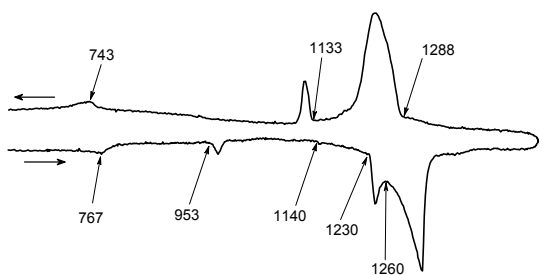
в) №7 Mo<sub>15</sub>Fe<sub>73</sub>B<sub>12</sub>



г) №7 Mo<sub>15</sub>Fe<sub>73</sub>B<sub>12</sub> (1150 °C 5 год)



д) №6 Mo<sub>12</sub>Fe<sub>76</sub>B<sub>12</sub>



е) №6 Mo<sub>12</sub>Fe<sub>76</sub>B<sub>12</sub> (1250 °C 5 год)

Рисунок 5.7 — Диференційні термічні криві нагріву і охолодження сплавів системи Мо–Fe–В, які містять фазу на основі заліза (температури в °С).

лідусних відпалів при охолодженні зразків з піччю ГЦК-фаза ( $\gamma$ -Fe) не зберігається навіть при наявності в сплаві третього компонента — бору, а перетворюється на низькотемпературну ОЦК-модифікацію ( $\alpha$ -Fe). Температуру солідуса в області ( $\delta$ -Fe) + ( $\gamma$ -Fe) +  $\text{Mo}_2\text{FeV}_2$  можна оцінити як проміжну між 1230 і 1284 °С — температурами початку плавлення відпалених сплавів № 6  $\text{Mo}_{12}\text{Fe}_{76}\text{V}_{12}$  і № 7  $\text{Mo}_{15}\text{Fe}_{73}\text{V}_{12}$  відповідно (рис. 5.7, г, е).

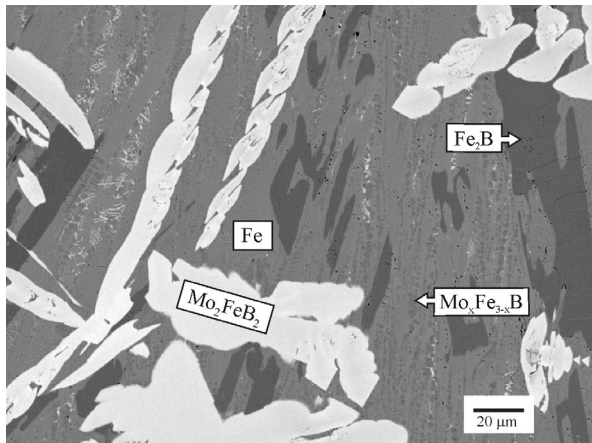
### 5.1.2 Фазові рівноваги за участю модифікацій сполуки $\text{Mo}_x\text{Fe}_{3-x}\text{V}$ ( $\tau_2$ )

Структура відпалених сплавів № 1  $\text{Mo}_{10}\text{Fe}_{65}\text{V}_{25}$  і № 3  $\text{Mo}_3\text{Fe}_{85}\text{V}_{12}$  (рис. 5.8, б, г), а також сплавів №/№ 4, 5, 32, 33 та 35, згідно із даними РФА і металографії, складається переважно з ОЦК-фази на основі заліза ( $\alpha\delta$ -Fe), тернарного бориду  $\text{Mo}_2\text{FeV}_2$  ( $\tau_1$ ) та іншої тернарної сполуки — на основі триферумбориду  $\text{Fe}_3\text{V}$ , склад якої може бути записаний як  $\text{Mo}_x\text{Fe}_{3-x}\text{V}$  ( $\tau_2$ ). За даними РФА відпалених зразків ця тернарна сполука присутня в сплавах у вигляді двох структурних модифікацій (див. табл. 1.8): тетрагональної примітивної ТП- $\tau_2$  структурного типу  $\text{Ti}_3\text{P}$  і об'ємноцентрованої тетрагональної ОЦТ- $\tau_2$  структурного типу  $\text{Ni}_3\text{P}$ . За даними ЛРСА зерна тернарного бориду  $\text{Mo}_x\text{Fe}_{3-x}\text{V}$  ( $\tau_2$ ) містять 1,3–2,0% (ат.) молібдену. В роботі Янга та ін. [108] повідомляють, що вміст молібдену у тернарній фазі  $\tau_2$  в литих сплавах вищий: від 2,4 до 3,9% (ат.). В свою чергу, у дослідженні Лейте-Яспера та ін. [107] вказано на існування тернарного бориду зі структурою типу  $\text{Ti}_3\text{P}$  і складом  $\text{Mo}_{0,2}\text{Fe}_{2,8}\text{V}$ , тобто із 5% (ат.) молібдену. Отже, склад тернарної фази  $\tau_2$ , наведений у роботі Хашке та ін. [105] як  $\text{Mo}_2\text{Fe}_{13}\text{V}_5$ , не підтверджується більш пізніми дослідженнями, в тому числі і нашим. Можливо, що в роботах [107, 108] завищені результати при вимірюванні вмісту молібдену в цій структурній складовій за одночасної присутності в ній бору пов'язані із перекриттям характеристичного рентгенівського випромінювання від атомів молібдену і бору. Склад тернарного

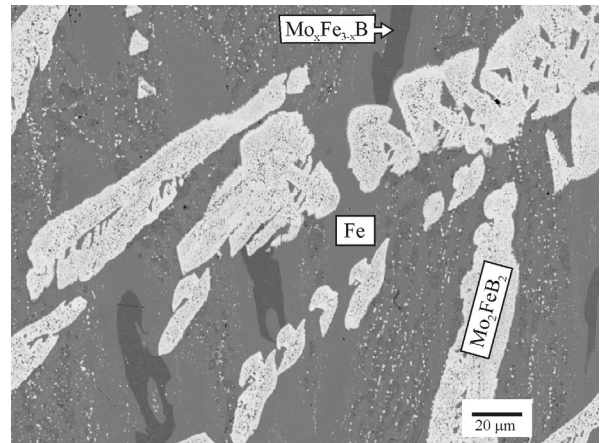
бориду  $\text{Mo}_2\text{Fe}_{13}\text{B}_5$  ( $\tau_2$ ) (в атомних процентах —  $\text{Mo}_{10}\text{Fe}_{65}\text{B}_{25}$ ), отриманий Хащке та ін. [105], лежить за межами наших оцінок його складу. Проте, він є дуже близьким до складу  $\text{Mo}_{3,6}\text{Fe}_{77,7}\text{B}_{18,7}$  трифазної евтектики  $E_1$ , що, можливо, й спровокувало авторів [105] на такий висновок щодо складу зазначеного бориду.

На кривих ДТА відпалених сплавів №/№ 1 і 3 (рис. 5.9, б, г) спостерігається термічний ефект, який відповідає поліморфному ОЦК / ГЦК перетворенню за участю фаз на основі заліза:  $(\alpha\text{-Fe}) + \text{Fe}_2\text{B} \leftrightarrow \text{Fe}_2\text{B} (\gamma\text{-Fe})$ . Він стабільно відтворюється при температурі близько  $890\text{--}930^\circ\text{C}$  для кожного із сплавів (№/№ 1, 3–5, 32, 33 і 35) з трифазної області  $(\gamma\text{-Fe}) + \text{Mo}_2\text{FeB}_2 + \text{Mo}_x\text{Fe}_{3-x}\text{B}$ . Окрім того, всі вони мають близькі та доволі низькі температури початку плавлення, що відповідають евтектичній чотирифазній інваріантній рівновазі  $L_{E1} \leftrightarrow (\gamma\text{-Fe}) + \text{Mo}_2\text{FeB}_2 + \text{Mo}_x\text{Fe}_{3-x}\text{B}$ . Статистична обробка даних ДТА, отриманих на відпалених зразках, дає значення  $1146 \pm 4^\circ\text{C}$  для температури плавлення / кристалізації цієї трифазної евтектики в системі  $\text{Mo}\text{--}\text{Fe}\text{--}\text{B}$ .

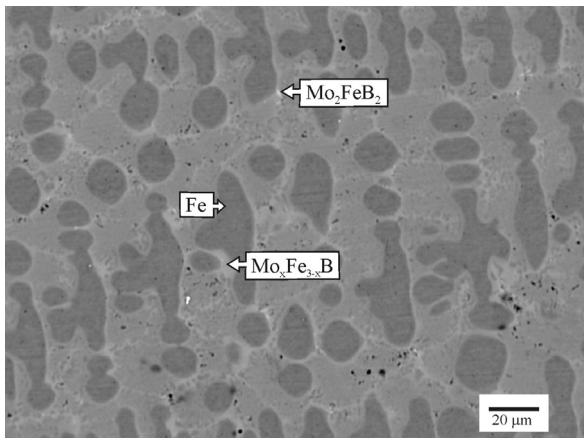
Цікаво, що на кривих нагріву литих сплавів № 4  $\text{Mo}_6\text{Fe}_{82}\text{B}_{12}$ , № 5  $\text{Mo}_9\text{Fe}_{79}\text{B}_{12}$ , а також № 3  $\text{Mo}_3\text{Fe}_{85}\text{B}_{12}$  (рис. 5.9, в, д, ж), можна спостерігати розтягнутий по температурі екзотермічний ефект з початком близько  $1000^\circ\text{C}$ . Відомо, що трикомпонентна система  $\text{Mo}\text{--}\text{Fe}\text{--}\text{B}$  відноситься до аморфоутворюючих, тому дане виділення теплоти може відповідати релаксації метастабільних станів, утворених при нерівноважній кристалізації. Варто відмітити, що литі сплави із великим вмістом фази на основі заліза, а саме складу №/№ 3–5, на відміну від решти сплавів трифазної області  $(\gamma\text{-Fe}) + \text{Mo}_2\text{FeB}_2 + \text{Mo}_x\text{Fe}_{3-x}\text{B}$ , демонструють на кривих ДТА температуру початку плавлення в інтервалі  $1005\text{--}1015^\circ\text{C}$ , що значно нижче, ніж у решти сплавів цієї трифазної області. Після відпалу при  $1070^\circ\text{C}$  5 год температура початку плавлення їх стає такою ж, як і в інших зразків —  $1146^\circ\text{C}$ , отже дане явище не має відношення до рівноважного стану сплавів.



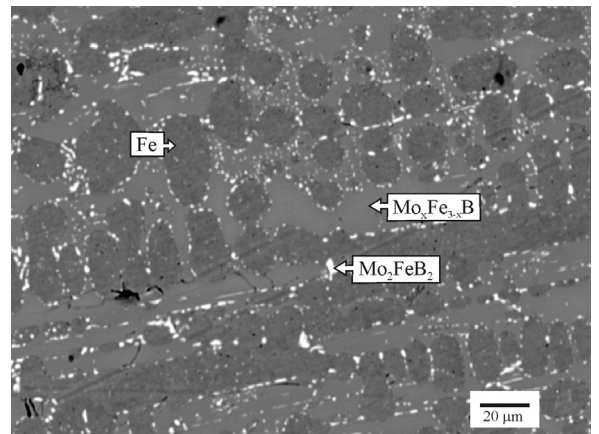
а) №1  $\text{Mo}_{10}\text{Fe}_{65}\text{B}_{25}$ , литий



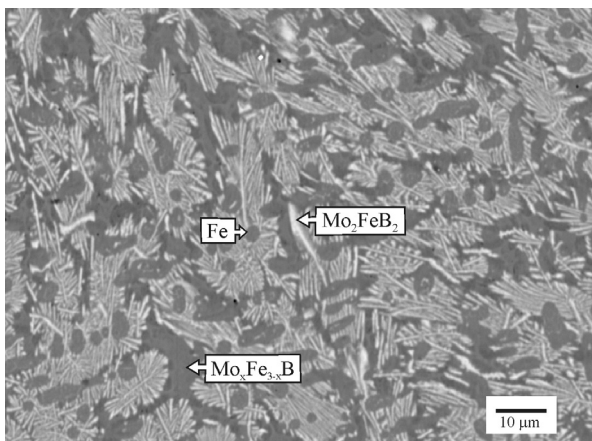
б) №1  $\text{Mo}_{10}\text{Fe}_{65}\text{B}_{25}$  (1070 °C 5 год)



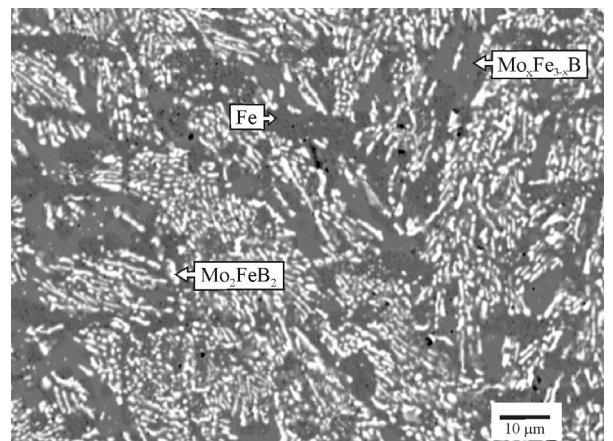
в) №3  $\text{Mo}_3\text{Fe}_{85}\text{B}_{12}$ , литий



г) №3  $\text{Mo}_3\text{Fe}_{85}\text{B}_{12}$  (1070 °C 5 год)

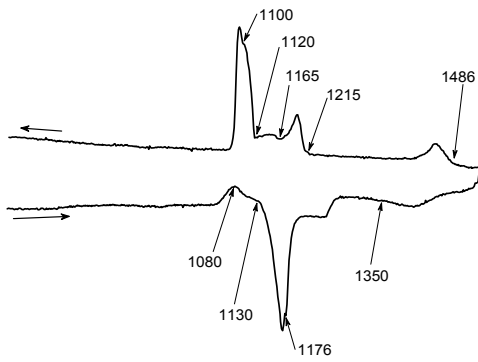


д) №5  $\text{Mo}_9\text{Fe}_{79}\text{B}_{12}$ , литий

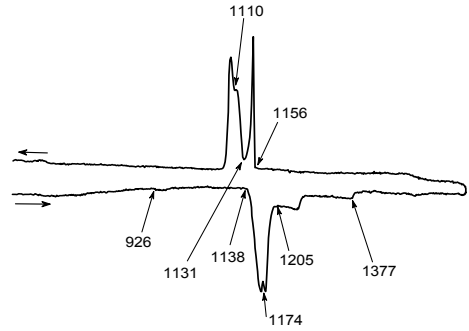


е) №5  $\text{Mo}_9\text{Fe}_{79}\text{B}_{12}$  (1090 °C 15 год)

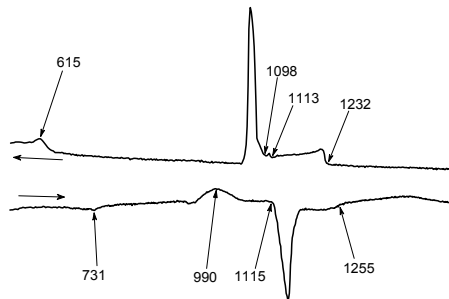
Рисунок 5.8 — Мікроструктура сплавів системи Мо–Fe–В у трифазній області  $(\gamma\text{-Fe}) + \text{Mo}_2\text{FeB}_2 (\tau_1) + \text{Mo}_x\text{Fe}_{3-x}\text{B} (\tau_2)$ .



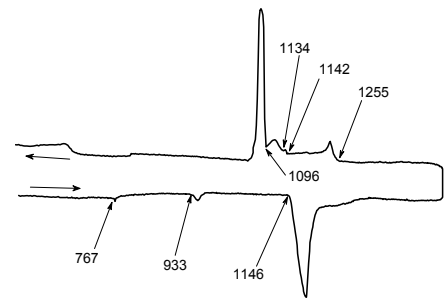
а) №1  $\text{Mo}_{10}\text{Fe}_{65}\text{B}_{25}$ , литий



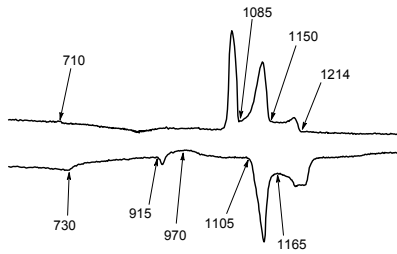
б) №1  $\text{Mo}_{10}\text{Fe}_{65}\text{B}_{25}$  (1070 °C 5 год)



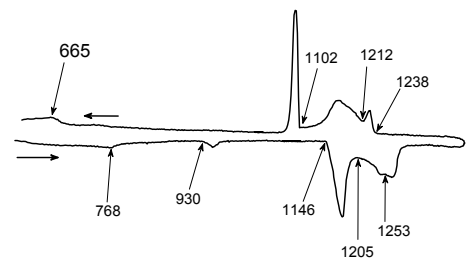
в) №3  $\text{Mo}_3\text{Fe}_{85}\text{B}_{12}$ , литий



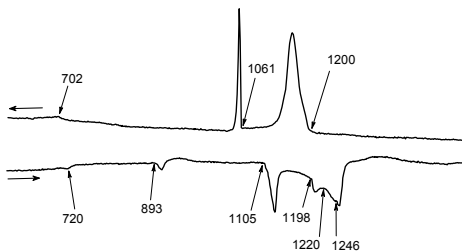
г) №3  $\text{Mo}_3\text{Fe}_{85}\text{B}_{12}$  (1070 °C 5 год)



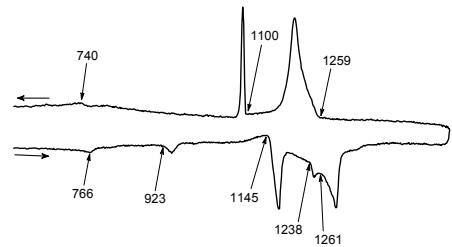
д) №4  $\text{Mo}_6\text{Fe}_{82}\text{B}_{12}$ , литий



е) №4  $\text{Mo}_6\text{Fe}_{82}\text{B}_{12}$  (1070 °C 5 год)



ж) №5  $\text{Mo}_9\text{Fe}_{79}\text{B}_{12}$ , литий



з) №5  $\text{Mo}_9\text{Fe}_{79}\text{B}_{12}$  (1070 °C 5 год)

Рисунок 5.9 — Диференційні термічні криві нагріву і охолодження сплавів трифазної області  $(\gamma\text{-Fe}) + \text{Mo}_2\text{FeB}_2 (\tau_1) + \text{Mo}_x\text{Fe}_{3-x}\text{B} (\tau_2)$  системи  $\text{Mo-Fe-B}$  (температури в °C).

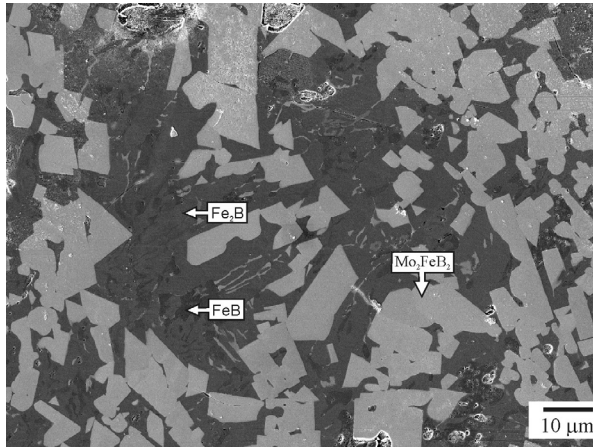
Найближче до евтектичної точки  $E_1$  знаходиться склад сплаву № 1  $\text{Mo}_{10}\text{Fe}_{65}\text{B}_{25}$ . Прямі виміри складу евтектики методом ЛРСА при використанні електронно-променевого зонду діаметром  $\sim 50$  мкм, виконані на литому зразку сплаву № 1, дають значення:  $\text{Mo}_{3,6 \pm 0,1} \text{Fe}_{77,7 \pm 0,6} \text{B}_{18,7 \pm 0,6}$  (% ат.). Мікроструктура литого сплаву № 1 (рис. 5.8, а) вказує на те, що його склад знаходиться в області первинної кристалізації тернарного бориду  $\text{Mo}_2\text{FeB}_2$  ( $\tau_1$ ), а друга тернарна фаза —  $\text{Mo}_x\text{Fe}_{3-x}\text{B}$  ( $\tau_2$ ) — кристалізується пізніше.

Утворення фази  $\tau_2$  складу  $\text{Mo}_x\text{Fe}_{3-x}\text{B}$ , наближеного до сторони Fe–B трикутника Гібса, важко уявити інакше, ніж за перитектичною реакцією  $L_{P2} + \text{Fe}_2\text{B} + (\gamma\text{-Fe}) \leftrightarrow \text{Mo}_x\text{Fe}_{3-x}\text{B}$ . Відповідний термічний ефект спостерігається при  $1165^\circ\text{C}$  на кривій нагріву литого сплаву № 4  $\text{Mo}_6\text{Fe}_{82}\text{B}_{12}$  (рис. 5.9, д).

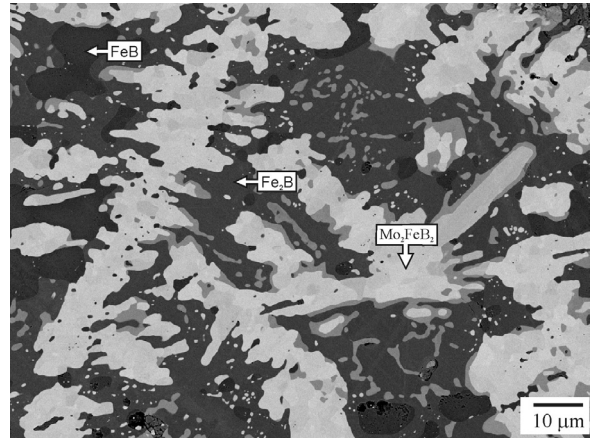
Склад сплаву № 37  $\text{Mo}_6\text{Fe}_{64}\text{B}_{30}$  знаходиться в сусідній фазовій області  $\text{Mo}_2\text{FeB}_2 + \text{Mo}_x\text{Fe}_{3-x}\text{B} + \text{Fe}_2\text{B}$  і первинно кристалізована фаза в ньому — геміборид  $\text{Fe}_2\text{B}$  (рис. 5.10, в). Температура початку плавлення сплаву № 37, відпаленого при  $1090^\circ\text{C}$  15 год, за даними ДТА (рис. 5.11, г) складає  $1160^\circ\text{C}$ . Плавлення відбувається за інваріантною чотирифазною реакцією перехідного типу:  $L_{U10} + \text{Fe}_2\text{B} \leftrightarrow \text{Mo}_2\text{FeB}_2 + \text{Mo}_x\text{Fe}_{3-x}\text{B}$ . Слабший термічний ефект, що спостерігається при температурі  $1149^\circ\text{C}$  у відпаленому сплаві № 37 та при  $1140^\circ\text{C}$  в литому (рис. 5.11, в), відповідає евтектичній чотирифазній рівновазі  $L_{E1} \leftrightarrow (\gamma\text{-Fe}) + \text{Mo}_2\text{FeB}_2 + \text{Mo}_x\text{Fe}_{3-x}\text{B}$  у сусідній трифазній області  $\text{Mo}_2\text{FeB}_2 + \text{Mo}_x\text{Fe}_{3-x}\text{B} + (\gamma\text{-Fe})$ .

На рис. 5.12 та 5.13 показані результати додаткового дослідження методом дифракції зворотньо розсіяних електронів (EBSD) мікроструктури литих зразків сплаву № 1  $\text{Mo}_{10}\text{Fe}_{65}\text{B}_{25}$ , охолоджених з рідкого стану, а також термооброблених шляхом відпалювання при різних температурах. Аналогічні мікроструктури зразків сплаву № 37  $\text{Mo}_6\text{Fe}_{64}\text{B}_{30}$  показано на рис. 5.14 і 5.15. На мікроструктурах зі збільшенням  $10000\times$  (права колонка) всі структурні складові

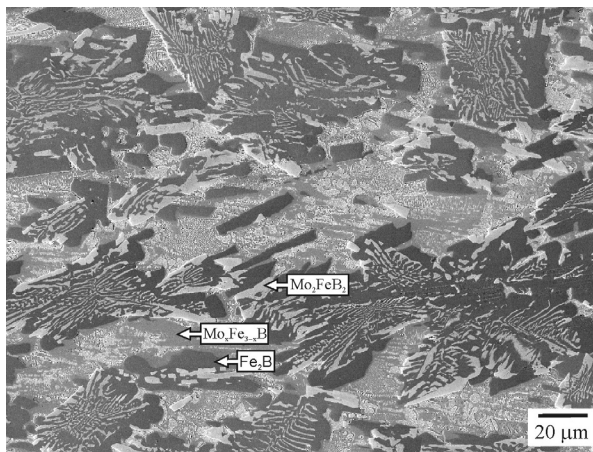




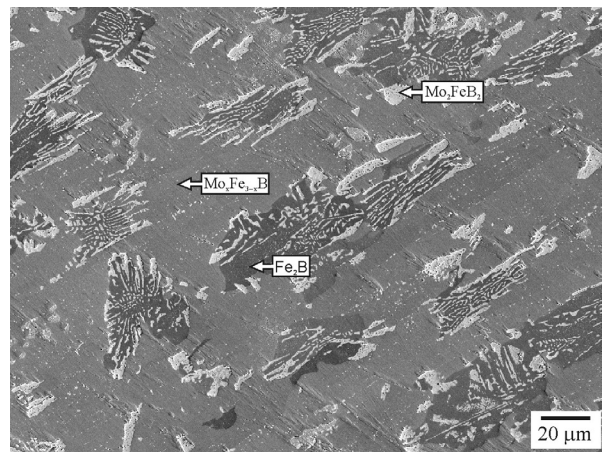
а) №40  $\text{Mo}_{17}\text{Fe}_{43}\text{B}_{40}$ , литий



б) №40  $\text{Mo}_{17}\text{Fe}_{43}\text{B}_{40}$  (1290 °C 15 год)

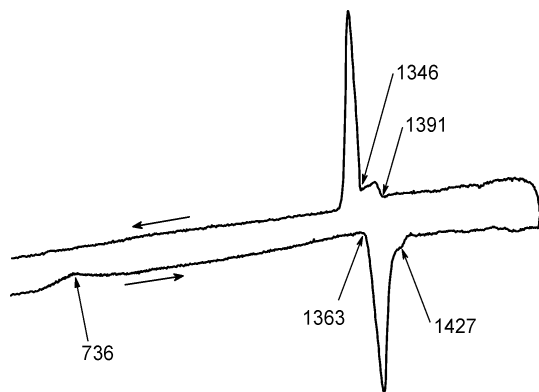


в) №37  $\text{Mo}_6\text{Fe}_{64}\text{B}_{30}$ , литий

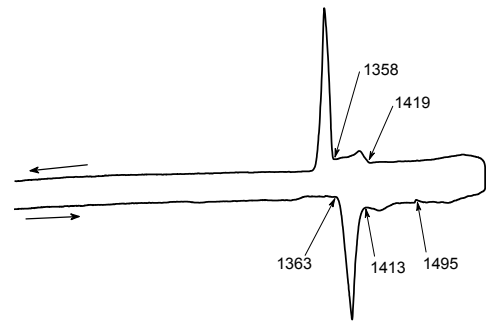


з) №37  $\text{Mo}_6\text{Fe}_{64}\text{B}_{30}$  (1090 °C 15 год)

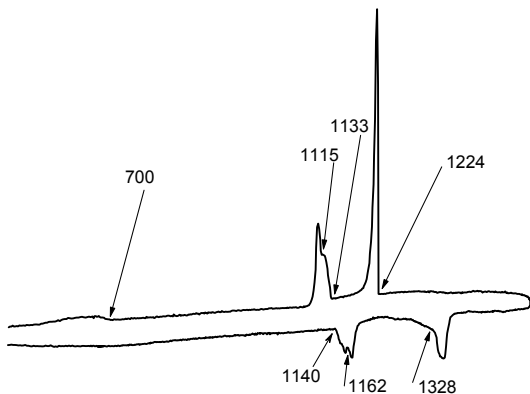
Рисунок 5.10 — Мікроструктура сплавів системи Мо-Fe-B, що містять фазу  $\text{Fe}_2\text{B}$ .



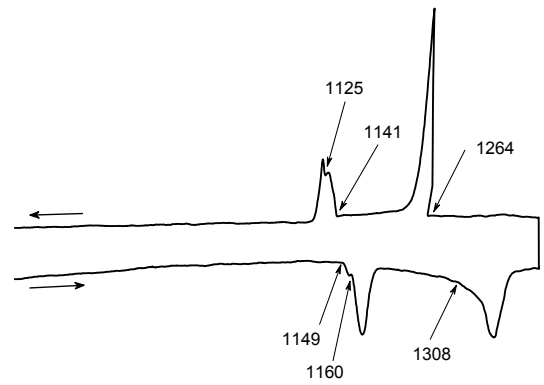
а) №40  $\text{Mo}_{17}\text{Fe}_{43}\text{B}_{40}$ , литий



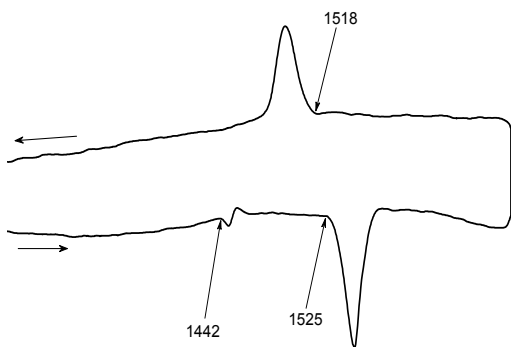
б) №40  $\text{Mo}_{17}\text{Fe}_{43}\text{B}_{40}$  (1290 °C 15 год)



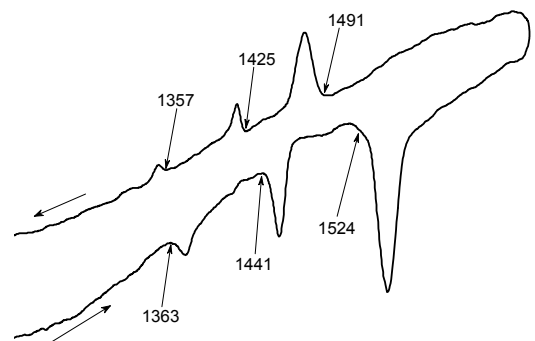
в) №37  $\text{Mo}_6\text{Fe}_{64}\text{B}_{30}$ , литий



г) №37  $\text{Mo}_6\text{Fe}_{64}\text{B}_{30}$  (1090 °C 15 год)

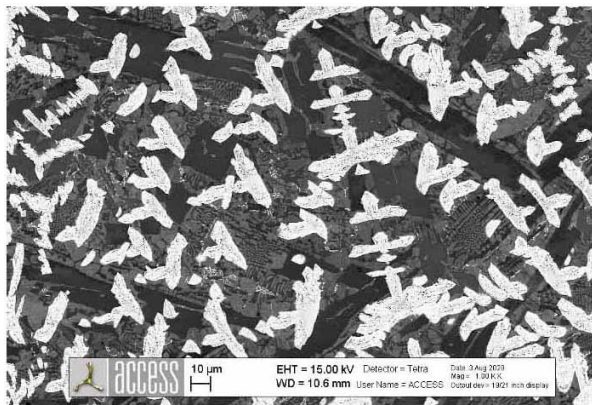


д) №39  $\text{Mo}_{61}\text{Fe}_9\text{B}_{30}$ , литий

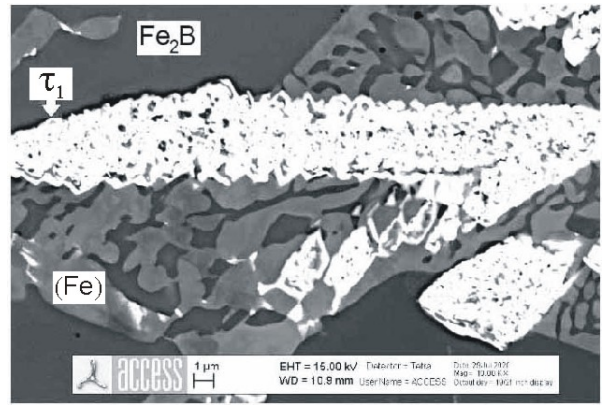


е) №39  $\text{Mo}_{61}\text{Fe}_9\text{B}_{30}$  (1280 °C 25 год)

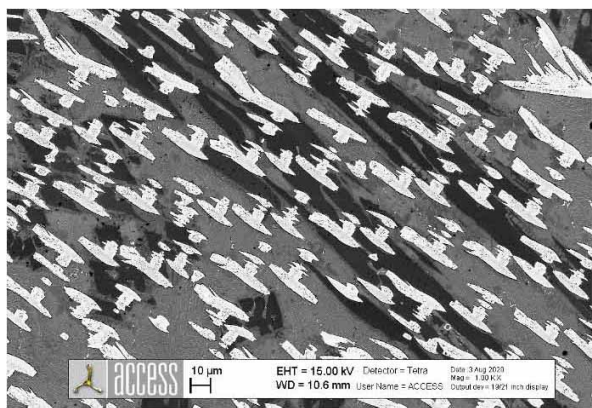
Рисунок 5.11 — Диференційні термічні криві нагріву і охолодження високоборидних сплавів системи  $\text{Mo-Fe-B}$  (температури в °C).



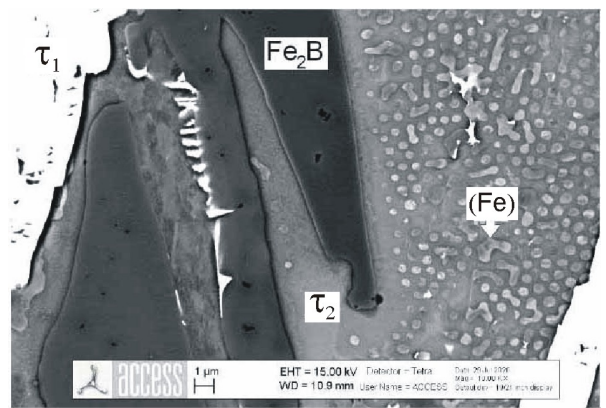
a)



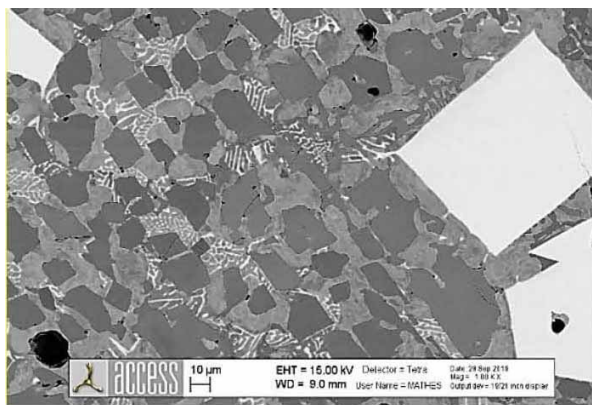
б)



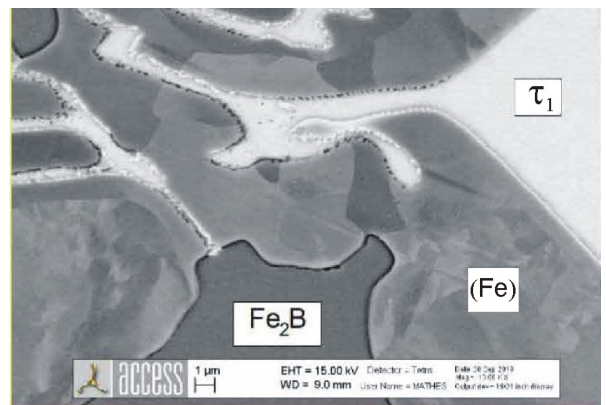
в)



г)



д)



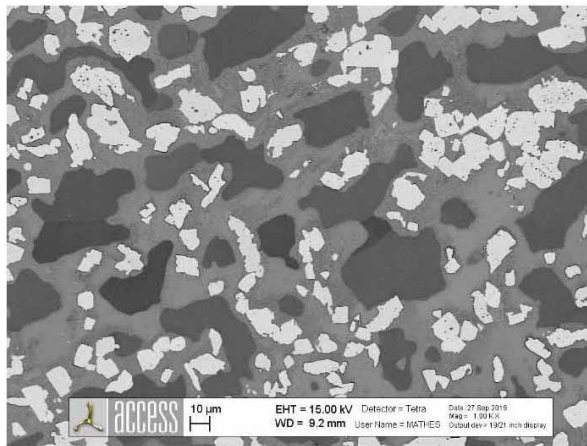
е)

Рисунок 5.12 — Мікроструктура (SEM у відбитих електронах) литих зразків сплаву №1  $\text{Mo}_{10}\text{Fe}_{65}\text{B}_{25}$  при збільшенні  $1000^{\times}$  (ліва колонка) та  $10000^{\times}$  (права колонка):

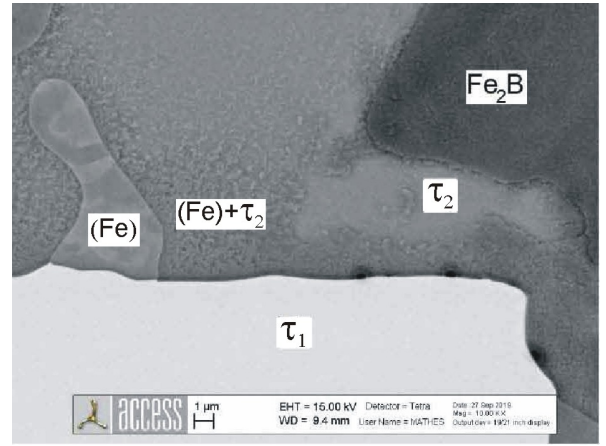
a), б) периферійна частина зливка, отриманого в дуговій печі;

в), г) центральна частина того ж зливка;

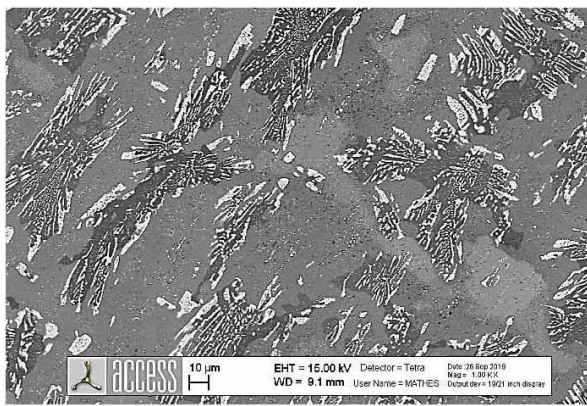
д), е) охолоджений від  $1477^{\circ}\text{C}$  ( $1750\text{ K}$ ) до кімнатної температури зі швидкістю  $20^{\circ}\text{C}/\text{хв}$ .



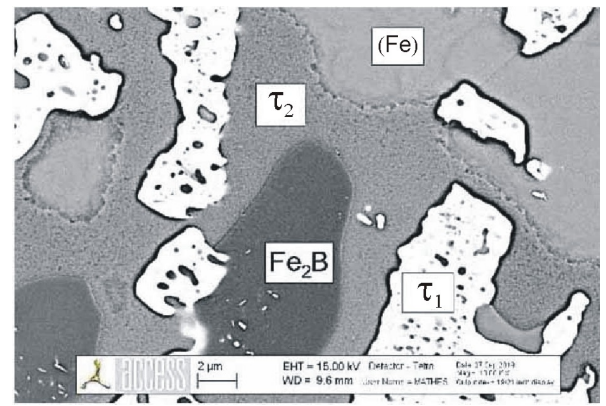
a)



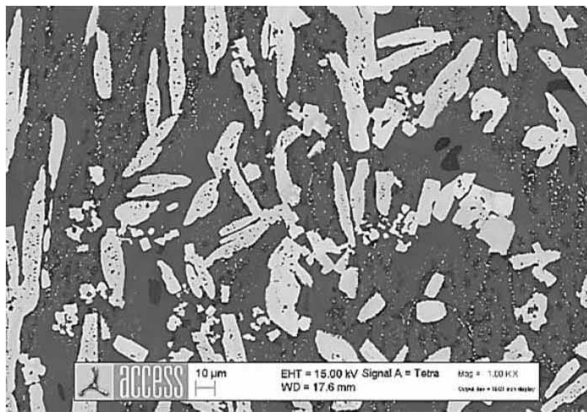
б)



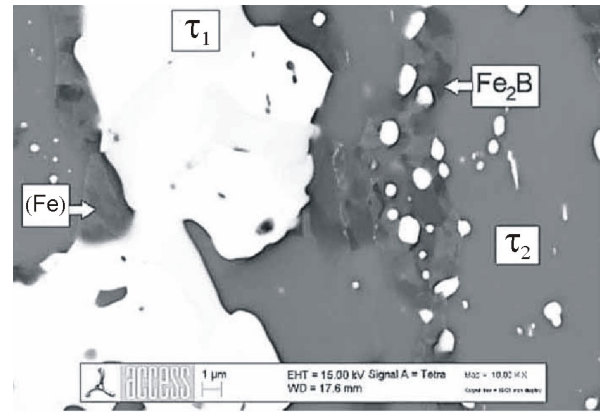
в)



г)



д)



е)

Рисунок 5.13 — Мікроструктура (SEM у відбитих електронах) відпалених зразків сплаву №1  $\text{Mo}_{10}\text{Fe}_{65}\text{B}_{25}$  при збільшенні  $1000^{\times}$  (зліва) та  $10000^{\times}$  (праворуч):

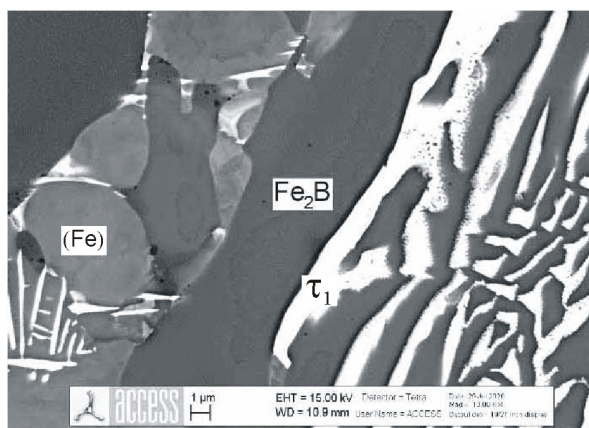
a), б) відпалений при 1130 °C (1403 K) 0,5 год;

в), г) відпалений при 1070 °C (1343 K) 5 год;

д), е) відпалений при 1070 °C (1343 K) 5 год + 1130 °C (1403 K) 40 хв + 750 °C (1023 K) 5 год та загартований у рідкому евтектичному сплаві Ga–In.



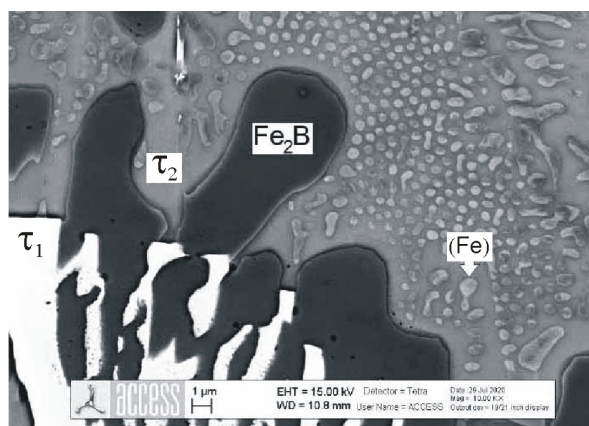
a)



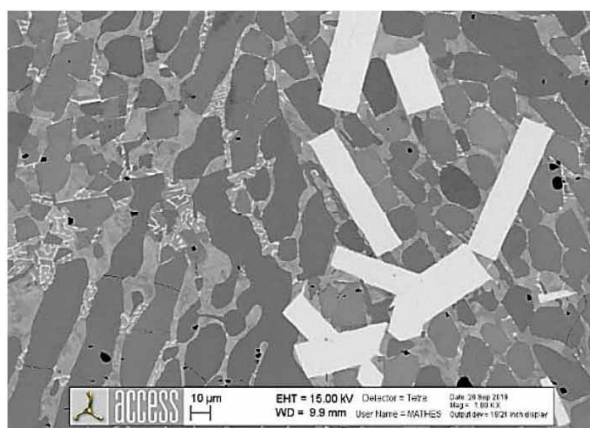
b)



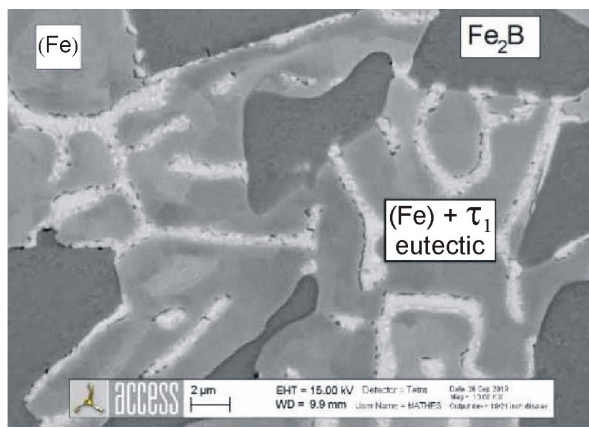
c)



d)



e)



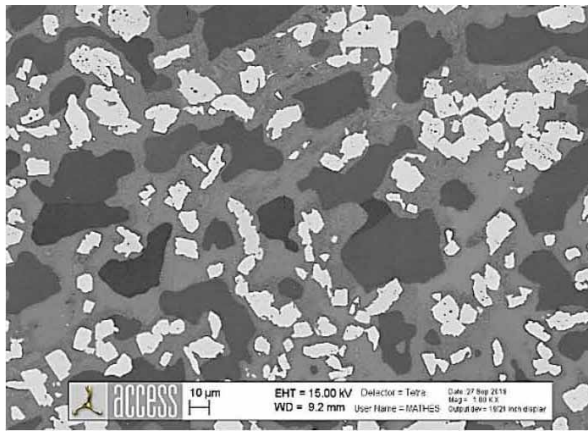
f)

Рисунок 5.14 — Мікроструктура (SEM у відбитих електронах) литих зразків сплаву № 37  $\text{Mo}_{10}\text{Fe}_{65}\text{B}_{25}$  при збільшенні  $1000^{\times}$  (ліворуч) та  $10000^{\times}$  (права колонка):

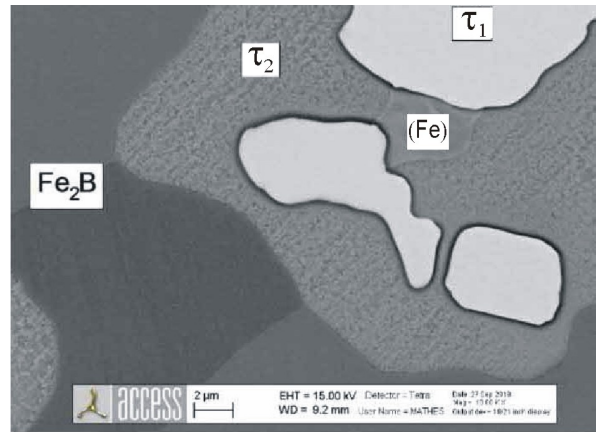
a), б) периферійна частина зливка, отриманого в дуговій печі;

в), г) центральна частина того ж зливка;

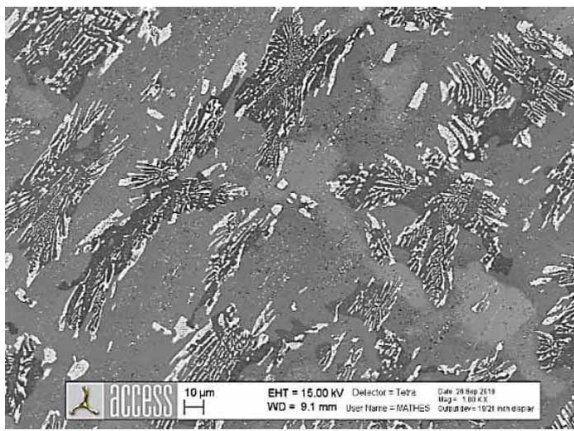
д), е) охолоджений від  $1477^{\circ}\text{C}$  ( $1750\text{ K}$ ) до кімнатної температури зі швидкістю  $20^{\circ}\text{C}/\text{хв}$ .



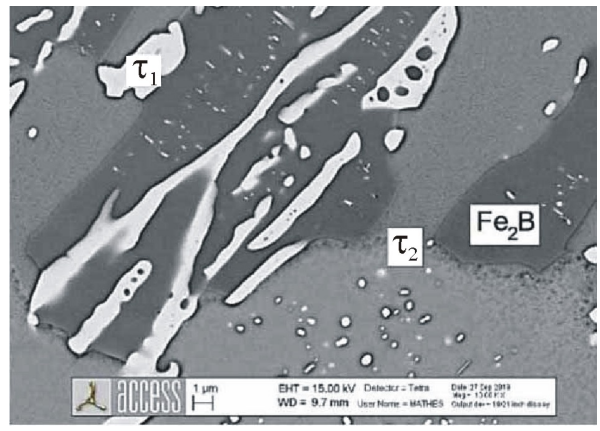
a)



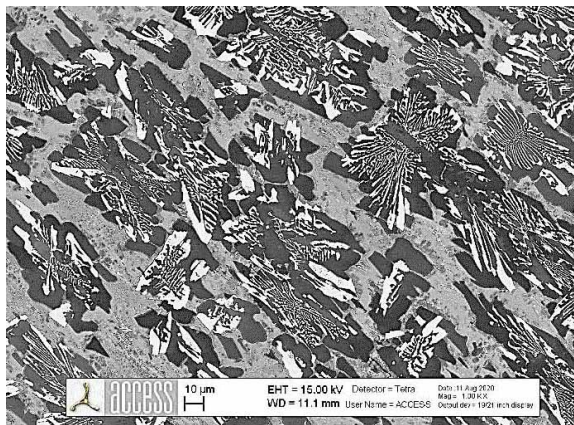
б)



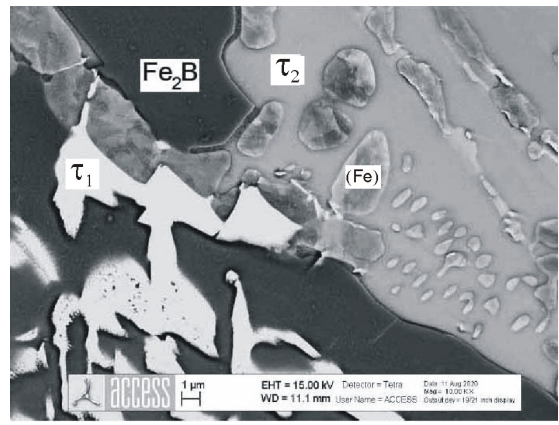
в)



з)



д)



е)

Рисунок 5.15 — Мікроструктура відпалених зразків (СЕМ у відбитих електронах) сплаву № 37  $\text{Mo}_6\text{Fe}_{64}\text{B}_{30}$  при збільшенні  $1000\times$  (ліворуч) та  $10000\times$  (праворуч):

a), б) відпалений при  $1130\text{ }^\circ\text{C}$  ( $1403\text{ K}$ )  $0,5$  год;

в), з) відпалений при  $1090\text{ }^\circ\text{C}$  ( $1363\text{ K}$ )  $15$  год;

д), е) відпалений в установці ДСК при  $600\text{ }^\circ\text{C}$  ( $873\text{ K}$ )  $1$  год.

позначені на основі ідентифікації фаз по лініях Кікучі за допомогою методу EBSD (рис. 5.16 та 5.17). При проведенні вимірювань кожного разу задавали пошук таких структурних складових: фази на основі ОЦК-заліза ( $\alpha\delta$ -Fe) (див. табл. 1.2), тернарного бориду  $\text{Mo}_2\text{FeB}_2$  ( $\tau_1$ ) (табл. 1.9), а також гемібориду  $\text{Fe}_2\text{B}$  і тернарних фаз  $\tau_2$  на основі наступних модифікацій триферумбориду (табл. 1.8): тетрагональної примітивної — ТП- $\text{Fe}_3\text{B}$  (структура типу  $\text{Ti}_3\text{P}$ ), об'ємно-центрованої тетрагональної — ОЦТ- $\text{Fe}_3\text{B}$  (структурний тип  $\text{Ni}_3\text{P}$ ) та ромбічної —  $\rho$ - $\text{Fe}_3\text{B}$  (тип  $\text{Fe}_3\text{C}$ ).

Картографування мікроструктури зразків сплавів №/№ 1 та 37 за дифрактограмами Кікучі показує, що вміст окремих структурних складових у цих сплавах сильно залежить від термічної історії зразків (ходу їхньої термообробки). Видно, що у периферійній частині мікроструктури литих зразків (відповідно рис. 5.12, а, б та 5.14, а, б), отриманих у дуговій печі, а також закристалізованих в установці ДСК при охолодженні зі швидкістю  $20^\circ\text{C}/\text{хв}$  (рис. 5.12, д, е та 5.14, д, е, відповідно) знаходяться великі, переважно гранні частинки зерен первинно кристалізованого тернарного бориду  $\text{Mo}_2\text{FeB}_2$  ( $\tau_1$ ), грубі включення гемібориду  $\text{Fe}_2\text{B}$ , а також двофазні евтектичні колонії ( $\gamma$ -Fe) +  $\text{Fe}_2\text{B}$  (як у сплаві № 1  $\text{Mo}_{10}\text{Fe}_{65}\text{B}_{25}$ ) або  $\text{Mo}_2\text{FeB}_2$  ( $\tau_1$ ) +  $\text{Fe}_2\text{B}$  (в сплаві № 37  $\text{Mo}_6\text{Fe}_{64}\text{B}_{30}$ ). В процесі охолодження ГЦК-фаза ( $\gamma$ -Fe) зазнає перетворення на ОЦК-фазу ( $\alpha$ -Fe). У центрі відпалених зразків тих же сплавів (рис. 5.13, 5.15 та 5.17) було виявлено, що значні кількості ОЦТ-бориду  $\text{Mo}_x\text{Fe}_{3-x}\text{B}$  ( $\tau_2$ ) утворюються при надлишку фази на основі заліза, ( $\gamma$ -Fe) чи ( $\alpha$ -Fe), та гемібориду  $\text{Fe}_2\text{B}$ .

Дослідження методом EBSD показало, що чим нижчою є температура відпалу та більшою його тривалість, тим більшою є частка площини шліфа, яку займає тернарний борид  $\text{Mo}_x\text{Fe}_{3-x}\text{B}$  ( $\tau_2$ ). Так, сплав № 37  $\text{Mo}_6\text{Fe}_{64}\text{B}_{30}$  після відпалу при  $1090^\circ\text{C}$  15 год досяг трифазного стану  $\text{Mo}_x\text{Fe}_{3-x}\text{B}$  ( $\tau_2$ ) +  $\text{Mo}_2\text{FeB}_2$  ( $\tau_1$ ) +  $\text{Fe}_2\text{B}$  (рис. 5.17, г). EBSD-карта розподілу фаз у зразку сплаву № 1  $\text{Mo}_{10}\text{Fe}_{65}\text{B}_{25}$

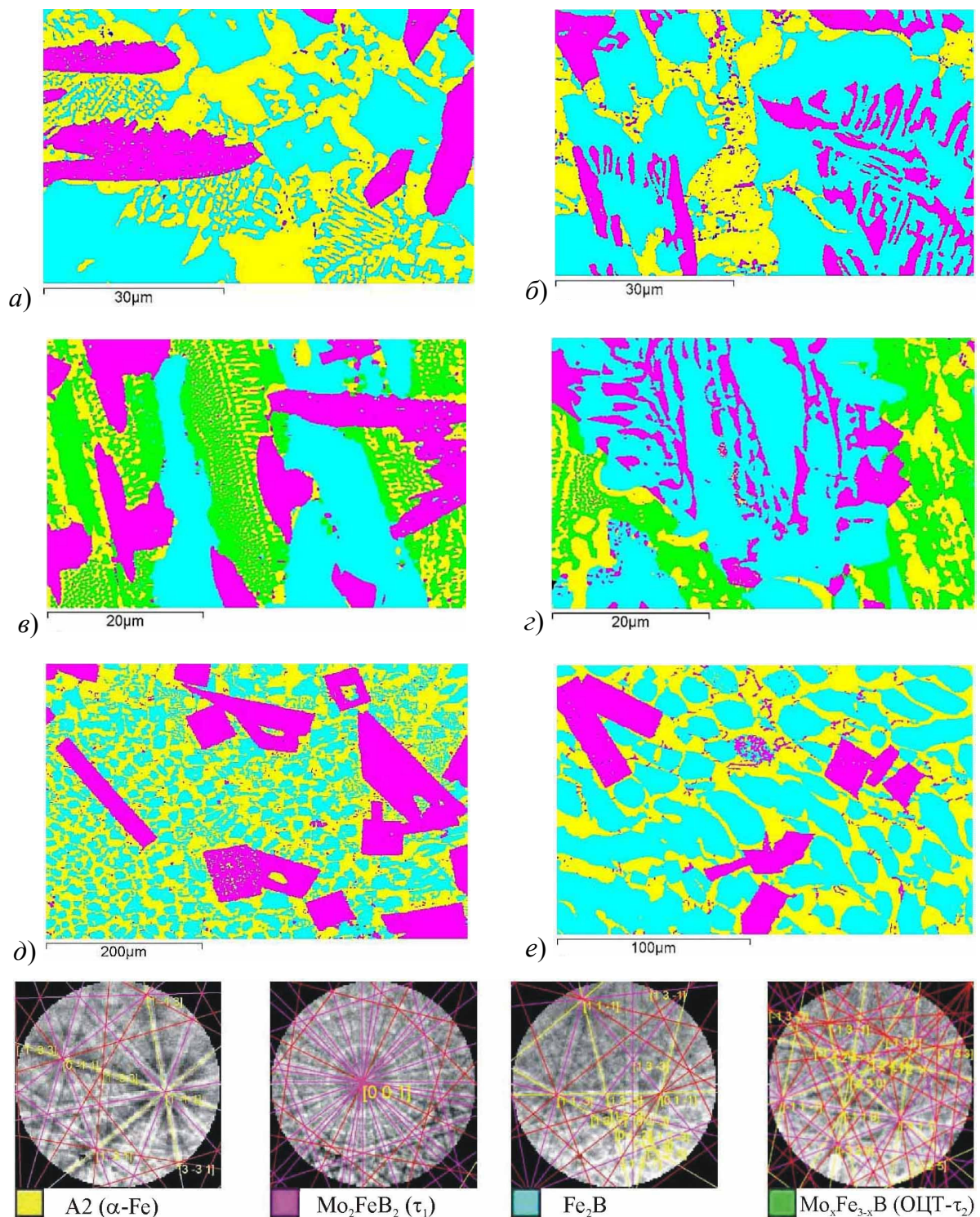


Рисунок 5.16 — Орієнтаційні карти (картографування за дифрактограмами Кікучі) литих зразків сплавів № 1  $\text{Mo}_{10}\text{Fe}_{65}\text{B}_{25}$  (ліва колонка) та № 37  $\text{Mo}_6\text{Fe}_{64}\text{B}_{30}$  (права колонка) у різних станах: *a, б*) — периферійна частина литих зразків, отриманих у дуговій печі; *в, з*) — центральна частина тих же зливків; *д, е*) — зразки охолоджені в установці ДСК зі швидкістю  $20\text{ }^\circ\text{C}/\text{хв}$ . Дифрактограми Кікучі і позначення фаз кольором показані в останньому рядку. Дані про вміст виявлених фаз наведено в табл. Б.2: (див. додатки).



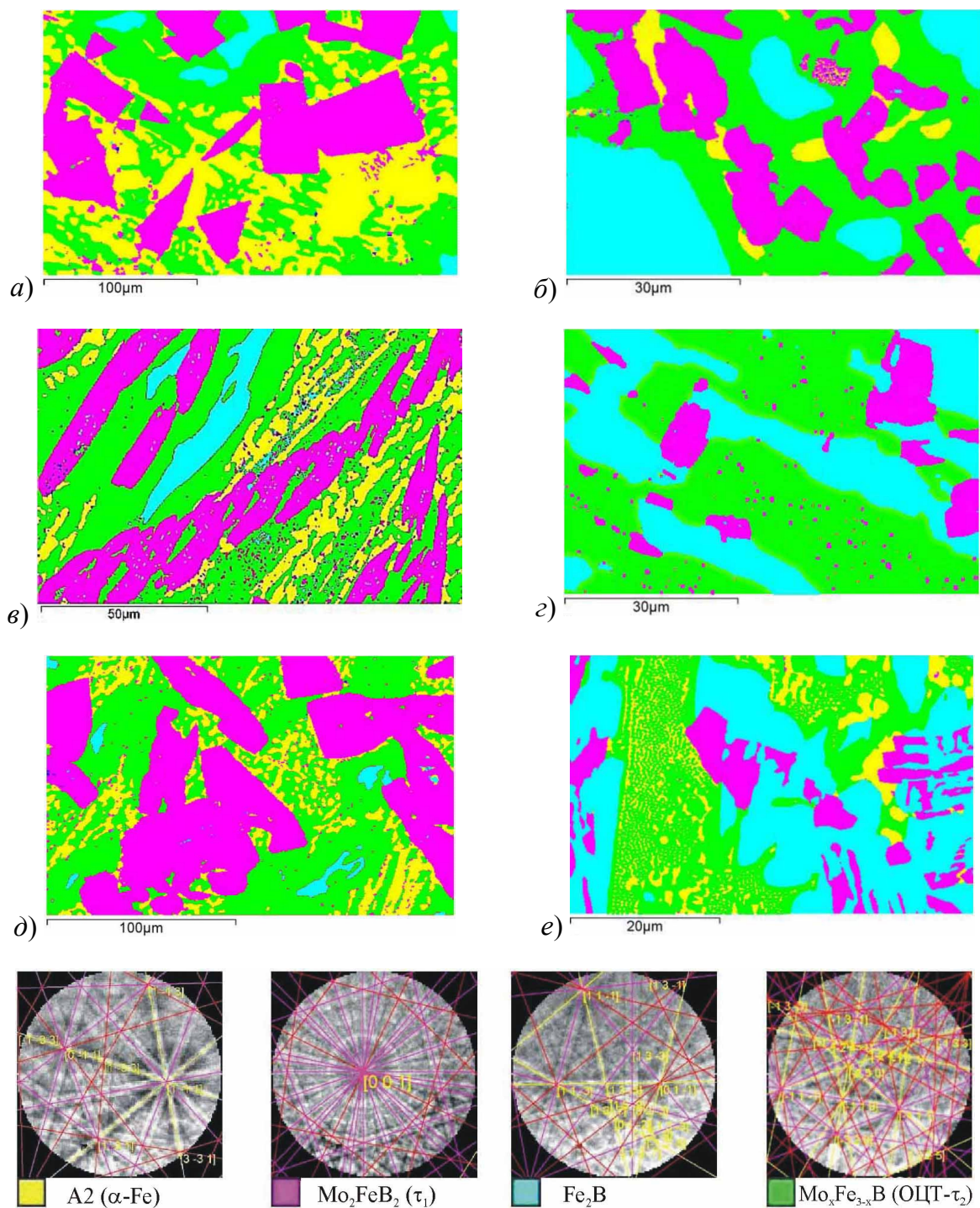


Рисунок 5.17 — Орієнтаційні карти (картографування за дифрактограмами Кікучі) відпалених зразків сплавів № 1  $\text{Mo}_{10}\text{Fe}_{65}\text{B}_{25}$  (зліва) та № 37  $\text{Mo}_6\text{Fe}_{64}\text{B}_{30}$  (праворуч):

*a, б)* — відпалені при  $1130\text{ }^\circ\text{C}$  ( $1403\text{ K}$ )  $0,5$  год;

*в)* — відпалений при  $1070\text{ }^\circ\text{C}$  ( $1343\text{ K}$ )  $5$  год; *з)* — відпалений при  $1090\text{ }^\circ\text{C}$  ( $1363\text{ K}$ )  $15$  год;

*д)* — відпалений при  $1070\text{ }^\circ\text{C}$  ( $1343\text{ K}$ )  $5$  год +  $1130\text{ }^\circ\text{C}$  ( $1403\text{ K}$ )  $45$  хв +  $750\text{ }^\circ\text{C}$  ( $1023\text{ K}$ )  $5$  год та загартований у рідкому евтектичному сплаві Ga–In;

*е)* — відпалений при  $600\text{ }^\circ\text{C}$  ( $873\text{ K}$ )  $1$  год. Дифрактограми Кікучі та позначення фаз кольором показані в останньому рядку. Дані про вміст виявлених фаз наведено в табл. Б.2.

після ступінчатого відпалу при 1070 °С 5 год + 1130 °С 40 хв + 750 °С 5 год та загартованого потім у рідкому евтектичному сплаві Ga–In (рис. 5.17, д), показує, що він має у своєму складі лише 2 % гемібориду Fe<sub>2</sub>B за площею, тобто цей зразок є майже трифазним — (αδ-Fe) + Mo<sub>x</sub>Fe<sub>3-x</sub>B (τ<sub>2</sub>) + Mo<sub>2</sub>FeB<sub>2</sub> (τ<sub>1</sub>).

Фрагменти повнопрофільного рентгенівського аналізу за методом Рітвельда для литих і відпалених зразків сплавів №/№ 1 та 37 показані відповідно на рис. 5.18 і 5.19. Як можна бачити, у випадку відпалених зразків рентгенівські рефлекси, що відповідають <hkl>-площинам кристалічної ґратки бориду Mo<sub>x</sub>Fe<sub>3-x</sub>B (τ<sub>2</sub>) найбільш інтенсивні, тоді як для фаз (α-Fe) та Fe<sub>2</sub>B вони є слабкішими, ніж у випадку литих зразків, закристалізованих в електродуговій печі. Відповідно, відпал сплаву № 1 при 1070 °С 5 год, а сплаву № 37 — при 1090 °С 15 год привели до утворення більшої об'ємної долі бориду τ<sub>2</sub> за реакцією (Fe) + Fe<sub>2</sub>B ↔ Mo<sub>x</sub>Fe<sub>3-x</sub>B (τ<sub>2</sub>). Більш того, повнопрофільний аналіз за методом Рітвельда показує, що в структурі сплаву включення або матрична фаза з бориду Mo<sub>x</sub>Fe<sub>3-x</sub>B в усіх випадках методом EBSD ідентифікуються як ОЦТ-фаза. Згідно з даними РФА, у литих зразках наявна тернарна фаза ТП-Mo<sub>x</sub>Fe<sub>3-x</sub>B (τ<sub>2</sub>), в той час як у відпаленому зразку № 1 Mo<sub>10</sub>Fe<sub>65</sub>B<sub>25</sub> присутня суміш двох структурних модифікацій цього бориду: 26 % ТП-τ<sub>2</sub> + 22 % ОЦТ-τ<sub>2</sub>, а у зразку № 37 Mo<sub>6</sub>Fe<sub>64</sub>B<sub>30</sub> — трьох (25 % ТП-τ<sub>2</sub> + 28 % ОЦТ-τ<sub>2</sub> + 3 % (o)-τ<sub>2</sub>). Треба особливо відзначити, що без включення в процедуру підгонки теоретичних рентгенограм тетрагональної примітивної та ромбічної модифікацій бориду Mo<sub>x</sub>Fe<sub>3-x</sub>B (τ<sub>2</sub>) було би неможливим описати чіткі рефлекси при 30,8° та 45,5° відповідно, які видно на дифрактограмі відпаленого сплаву № 37 (рис. 5.19, б). В іншому випадку зважений R-фактор дифракційного профілю  $R_{wp}$  зростає від 1,84 до 4,39, порівнянно із очікуваним R-фактором  $R_{exp}$ , який у даному випадку дорівнює 1,81. При виключенні тетрагональної примітивної та орторомбічної

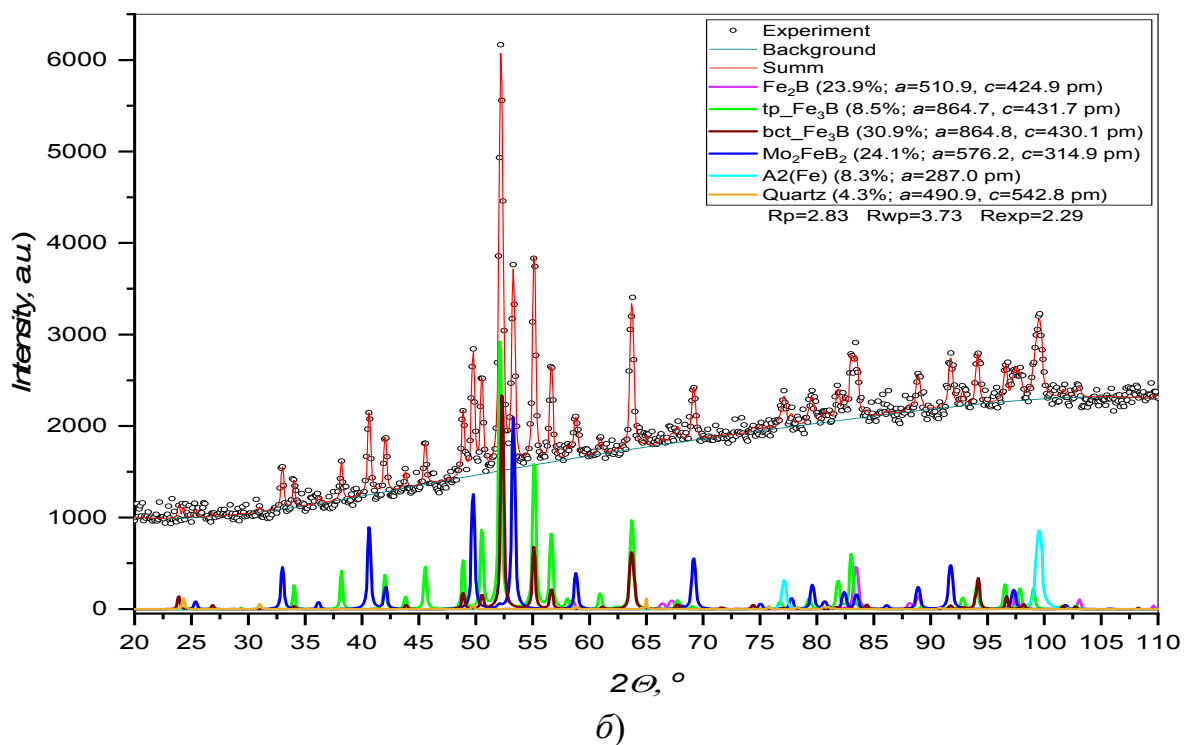
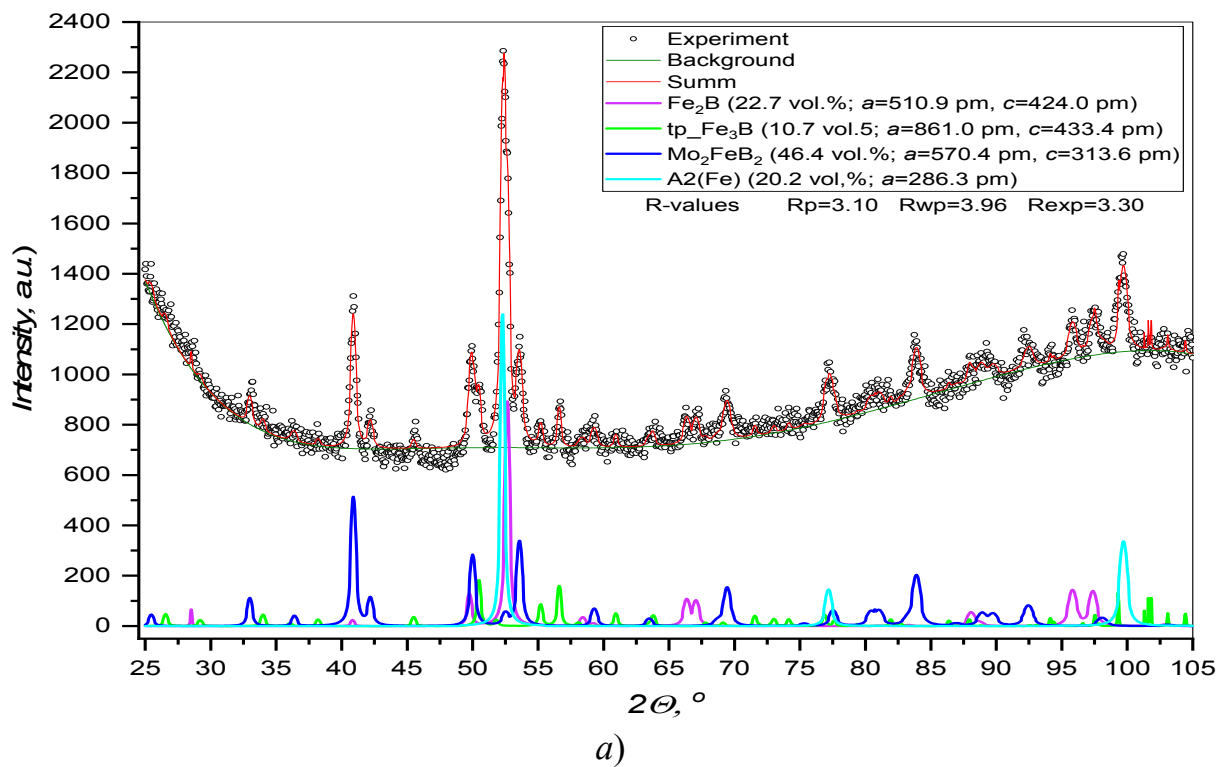
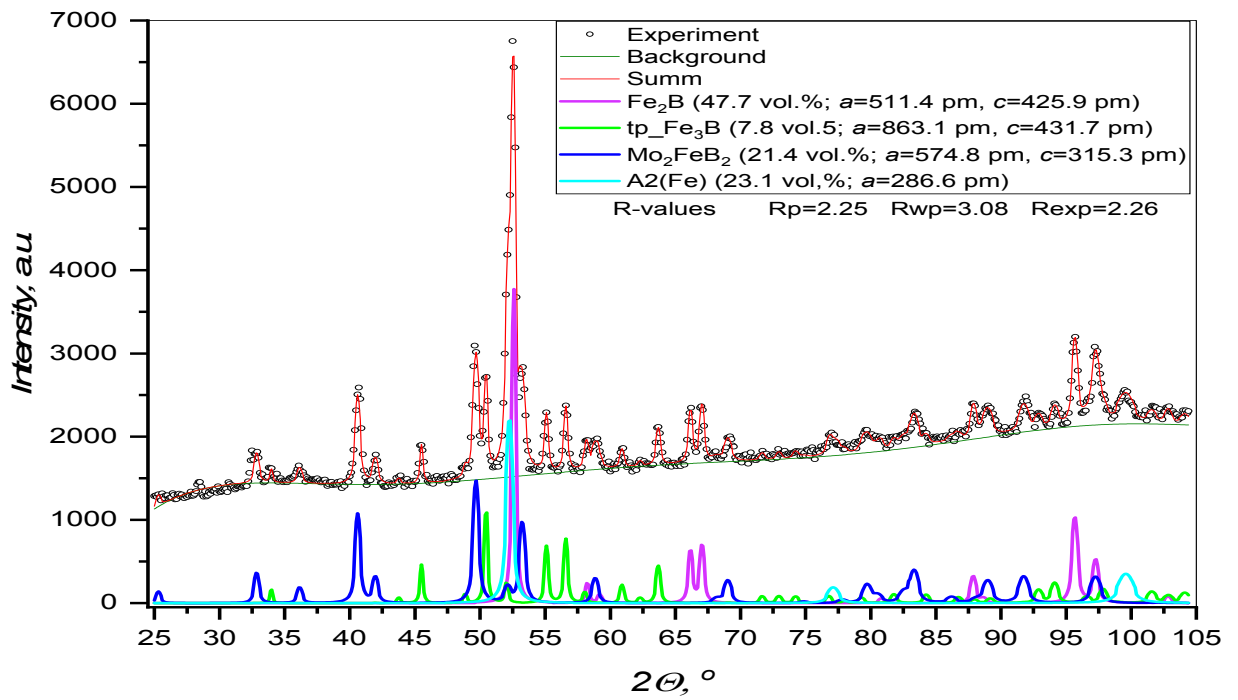
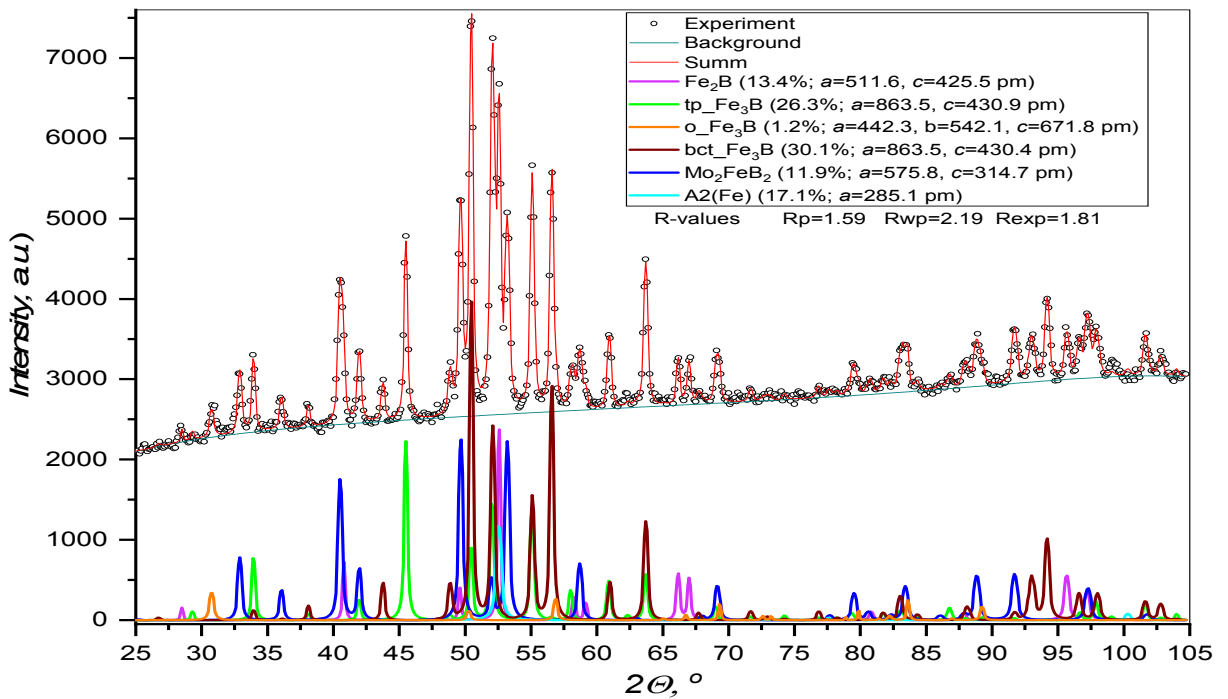


Рисунок 5.18 — Фрагменти повнопрофільного аналізу рентгенівських дифрактограм сплаву № 1 Mo<sub>10</sub>Fe<sub>65</sub>B<sub>25</sub> на Co-K<sub>α</sub> випромінюванні:

a) — в литому стані; б) — відпалений при 1070 °C 5 год.



a)



б)

Рисунок 5.19 — Фрагменти повнопрофільного аналізу рентгенівських дифрактограм сплаву № 37  $\text{Mo}_6\text{Fe}_{64}\text{B}_{30}$  на  $\text{Co-K}_\alpha$  випромінюванні:

а) — в литому стані; б) — відпаленого при  $1090^\circ\text{C}$  15 год.

модифікацій з процедури підгонки критерій якості моделі  $G = R_{wp}/R_{exp}$ , який в ідеальному випадку дорівнює одиниці, погіршується від 1,02 до 2,43.

Приймаючи до уваги все викладене вище, ми вважаємо, що загальна частка бориду  $\text{Mo}_x\text{Fe}_{3-x}\text{B}$  ( $\tau_2$ ) в сплаві методом EBSD вимірюється правильно, але цей метод не здатний розрізнити його ТП (тетрагональну примітивну) та ОЦТ (об'ємноцентровану тетрагональну) алотропні модифікації з наступних причин:

1) зерна тернарної фази  $\text{Mo}_x\text{Fe}_{3-x}\text{B}$  ( $\tau_2$ ), складаються не з окремих зерен ТП- $\tau_2$  чи ОЦТ- $\tau_2$  модифікацій, а із їх суміші;

2) обидві кристалічні ґратки мають схожі параметри:  $a = 863$  пм,  $c = 428-431$  пм для ТП-структури [107, 210] та  $a = 863$  пм,  $c = 429$  пм для ОЦТ алотропної модифікації [176, 205], а їхня відмінність полягає тільки в погасанні у випадку ОЦТ-комірки непарних рефлексів, для яких  $h + k + l = 2n + 1$ ;

3) оскільки непарні рефлекси при типовій для методу EBSD якості зображення є досить слабкими, особливо для суміші алотропних модифікацій бориду  $\text{Mo}_x\text{Fe}_{3-x}\text{B}$  ( $\tau_2$ ), то ймовірно, що програмне забезпечення INCAEnergy при пошуку розв'язку завжди виділяє ОЦТ-структуру як більш просту.

На основі даних РФА на рис. 5.18, б та 5.19, б ми підтверджуємо присутність низькотемпературної ОЦТ-модифікації бориду  $\text{Mo}_x\text{Fe}_{3-x}\text{B}$  ( $\tau_2$ ) у сплаві № 37, відпаленому при  $1090^\circ\text{C}$ , де вона утворилася із високотемпературної ТП-модифікації у процесі охолодження. Ми вважаємо, що з цієї причини включення/матриця, позначені як фаза  $\tau_2$  на рис. 5.13, в, г; 5.14, а, б, в, г демонструють помірну неоднорідність, включаючи розмивання границь зерен. Слід відмітити, що у зразку сплаву № 1  $\text{Mo}_{10}\text{Fe}_{65}\text{B}_{25}$ , відпаленому при  $700^\circ\text{C}$  5 год, та загартованому в рідкому евтектичному сплаві Ga-In (рис. 5.13, д, е), а також у зразку № 37  $\text{Mo}_6\text{Fe}_{64}\text{B}_{30}$ , відпаленому при  $600^\circ\text{C}$  1 год (рис. 5.15, д, е), матриця із фази  $\text{Mo}_x\text{Fe}_{3-x}\text{B}$  ( $\tau_2$ ) є однорідною, що свідчить про завершення перетворення

ТП → ОЦТ при цих температурах. Малі кількості ромбічної фази ( $\rho$ )- $\tau_2$ , очевидно, могли утворитися з ОЦТ  $\tau_2$ -бориду внаслідок спотворення структури у процесі деформації при розбиванні та розтиранні зразка на порошок для рентгенівського фазового аналізу.

Найбільш важливі результати досліджень фазових перетворень у сплавах № 1  $\text{Mo}_{10}\text{Fe}_{65}\text{B}_{25}$  і № 37  $\text{Mo}_6\text{Fe}_{64}\text{B}_{30}$  методами ДТА і високочутливої ДСК, наведені на рис. 5.20, 5.21 і 5.22, демонструють наступне:

1. При дослідженні проб, які були узяті з периферійної частини литих сплавів, закристалізованих в електродуговій печі на мідній водоохолоджуваній подіні чи в установці ДСК у тиглях з оксиду алюмінію  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , ідентифіковано термічні ефекти, викликані магнітним впорядкуванням у фазах ( $\alpha$ -Fe) та  $\text{Fe}_2\text{B}$  при  $770^\circ\text{C}$  (1043 K) та  $704^\circ\text{C}$  (977 K) відповідно, а також перетворення ( $\alpha$ -Fe)  $\leftrightarrow$  ( $\gamma$ -Fe), яке спостерігали при температурі від  $903^\circ\text{C}$  (1176 K) до  $950^\circ\text{C}$  (1223 K). На побудованій нами діаграмі стану системи Fe–B (див. розділ 4) температуру Кюрі  $T_C$  бінарного бориду  $\text{Fe}_2\text{B}$  вказано як  $742^\circ\text{C}$  (1015 K) (див. рис. 4.9), а в [96, 185] її наведено як  $750^\circ\text{C}$  (1023 K). Різницю із отриманим нами для трикомпонентного сплаву значенням  $704^\circ\text{C}$  (977 K) можна пояснити впливом розчиненого молібдену.

2. У пробах з центральної частини литих зразків, а також у зразках, відпалених при субсолідусних температурах, вищезгадані термічні ефекти є сильно або повністю подавленими (рис. 5.20 та 5.21), і замість них спостерігається  $\lambda$ -подібний пік при  $491 \pm 3^\circ\text{C}$  (764 K), пов'язаний із феромагнітно-парамагнітним перетворенням в ОЦТ-модифікації тернарного бориду  $\text{Mo}_x\text{Fe}_{3-x}\text{B}$  ( $\tau_2$ ). Як повідомляється в роботах Савченко, Менушенкова, та ін. [97, 209], температури Кюрі бінарних боридних фаз ТП- $\text{Fe}_3\text{B}$  та ОЦТ-  $\text{Fe}_3\text{B}$  становлять відповідно  $450^\circ\text{C}$  (723 K) та  $520 \pm 5^\circ\text{C}$  (793 K). Остання майже співпадає із визначеною нами (див. розділ 4) температурою Кюрі  $516^\circ\text{C}$  (789 K). Пол та ін. [210] вивчали

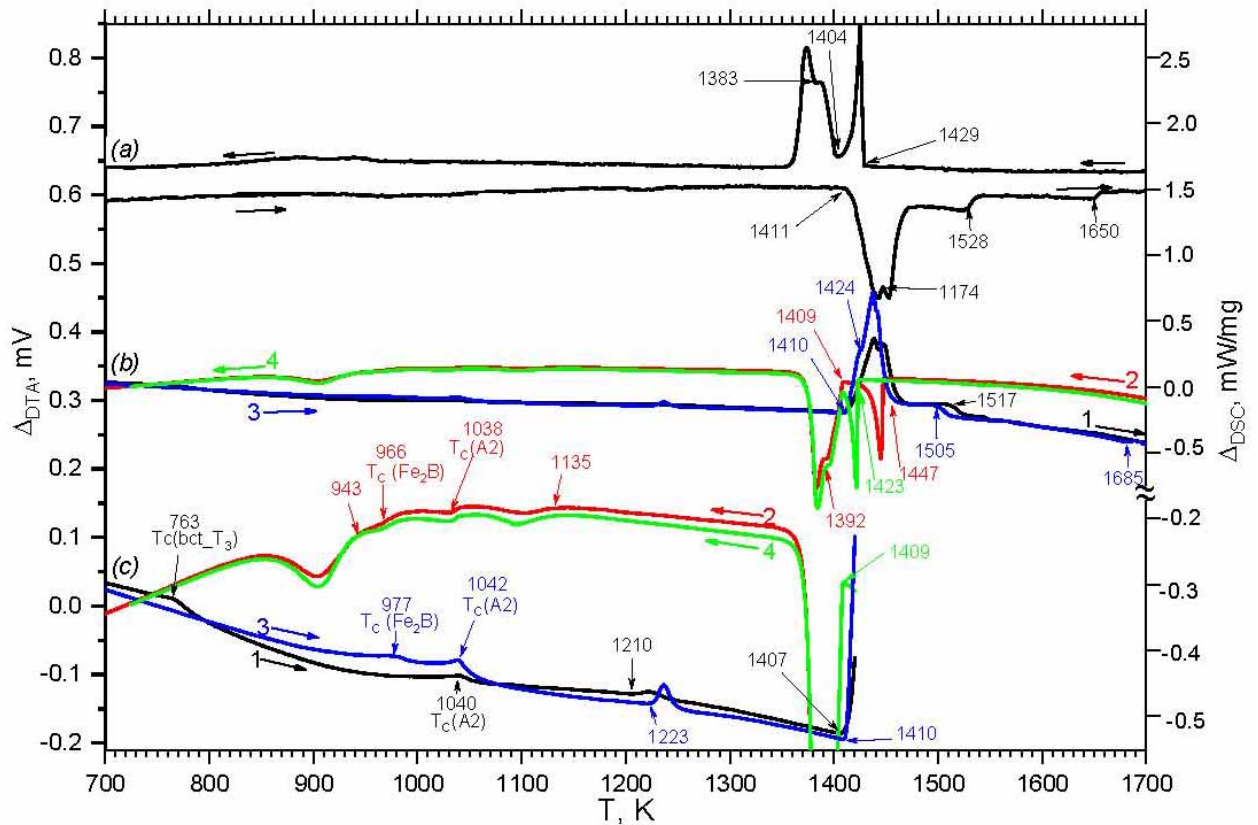


Рисунок 5.20 — Криві ДТА (a) і ДСК (b) та (c) зразків сплаву №1  $\text{Mo}_{10}\text{Fe}_{65}\text{B}_{25}$ , відпаленого при  $1070^\circ\text{C}$  5 год, зняті при швидкості нагріву / охолодження  $20^\circ\text{C} / \text{хв}$ .

У випадках (b) та (c) — одна термограма, відображена у різних масштабах, щоб показати перетворення в твердому стані (c). Криві 1–4 відповідають 1-му нагріву, 1-му охолодженню, 2-му нагріву та 2-му охолодженню.

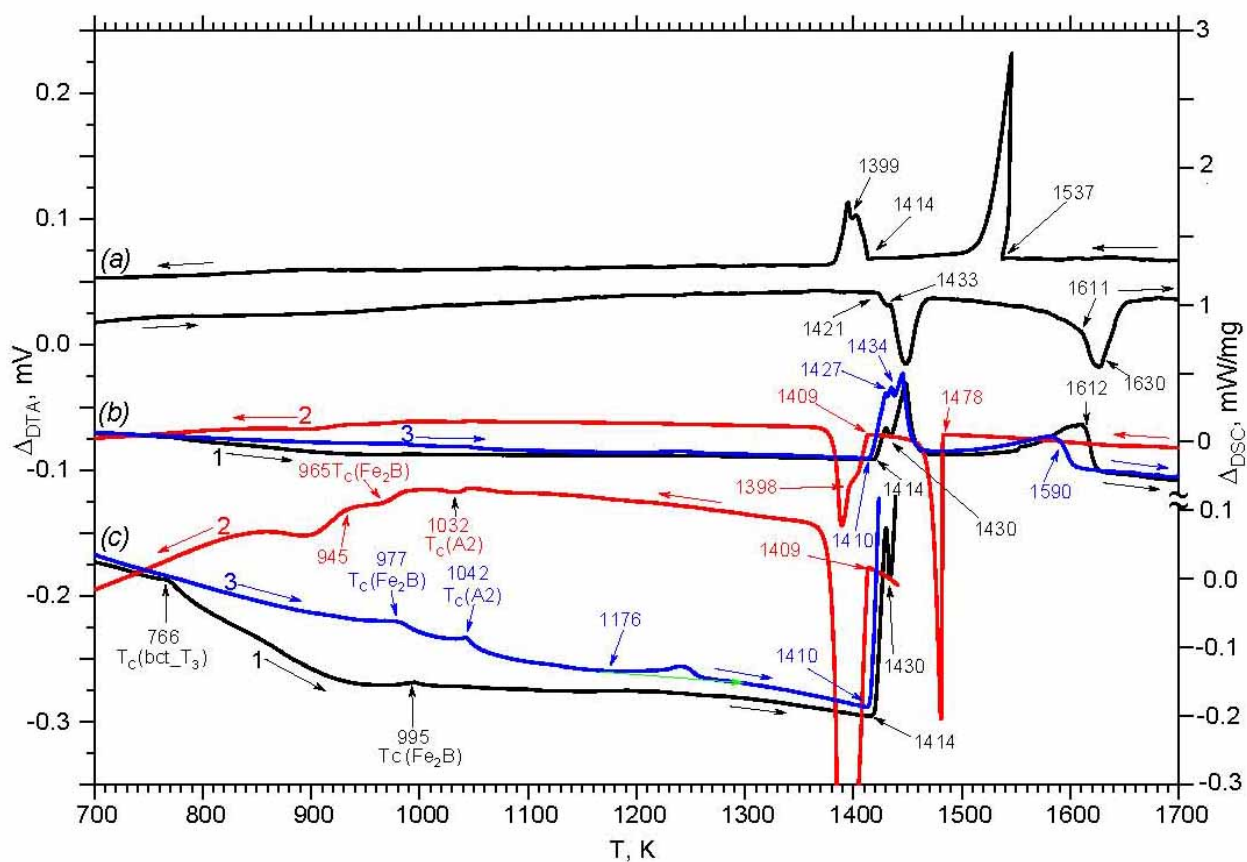
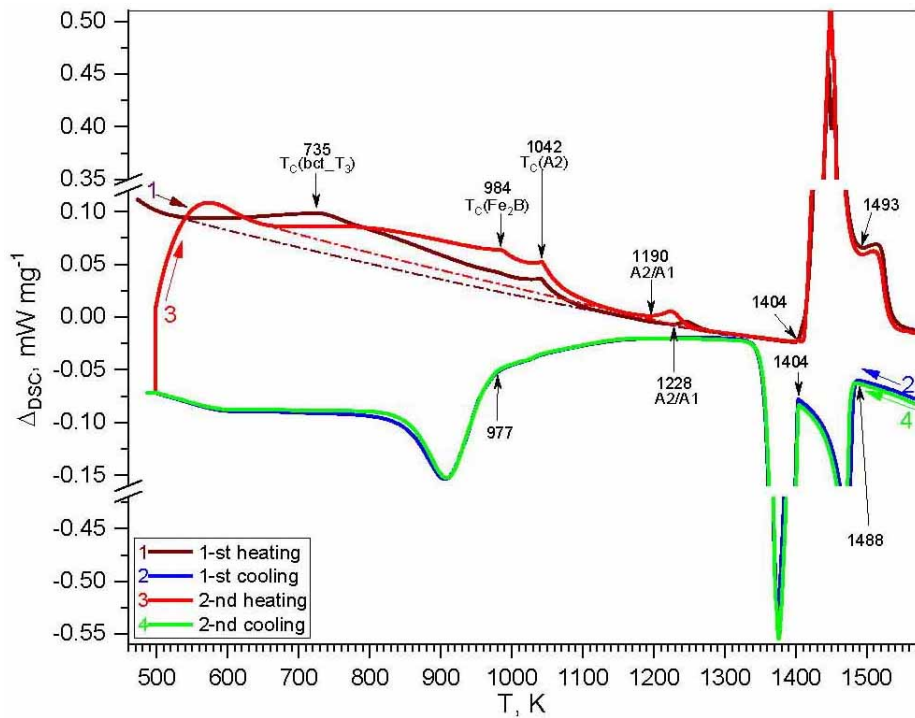


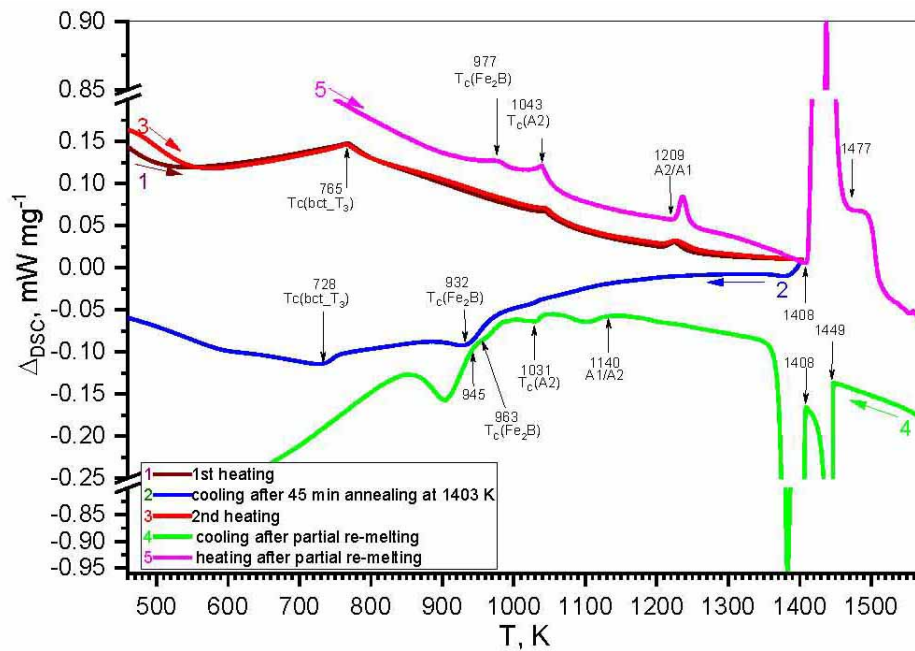
Рисунок 5.21 — Криві ДТА (a) і ДСК (b) та (c) зразків сплаву № 37  $\text{Mo}_6\text{Fe}_{64}\text{B}_{30}$ , відпаленого при  $1090^\circ\text{C}$  15 год, отримані при швидкості нагріву / охолодження  $20^\circ\text{C} / \text{хв}$ .

У випадках (b) та (c) — одна термограма, відображена у різних масштабах для показу перетворення в твердому стані (c). Криві 1–4 відповідають 1-му нагріву, 1-му охолодженню, 2-му нагріву та 2-му охолодженню.





a)



б)

Рисунок 5.22 — Криві ДСК сплаву № 1  $\text{Mo}_{10}\text{Fe}_{65}\text{B}_{25}$ , зняті при швидкості нагріву/ охолодження  $20\text{ }^\circ\text{C} / \text{хв}$ : а) центральна частина литого зразка (криві 1 та 3 відповідають 1-му і 2-му нагріву до  $1400\text{ }^\circ\text{C}$ , криві 3 та 4 — 1-му і 2-му охолодженню до  $227\text{ }^\circ\text{C}$  відповідно); б) зразок, відпалений при  $1070\text{ }^\circ\text{C}$  5 год, (крива 1 відповідає 1-му нагріву до  $1130\text{ }^\circ\text{C}$ , крива 2 — 1-му охолодженню після ізотермічної витримки 45 хв при  $1130\text{ }^\circ\text{C}$ , крива 3 — 2-му нагріву; крива 4 — охолодженню після часткового розплавлення зразка при нагріві до  $1277\text{ }^\circ\text{C}$ ; та крива 5 — наступному нагріву.

сплави складу, близького до  $\text{Mo}_x\text{Fe}_{3-x}\text{V}$  (при  $x=0,01; 0,02; 0,03$  та  $0,10$ ) і ретельно визначали їх кристалічну структуру. Знайдено, що їх зразки містять фазу на основі ТП-  $\text{Fe}_3\text{V}$ , для якої температура Кюрі  $T_C$  дорівнює  $507^\circ\text{C}$  (780 К). Таким чином, отримане нами значення  $491 \pm 3^\circ\text{C}$  (764 К) є дещо нижчим, а теперішній стан наших знань не дозволяє дати вичерпні пояснення щодо причин такої різниці.

3. Для зразка, попередньо відпаленого при  $1070^\circ\text{C}$ , додаткова термообробка в твердому стані шляхом кількох циклів нагріву / охолодження в установці ДСК в діапазоні температур  $100\text{--}1130^\circ\text{C}$  (рис. 5.22), включаючи ізотермічну витримку при  $1130^\circ\text{C}$  45 хв, не призводить до розкладу тернарного бориду ОЦТ- $\text{Mo}_x\text{Fe}_{3-x}\text{V}$ .

4. Термічна обробка зразків при  $750^\circ\text{C}$  (1023 К) та  $600^\circ\text{C}$  (873 К) (тобто вище і нижче широкого екзотермічного ефекту на кривих охолодження (рис. 5.22, а) спричинила значний приріст частки тернарного бориду  $\text{Mo}_x\text{Fe}_{3-x}\text{V}$  ( $\tau_2$ ), порівняно з початковим станом зразків. Тому ми зробили висновок, що цей широкий екзотермічний ефект не викликаний розпадом сполуки  $\tau_2$ , а може бути пов'язаний із магнітно-структурним перетворенням закристиалізованої нерівноважної структурної складової. На кривих охолодження він поєднується зі структурним  $(\gamma\text{-Fe}) \leftrightarrow (\alpha\text{-Fe})$  і парамагнітно-феромагнітними перетвореннями у фазах  $(\alpha\text{-Fe})$  та  $(\text{Fe}_2\text{V})$ . Два останніх відносяться до фазових переходів 2-го роду і дають на кривих нагріву  $\lambda$ -подібні піки, які добре відрізняються від широких ендотермічних ефектів, викликаних фазовими переходами 1-го роду (див. рис. 5.22 а).

5. Периферійна частина литих сплавів після дугової плавки, а також зразочки масою  $0,1\text{--}0,15$  г, закристиалізовані в тигельках у ході ДСК, не містять в своєму складі тернарного бориду  $\text{Mo}_x\text{Fe}_{3-x}\text{V}$  ( $\tau_2$ ). Такі особливості вказують на існування метастабільних процесів кристалізації. Відштовхуючись від факту,

що дослідження відпалених зразків виявило стабільність ТП-модифікації бориду  $\text{Mo}_x\text{Fe}_{3-x}\text{V}$  ( $\tau_2$ ) із кристалічною структурою типу  $\text{Ti}_3\text{P}$ , починаючи від температури, що лежить між 1000 та 1070 °С (ймовірно близькою до 1050 °С) та до температури початку його плавлення, можна зробити висновок, що кристалізація у поверхневих шарах / тонких зразках відбувається за метастабільним шляхом. Розгляд можливих причин такої поведінки сплавів виходить за рамки нашої роботи, спрямованої головним чином на вивчення фазових рівноваг.

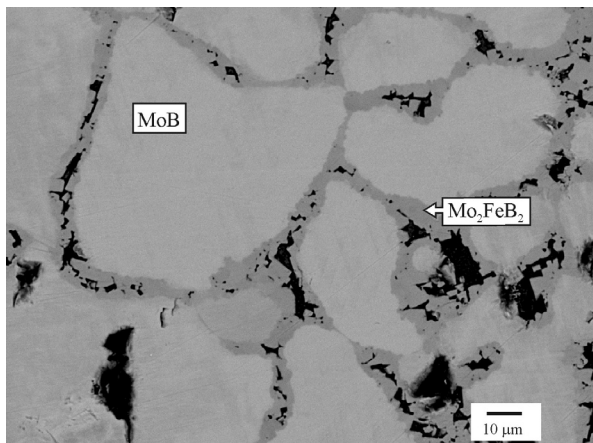
Всі викладені вище спостереження підтверджують, що розчинення близько 2% (ат.) молібдену спричиняє перетворення метастабільного бінарного бориду  $\text{Fe}_3\text{V}$  на стабільний тернарний борид  $\text{Mo}_x\text{Fe}_{3-x}\text{V}$  ( $\tau_2$ ). Це узгоджується з результатом кількох інших публікацій. Так, в роботі Лейте-Яспера та ін. [107] було отримано з порошків зразок  $\text{Mo}_2\text{Fe}_{73}\text{V}_{25}$  ( $\tau_2$ ) шляхом спікання протягом 14 днів при 1050 °С, який виявився однофазним, зі структурою типу  $\text{Ti}_3\text{P}$  (на основі ТП-модифікації триферумбориду  $\text{Fe}_3\text{V}$ ). Однак, фазу  $\text{Mo}_x\text{Fe}_{3-x}\text{V}$  ( $\tau_2$ ) ці автори не включили до побудованого ними ізотермічного перерізу при 1050 °С, натомість вони повідомили, що тернарна фаза на основі  $\text{Fe}_3\text{V}$  є стабільною в інтервалі температур 1080–1110 °С. Набагато раніше Хашке та ін. [105] представили ізотермічний переріз при 1050 °С з тернарною фазою структурного типу  $\text{Ti}_3\text{P}$  та складом  $\text{Mo}_2\text{Fe}_{13}\text{V}_5$  ( $\text{Mo}_{10}\text{Fe}_{65}\text{V}_{25}$ ), але в дослідженні Лейте-Яспера та ін. [107] зразок такого ж складу після відпалу 14 діб при 1050 °С складався із трьох фаз:  $\text{Mo}_2\text{FeV}_2$  ( $\tau_1$ ) +  $\text{Fe}_2\text{V}$  + ( $\alpha$ -Fe). Слід додати, що тернарна фаза на основі  $\text{Fe}_3\text{V}$  відсутня і на ізотермічному перерізі Гладишевського та ін. [104] при 1000 °С. В недавній роботі Пола та ін. [210] зразки  $\text{Mo}_x\text{Fe}_{3-x}\text{V}$  (де  $x=0,0-0,1$ ) у вигляді тонких пластинок 0,5 мм у поперечному перерізі були загартовані у воду після двох тихнів відпалювання при 1050 °С. Рентгенівським фазовим аналізом виявлено, що зразок того ж самого складу  $\text{Mo}_2\text{Fe}_{73}\text{V}_{25}$  також є однофазним, тобто складається з тернарного бориду на основі ТП-модифікації триферумбориду  $\text{Fe}_3\text{V}$ .

## 5.2 Фазові рівноваги за участю бінарних боридів заліза та молібдену

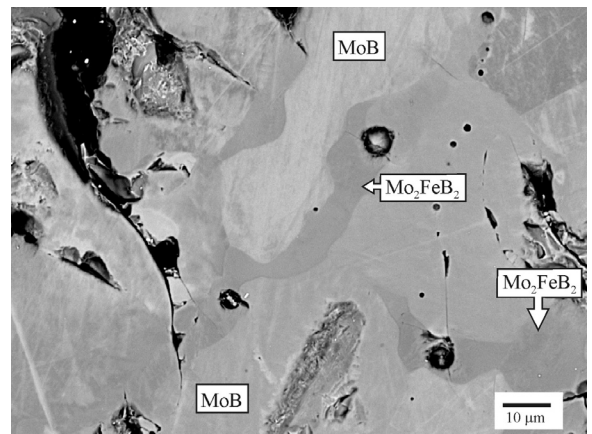
Мікроструктура сплаву № 40  $\text{Mo}_{17}\text{Fe}_{43}\text{V}_{40}$  в литому стані за даними металографії (рис. 5.10, а) і РФА складається з трьох фаз: монобориду  $\text{FeV}$ , гемібориду  $\text{Fe}_2\text{V}$  і тернарного бориду  $\text{Mo}_2\text{FeV}_2$  ( $\tau_1$ ). Первинно в ньому кристалізується тернарний борид  $\text{Mo}_2\text{FeV}_2$  ( $\tau_1$ ) у вигляді великих ромбовидних зерен. Після відпалу при  $1290^\circ\text{C}$  15 год спостерігаємо ті ж самі три фази (рис. 5.10, б). При дослідженні методом ДТА на кривих нагріву литих і відпалених зразків (рис. 5.11, а, б) зафіксовано потужний ендотермічний ефект при температурі  $1363^\circ\text{C}$ , який відповідає початку плавлення та інваріантній чотирифазній реакції  $L_{U6} + \text{FeV} \leftrightarrow \text{Mo}_2\text{FeV}_2 + \text{Fe}_2\text{V}$ .

Мікроструктура литого сплаву № 2  $\text{Mo}_{40}\text{Fe}_{20}\text{V}_{40}$  складається із великих зерен монобориду молібдену  $\alpha\text{-MoV}$ , оточених тернарним боридом  $\text{Mo}_2\text{FeV}_2$  ( $\tau_1$ ) і вказує на інконгруентний характер плавлення цієї тернарної фази (рис. 5.23, а). Температура початку плавлення литого зразка, визначена пірометрично за методом Пірані-Альтертума (табл. 5.1), становить  $1935^\circ\text{C}$ . У зразку, відпаленому прямим пропусканням струму при  $1880^\circ\text{C}$  упродовж 1 год, частка тернарної фази  $\text{Mo}_2\text{FeV}_2$  ( $\tau_1$ ) за даними металографії суттєво зросла (рис. 5.23, б), а за даними РФА він майже повністю складається з цієї фази.

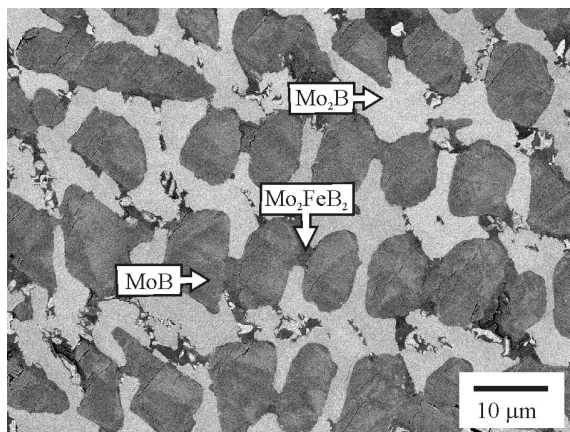
Визначена пірометрично температура початку плавлення сплаву № 41  $\text{Mo}_{55}\text{Fe}_5\text{V}_{40}$  становить  $1940^\circ\text{C}$ . Його мікроструктура (рис. 5.23, в, г) в литому стані і після відпалу при  $1880^\circ\text{C}$  15 год складається із трьох фаз: фази на основі низькотемпературної модифікації монобориду молібдену  $\alpha\text{-MoV}$  та бінарного  $\text{Mo}_2\text{V}$  і тернарного  $\text{Mo}_2\text{FeV}_2$  боридів, що свідчить про існування інваріантної чотирифазної рівноваги  $L_{U2} + \alpha\text{-MoV} \leftrightarrow \text{Mo}_2\text{V} + \text{Mo}_2\text{FeV}_2$  при температурі  $1940 \pm 15^\circ\text{C}$ . В подвійній обмежуючій системі  $\text{Mo-V}$  при температурах солідуса мають місце фазові рівноваги за участю лише однієї модифікації монобориду молібдену, високотемпературного  $\beta\text{-MoV}$ . У трикомпонентній системі  $\text{Mo-Fe-V}$



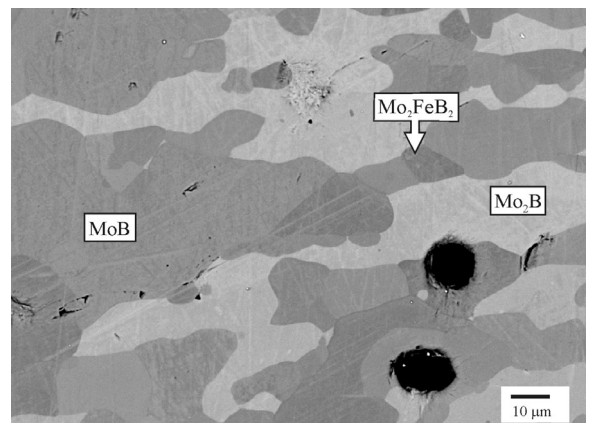
а) №2  $\text{Mo}_{40}\text{Fe}_{20}\text{B}_{40}$ , ЛИТИЙ



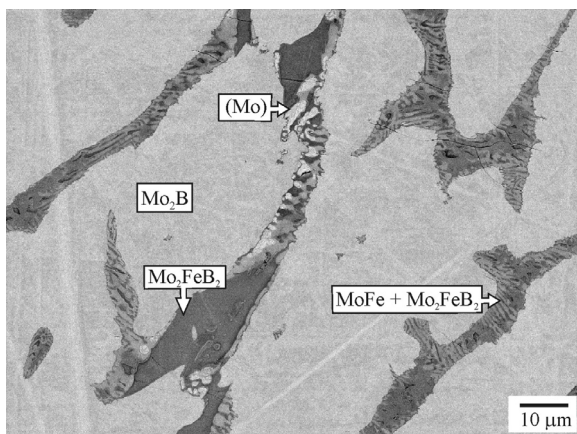
б) №2  $\text{Mo}_{40}\text{Fe}_{20}\text{B}_{40}$  (1880 °C 1 год)



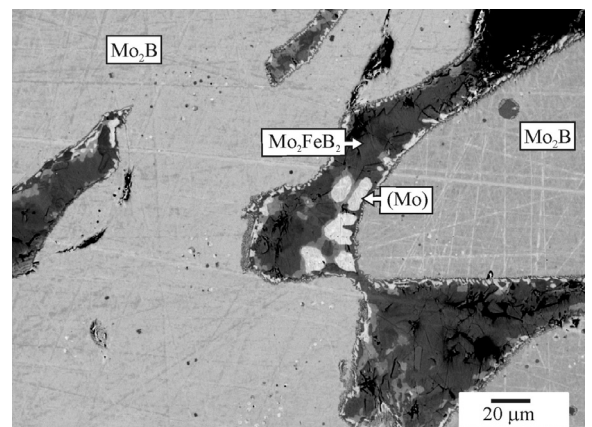
в) №41  $\text{Mo}_{55}\text{Fe}_5\text{B}_{40}$ , ЛИТИЙ



г) №41  $\text{Mo}_{55}\text{Fe}_5\text{B}_{40}$  (1880 °C 15 год)



д) №39  $\text{Mo}_{61}\text{Fe}_9\text{B}_{30}$ , ЛИТИЙ



е) №39  $\text{Mo}_{61}\text{Fe}_9\text{B}_{30}$  (1500 °C 20 год)

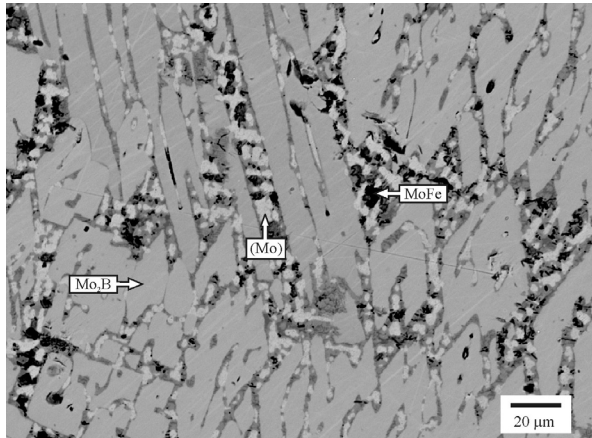
Рисунок 5.23 — Мікроструктура високоборидних сплавів системи Мо–Fe–В

на поверхні солідуса встановлена рівновага  $\alpha\text{-MoV} + \text{Mo}_2\text{V} + \text{Mo}_2\text{FeV}_2$ , із чого з необхідністю випливає існування ще однієї трифазної області —  $\beta\text{-MoV} + \alpha\text{-MoV} + \text{Mo}_2\text{V}$ . Температура початку плавлення в цій вузькій області, розташованій поблизу сторони  $\text{Mo-V}$  трикутника складів, має бути вищою за температуру початку плавлення, ніж у сусідній трифазній області  $\alpha\text{-MoV} + \text{Mo}_2\text{V} + \text{Mo}_2\text{FeV}_2$ . В потрібній системі  $\text{Mo-Fe-V}$  низькотемпературна модифікація монобориду молібдену  $\alpha\text{-MoV}$  існує на поверхні солідуса як тернарна фаза, яка утворюється за перехідною реакцією  $U$ -типу (перитектико-евтектичною):  $L_{UI} + \beta\text{-MoV} \leftrightarrow \text{Mo}_2\text{V} + \alpha\text{-MoV}$ . Слід також зазначити, що дослідження зразка № 41  $\text{Mo}_{55}\text{Fe}_5\text{V}_{40}$  методом ДСК не виявило ніяких перетворень в твердому стані при кількох циклах нагріву / охолодження в інтервалі від кімнатної температури до  $1550^\circ\text{C}$ .

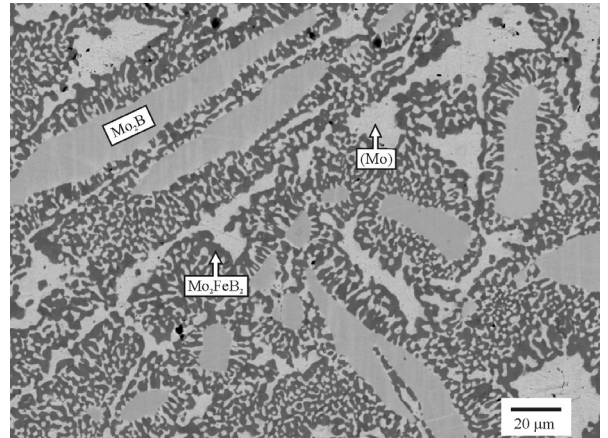
Сплав № 39  $\text{Mo}_{61}\text{Fe}_9\text{V}_{30}$  в литому стані за даними РФА і металографії (рис. 5.23, д, е) трифазний  $\text{Mo}_2\text{V} + \sigma\text{-(MoFe)} + \text{Mo}_2\text{FeV}_2$ . Первинно в ньому кристалізувалися великі зерна гемібориду молібдену  $\text{Mo}_2\text{V}$ . На наступній стадії відбулася спільна кристалізація бінарного і тернарного боридів  $\text{Mo}_2\text{V} + \text{Mo}_2\text{FeV}_2$ , а потім у невеликій кількості виділилася моноваріантна евтектика  $\text{Mo}_2\text{FeV}_2 + \sigma\text{-(MoFe)}$ . Внаслідок відносно великого вмісту тугоплавких боридних фаз  $\text{Mo}_2\text{V}$  і  $\text{Mo}_2\text{FeV}_2$  та малого вмісту порівняно легкоплавкої фази на основі молібдену ( $\text{Mo}$ ) пірометричне вимірювання температури початку плавлення (табл. 5.1) дає, в порівнянні з отриманим методом ДТА, суттєво завищене значення —  $1747^\circ\text{C}$ . В даному випадку перевагу слід віддати даним ДТА. На кривій нагріву литого сплаву № 39 (рис. 5.11, д) присутні два ендотермічних ефекти, один з яких, при  $1525^\circ\text{C}$ , відповідає початку плавлення сплавів трифазної області  $\text{Mo}_2\text{V} + (\text{Mo}) + \text{Mo}_2\text{FeV}_2$ , що досить добре узгоджується з результатом Янга та ін. [108], отриманим шляхом термодинамічного моделювання і розрахунку, а другий ефект — при  $1442^\circ\text{C}$  — інваріантній чотирифазній рівновазі за участю розплаву

і фаз сусідньої трифазної області  $(\text{Mo}) + \text{Mo}_2\text{FeV}_2 + \sigma\text{-(MoFe)}$ . Після відпалу цього сплаву при  $1500^\circ\text{C}$  20 год масивні зерна бінарного бориду  $\text{Mo}_2\text{V}$  збереглися (рис. 5.23, е), а моноваріантна евтектика перетворилася на невеликі зерна фази  $(\text{Mo})$  і тернарного бориду  $\text{Mo}_2\text{FeV}_2$  ( $\tau_1$ ), розташовані навколо великих зерен гемібориду  $\text{Mo}_2\text{V}$ . Відповідна чотирифазна інваріантна рівновага  $U$ -типу  $L_{U3} + \text{Mo}_2\text{V} \leftrightarrow (\text{Mo}) + \text{Mo}_2\text{FeV}_2$  за даними ДТА має місце при температурі  $1524 \pm 15^\circ\text{C}$  (рис. 5.11, д, е). Той же фазовий склад має зразок сплаву № 39 і після відпалу при  $1280^\circ\text{C}$  15 год. Вимірюванням складу фаз методом ЛРСА для трифазної області  $\text{Mo}_2\text{V} + (\text{Mo}) + \text{Mo}_2\text{FeV}_2$  встановлено, що вміст феруму у фазі на основі молібдену  $(\text{Mo})$  при субсолідусній температурі знаходиться на рівні 11–12% (ат.). Отже, при субсолідусних температурах ми отримали такий характер фазових рівноваг у молібденовому куті, який включає двофазну область  $(\text{Mo}) + \text{Mo}_2\text{FeV}_2$ . Такий самий результат було отримано в дослідженнях як Хашке та ін. [105], так і Лейте-Яспера та ін. [107] для температури  $1050^\circ\text{C}$ . Разом з тим, Гладишевський та ін. [104] опублікували ізотермічний переріз системи  $\text{Mo-Fe-V}$  при  $1000^\circ\text{C}$  із альтернативною рівновагою  $\text{Mo}_2\text{V} + \text{R-(Mo}_2\text{Fe}_3)$  (див. рис. 1.6). Ці факти узгоджуються у випадку зміни напрямку фазових рівноваг у молібденовому куті цієї системи за інваріантною реакцією  $(\text{Mo}) + \text{Mo}_2\text{FeV}_2 \leftrightarrow \text{Mo}_2\text{V} + \text{R-(Mo}_2\text{Fe}_3)$  при температурі між  $1000^\circ\text{C}$  і  $1050^\circ\text{C}$ .

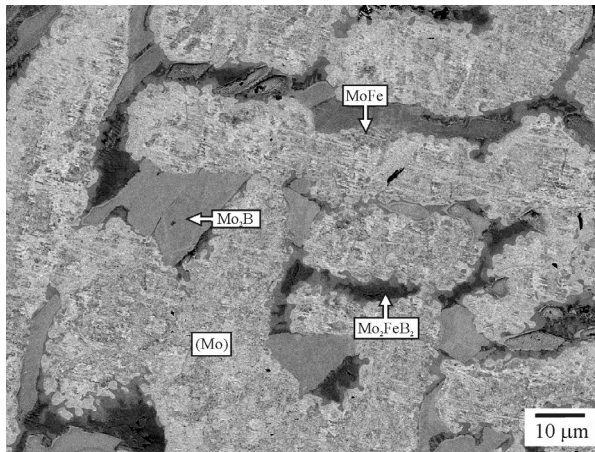
Сплав № 15  $\text{Mo}_{63}\text{Fe}_{13}\text{V}_{24}$  в литому стані (рис. 5.24, а) складається з трьох фаз: бінарного бориду  $\text{Mo}_2\text{V}$ , високотемпературного інтерметаліду  $\sigma\text{-(MoFe)}$  та невеликої кількості фази на основі молібдену  $(\text{Mo})$ . Первинно кристалізованою фазою тут є зерна гемібориду. Після відпалу при  $1400^\circ\text{C}$  5 год фазовий склад зразка змінився (рис. 5.24, б) на рівноважний:  $(\text{Mo}) + \text{Mo}_2\text{FeV}_2 + \text{Mo}_2\text{V}$ , причому остання фаза присутня у незначній кількості. Отже, на поверхні солідуса (рис. 5.1, а) склад сплаву № 15 знаходиться у трифазній області  $(\text{Mo}) + \text{Mo}_2\text{FeV}_2 + \text{Mo}_2\text{V}$  близько до коноди  $(\text{Mo})\text{—Mo}_2\text{FeV}_2$  ( $\tau_1$ ).



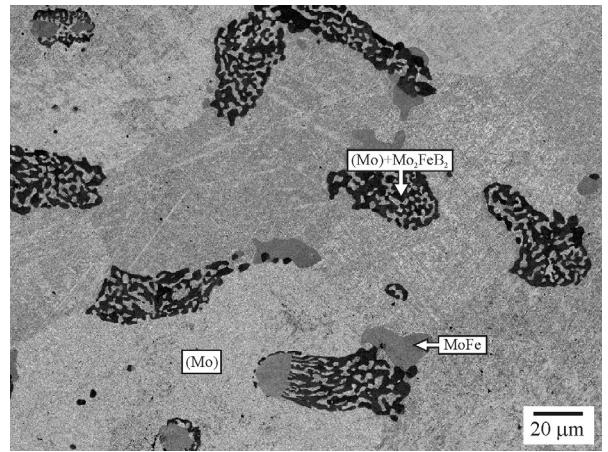
а) №15  $\text{Mo}_{63}\text{Fe}_{13}\text{B}_{24}$ , литий



б) №15  $\text{Mo}_{63}\text{Fe}_{13}\text{B}_{24}$ , (1400 °C 5 год)



в) №31  $\text{Mo}_{80,5}\text{Fe}_{12,5}\text{B}_7$ , литий



з) №31  $\text{Mo}_{80,5}\text{Fe}_{12,5}\text{B}_7$  (1440 °C 15 год)

Рисунок 5.24 — Мікроструктура сплавів системи Mo–Fe–B, багатих на молібден



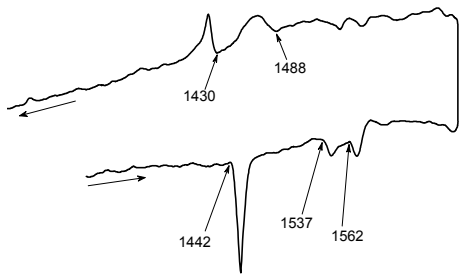
У складі литого сплаву № 31  $\text{Mo}_{80,5}\text{Fe}_{12,5}\text{B}_7$  (рис. 5.24, в) ідентифіковано тернарну фазу  $\text{Mo}_2\text{FeB}_2$ , геміборид  $\text{Mo}_2\text{B}$  і фазу на основі молібдену (Mo), яка тут кристалізується первинною. Після відпалу при  $1760^\circ\text{C}$  15 год, який проходив у твердо-рідкому стані, фазовий склад зразка залишився без змін. Зразок сплаву № 31, відпалений при  $1440^\circ\text{C}$  20 год, складається за даними РФА і металографії (рис. 5.24, г) із фази на основі молібдену (Mo), високотемпературної інтерметалідної фази  $\sigma$ -(MoFe) і тернарного бориду  $\text{Mo}_2\text{FeB}_2$  ( $\tau_1$ ). Це вказує на існування такої трифазної області на поверхні солідуса і відповідної чотирифазної інваріантної рівноваги  $U$ -типу:  $L_{U4} + (\text{Mo}) \leftrightarrow \sigma\text{-(MoFe)} + \text{Mo}_2\text{FeB}_2$  при температурі  $1448 \pm 15^\circ\text{C}$  (рис. 5.25, б).

### 5.3 Область фазових рівноваг за участю інтерметалідів

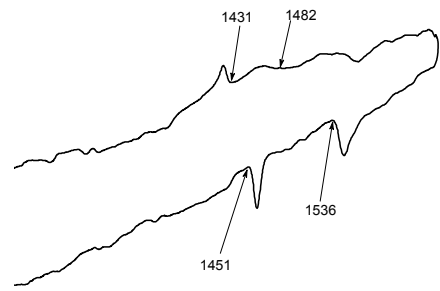
Як відомо, у подвійній обмежуючій системі Mo–Fe існує чотири інтерметалідні фази (див. табл. 1.3):  $\sigma$ -(MoFe),  $\mu$ -( $\text{Mo}_6\text{Fe}_7$ ), R-( $\text{Mo}_2\text{Fe}_3$ ) і  $\lambda$ -( $\text{MoFe}_2$ ). Внаслідок близького складу інтерметалідів  $\sigma$ ,  $\mu$  та R металографічна ідентифікація їх методами СЕМ / ЛРСА наштовхнулася на певні труднощі. Тому при дослідженні фазових рівноваг і перетворень у потрійній системі Mo–Fe–B велику роль відіграли методи рентгенівського фазового аналізу і, особливо, диференційного термічного аналізу.

#### 5.3.1 Фазові рівноваги за участю високотемпературної фази $\sigma$ -(MoFe)

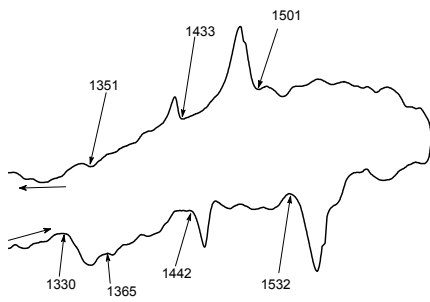
Склади сплавів № 13  $\text{Mo}_{47}\text{Fe}_{41}\text{B}_{12}$  і № 14  $\text{Mo}_{56}\text{Fe}_{32}\text{B}_{12}$  на поверхні солідуса знаходяться в трифазній області (Mo) +  $\text{Mo}_2\text{FeB}_2$  +  $\sigma$ -(MoFe). За даними РФА і металографії зразків у литому стані внаслідок нерівноважної кристалізації ці два сплави є чотирифазними (рис. 5.26, а, в):  $\sigma$ -(MoFe) +  $\mu$ -( $\text{Mo}_6\text{Fe}_7$ ) +  $\text{Mo}_2\text{B}$  + (Mo). Сплав № 13, відпалений при  $1400^\circ\text{C}$  5 год (рис. 5.26, б) складається з



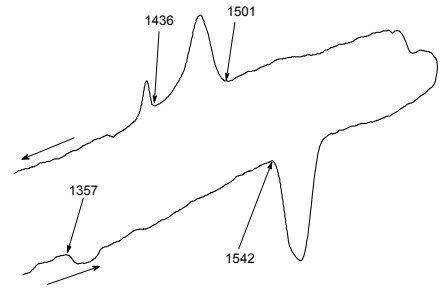
а) №31  $\text{Mo}_{80,5}\text{Fe}_{12,5}\text{B}_7$ , литий



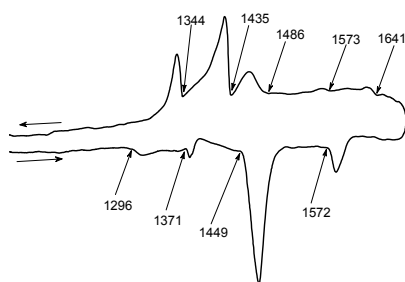
б) №31  $\text{Mo}_{80,5}\text{Fe}_{12,5}\text{B}_7$  (1440 °C 20 год)



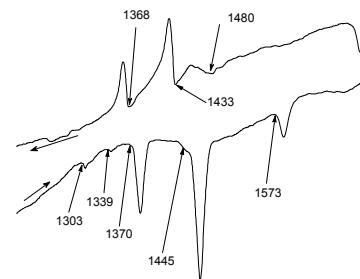
в) №15  $\text{Mo}_{63}\text{Fe}_{13}\text{B}_{24}$ , литий



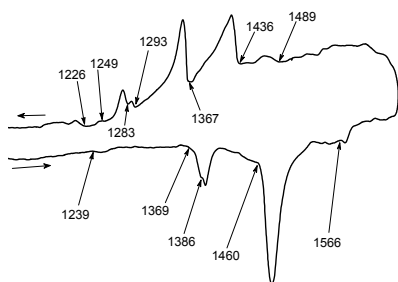
г) №15  $\text{Mo}_{63}\text{Fe}_{13}\text{B}_{24}$  (1400 °C 5 год)



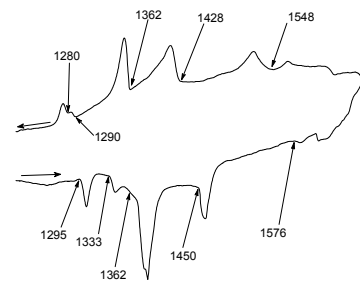
д) №14  $\text{Mo}_{56}\text{Fe}_{32}\text{B}_{12}$ , литий



е) №14  $\text{Mo}_{56}\text{Fe}_{32}\text{B}_{12}$  (1400 °C 5 год)

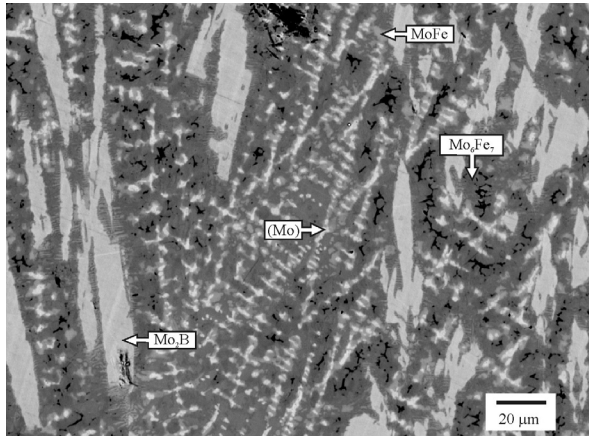


ж) №13  $\text{Mo}_{47}\text{Fe}_{41}\text{B}_{12}$ , литий

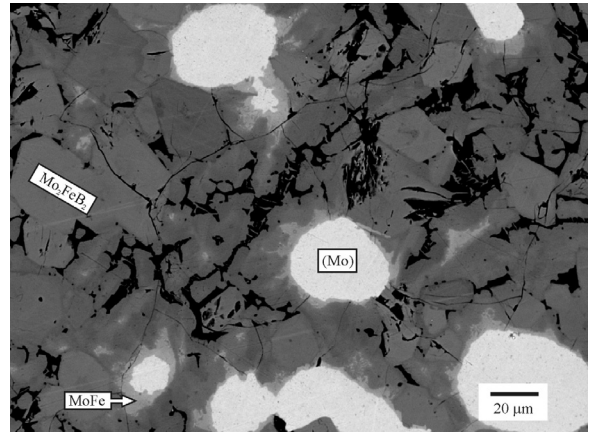


з) №13  $\text{Mo}_{47}\text{Fe}_{41}\text{B}_{12}$  (1400 °C 5 год)

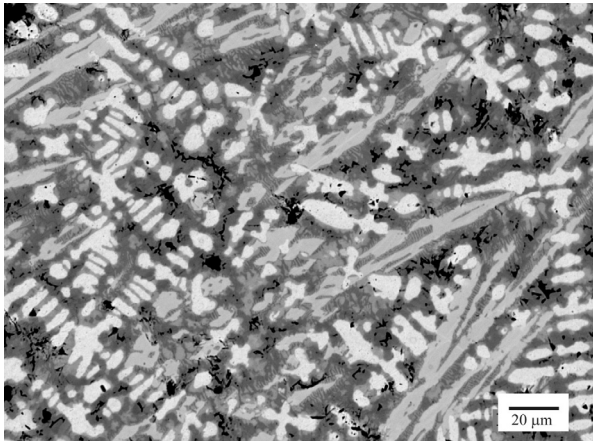
Рисунок 5.25 — Диференційні термічні криві нагріву і охолодження сплавів системи  $\text{Mo-Fe-B}$ , багатих на молібден



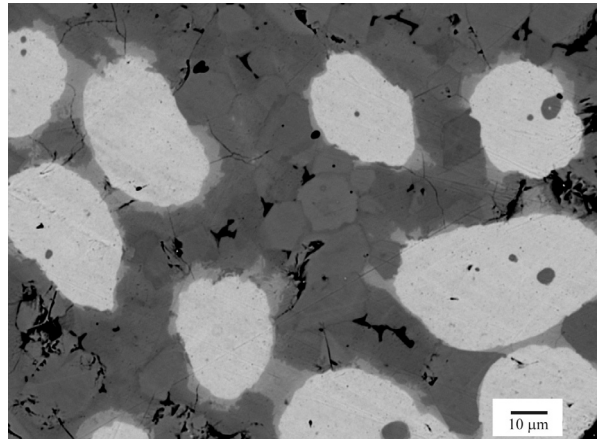
а) №13  $\text{Mo}_{47}\text{Fe}_{41}\text{B}_{12}$ , литий



б) №13  $\text{Mo}_{47}\text{Fe}_{41}\text{B}_{12}$  (1400 °C 5 год)



в) №14  $\text{Mo}_{56}\text{Fe}_{32}\text{B}_{12}$ , литий



з) №14  $\text{Mo}_{56}\text{Fe}_{32}\text{B}_{12}$ , (1400 °C 5 год)

Рисунок 5.26 — Мікроструктура сплавів системи Мо–Fe–В, багатих на молібден.

інших чотирьох фаз:  $\sigma$ -(MoFe) +  $\mu$ -(Mo<sub>6</sub>Fe<sub>7</sub>) + (Mo) + Mo<sub>2</sub>FeB<sub>2</sub>, що свідчить про частковий розпад фази  $\sigma$ -(MoFe) в ході охолодження з піччю. Сплав № 14 після такого ж відпалу (рис. 5.26, г) внаслідок повного проходження вказаного розпаду високотемпературного інтерметаліду  $\sigma$ -(MoFe) складається з трьох фаз: (Mo) + Mo<sub>2</sub>FeB<sub>2</sub> +  $\mu$ -(Mo<sub>6</sub>Fe<sub>7</sub>). За даними ДТА для відпалених сплавів (рис. 5.25, е, з) температура початку плавлення у трифазній області (Mo) + Mo<sub>2</sub>FeB<sub>2</sub> +  $\sigma$ -(MoFe) становить  $1448 \pm 15$  °С, що відповідає згаданій вже перехідній рівновазі *U*-типу:  $L_{U4} + (Mo) \leftrightarrow \sigma\text{-(MoFe)} + Mo_2FeB_2$ . При цьому на кривих нагріву та охолодження литих і відпалених сплавів №/№ 13 і 14 спостерігається каскад термічних ефектів (рис. 5.26, д, е, ж, з) із повторюваними температурами, викликаних відповідними перехідними (перитектико-евтектичними) чотири-фазними реакціями, відображеними на діаграмі плавкості (рис. 5.3) і поверхні ліквідуса (рис. 5.2), а саме: *U*<sub>3</sub> при 1524 °С, *U*<sub>4</sub> при 1448 °С, *U*<sub>5</sub> при 1375 °С, *U*<sub>7</sub> при 1340 °С та *U*<sub>8</sub> при температурі 1299 °С. Дана особливість дозволяє впевнено визначити температури ізотермічних площин (трифазних областей) на поверхні солідуса і зорієнтуватися у почерговості проходження фазових перетворень, що мають місце при кристалізації сплавів, багатих на молібден. Усі інваріантні рівноваги в потрійній системі Мо–Fe–В перераховано також далі в табл. 5.4. при порівнянні результатів експериментального дослідження з параметрами інваріантних рівноваг, розрахованими за допомогою термодинамічного моделювання (див. розділ 5.5).

### 5.3.2 Фазові рівноваги за участю інтерметалідів

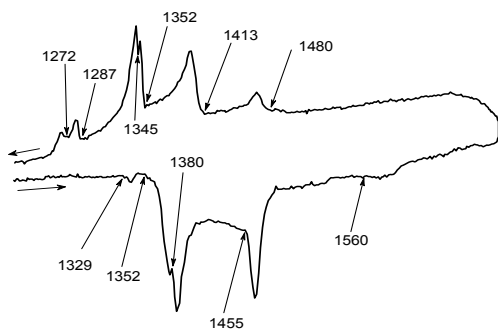
#### $\mu$ -(Mo<sub>6</sub>Fe<sub>7</sub>) та R-(Mo<sub>2</sub>Fe<sub>3</sub>).

Загалом на кривих нагріву сплавів цієї області № 11 Mo<sub>37</sub>Fe<sub>51</sub>B<sub>12</sub>, № 12 Mo<sub>41</sub>Fe<sub>47</sub>B<sub>12</sub>, № 30 Mo<sub>45</sub>Fe<sub>48</sub>B<sub>7</sub> і № 34 Mo<sub>44</sub>Fe<sub>38</sub>B<sub>18</sub> спостерігаємо ряд повторюваних термічних ефектів (рис. 5.27), які близькі один до одного, але впевнено

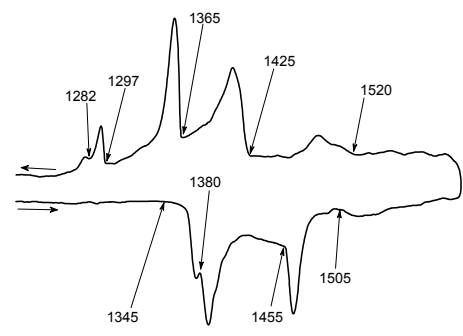
ідентифікуються методом ДТА. Із аналізу сукупності термограм для сплавів інтерметалідної області потрійної системи Мо–Fe–В можна зробити висновок, що дані термічні ефекти повторюються при значеннях температури близько 1340, 1370–1380 і 1383–1388 °С, що вказує на наявність трьох реакцій при близьких значеннях температури і концентрацій, а саме: чотирифазних інваріантних рівноваг  $U_7$ ,  $U_5$  та  $P_1$ , відповідно відображених на діаграмі плавкості (рис. 5.3) та поверхні ліквідуса (рис. 5.2) як вершини невеличкого трикутного поля первинної кристалізації  $\mu$ -фази ( $\text{Mo}_6\text{Fe}_7$ ).

В мікроструктурі литого сплаву №34  $\text{Mo}_{44}\text{Fe}_{38}\text{B}_{18}$  (рис. 5.28, а) важко встановити первинну фазу, ймовірно, це тернарний борид  $\text{Mo}_2\text{FeB}_2$  ( $\tau_1$ ). На наступній стадії кристалізація тернарного бориду  $\text{Mo}_2\text{FeB}_2$  відбувалася спільно із фазою на основі молібдену (Мо). Після відпалу сплаву №34 його мікроструктура виглядає практично двофазною (рис. 5.28, б) та складається з інтерметаліду  $\mu$ -( $\text{Mo}_6\text{Fe}_7$ ) і тернарного бориду  $\text{Mo}_2\text{FeB}_2$  ( $\tau_1$ ), а методом РФА зафіксовано наявність ще й невеликої кількості високотемпературної фази  $\sigma$ -( $\text{MoFe}$ ).

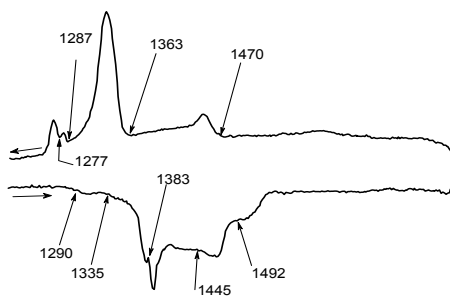
В результаті дослідження сплаву №30  $\text{Mo}_{45}\text{Fe}_{48}\text{B}_7$ , відпаленого при 1290 °С 15 год, методами металографії (рис. 5.28, г) і РФА виявлено, що його склад знаходиться в трифазній області  $\sigma$ -( $\text{MoFe}$ ) +  $\mu$ -( $\text{Mo}_6\text{Fe}_7$ ) +  $\text{Mo}_2\text{FeB}_2$ . За даними РФА в литому стані сплав №30 містить чотири фази:  $\mu$ -( $\text{Mo}_6\text{Fe}_7$ ) +  $\sigma$ -( $\text{MoFe}$ ) + R-( $\text{Mo}_2\text{Fe}_3$ ) +  $\text{Mo}_2\text{FeB}_2$ . Крім того, на знімку його мікроструктури (рис. 5.28, в) можна спостерігати залишки дендритів первинної фази на основі молібдену (Мо), які залишилися після проходження каскаду реакцій в ході нерівноважної кристалізації. При дослідженні методом ДТА на кривій нагріву литого сплаву №30 спостерігаємо каскад відповідних термічних ефектів (рис. 5.27, в). Пологий ендотермічний ефект, що починається при температурі близько 1335 °С, відповідає чотирифазній інваріантній рівновазі перехідного



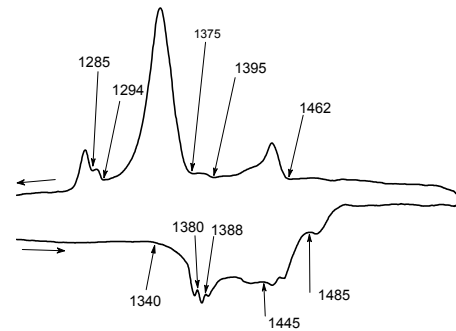
а) №34  $\text{Mo}_{44}\text{Fe}_{38}\text{B}_{18}$ , ЛИТИЙ



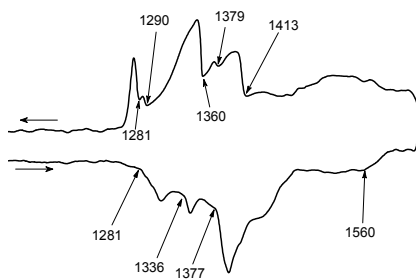
б) №34  $\text{Mo}_{44}\text{Fe}_{38}\text{B}_{18}$  (1290 °C 15 год)



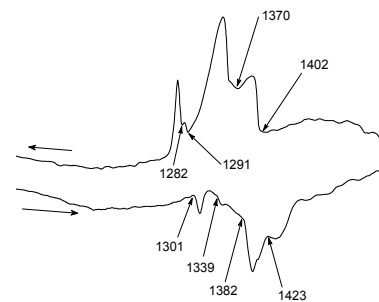
в) №30  $\text{Mo}_{45}\text{Fe}_{48}\text{B}_7$ , ЛИТИЙ



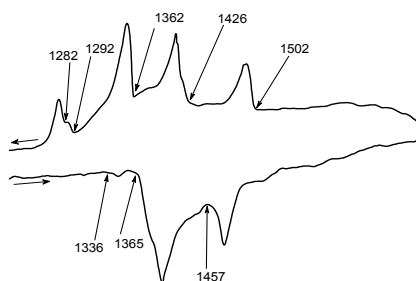
г) №30  $\text{Mo}_{45}\text{Fe}_{48}\text{B}_7$  (1290 °C 15 год)



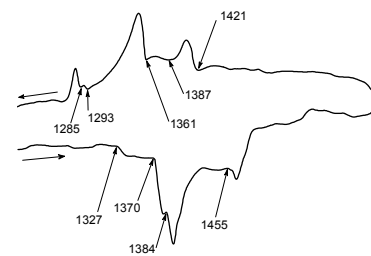
д) №11  $\text{Mo}_{37}\text{Fe}_{51}\text{B}_{12}$ , ЛИТИЙ



е) №11  $\text{Mo}_{37}\text{Fe}_{51}\text{B}_{12}$  (1300 °C 5 год)

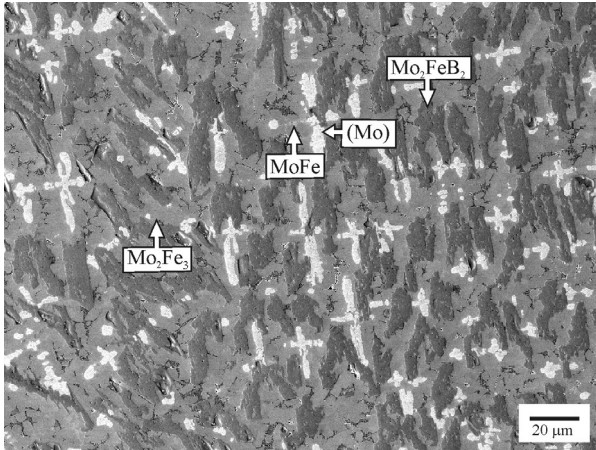


ж) №12  $\text{Mo}_{41}\text{Fe}_{47}\text{B}_{12}$ , ЛИТИЙ

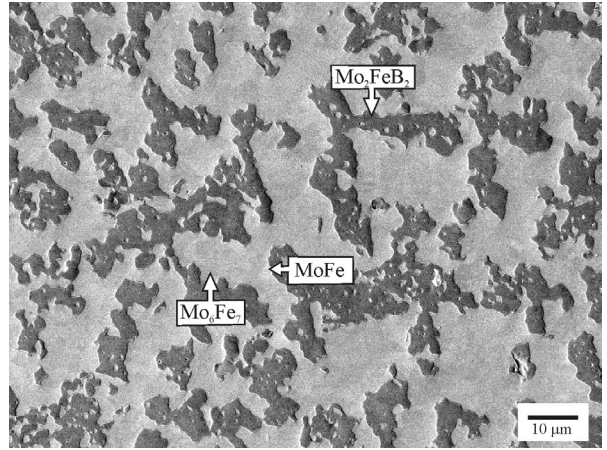


з) №12  $\text{Mo}_{41}\text{Fe}_{47}\text{B}_{12}$  (1300 °C 5 год)

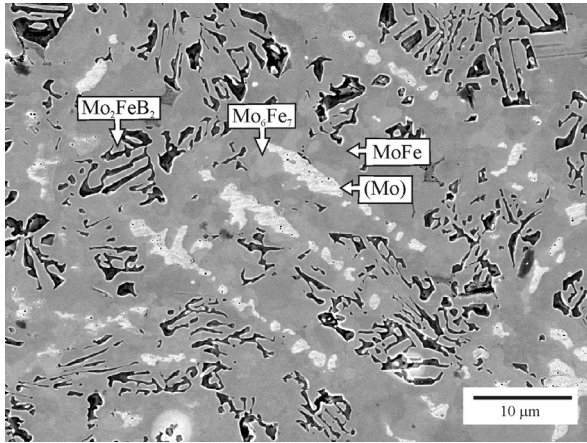
Рисунок 5.27 — Диференційні термічні криві нагріву і охолодження сплавів, що містять інтерметалідну фазу  $\mu\text{-(Mo}_6\text{Fe}_7)$ .



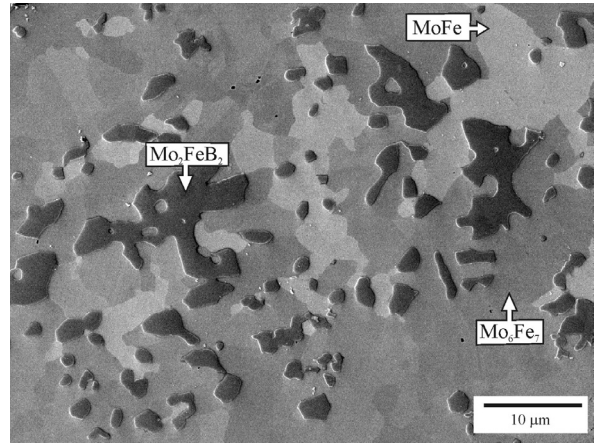
а) №34  $\text{Mo}_{44}\text{Fe}_{38}\text{B}_{18}$ , литий



б) №34  $\text{Mo}_{44}\text{Fe}_{38}\text{B}_{18}$  (1290 °C 15 год)



в) №30  $\text{Mo}_{45}\text{Fe}_{48}\text{B}_7$ , литий



з) №30  $\text{Mo}_{45}\text{Fe}_{48}\text{B}_7$  (1290 °C 15 год)

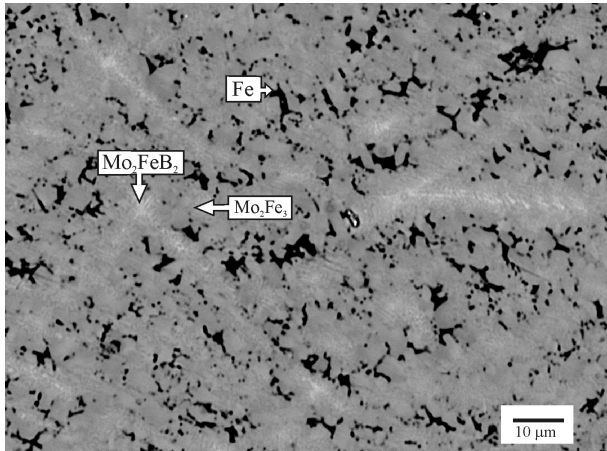
Рисунок 5.28 — Мікроструктура сплавів системи Мо–Fe–В у трифазній області  $\sigma\text{-(MoFe)} + \mu\text{-(Mo}_6\text{Fe}_7) + \text{Mo}_2\text{FeB}_2\text{(}\tau_1\text{)}$ .

типу  $L_{U7} + \mu\text{-(Mo}_6\text{Fe}_7) \leftrightarrow \text{R-(Mo}_2\text{Fe}_3) + \text{Mo}_2\text{FeB}_2$ . Він зливається з термічним ефектом, обумовленим іншою реакцією  $U$ -типу за участю рідкої фази:  $L_{U5} + \sigma\text{-(MoFe)} \leftrightarrow \mu\text{-(Mo}_6\text{Fe}_7) + \text{Mo}_2\text{FeB}_2$ . Наступний різкий ендотермічний ефект при температурі  $1383^\circ\text{C}$  відповідає перитектичній чотирифазній рівновазі  $L_{P1} + \sigma\text{-(MoFe)} + \text{R-(Mo}_2\text{Fe}_3) \leftrightarrow \mu\text{-(Mo}_6\text{Fe}_7)$ . На кривій нагріву відпаленого сплаву № 30 (рис. 5.27, г) вони чітко розділяються і спостерігаємо послідовно всі три ефекти  $U_7$ ,  $U_5$  та  $P_1$  при відповідних температурах  $1340$ ,  $1380$  і  $1388^\circ\text{C}$ .

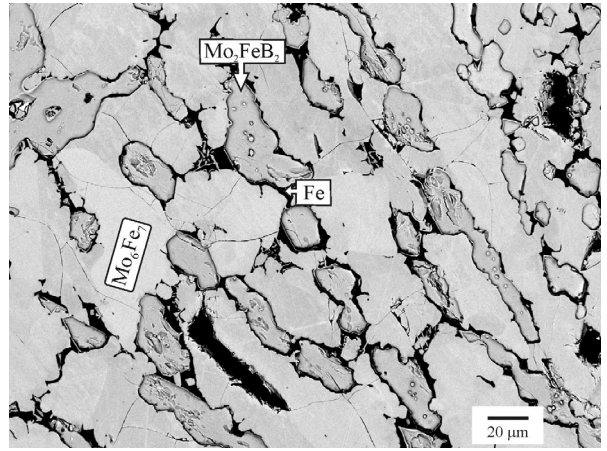
Фазовий склад сплаву № 12  $\text{Mo}_{41}\text{Fe}_{47}\text{B}_{12}$  як в литому стані, так і після відпалу при  $1300^\circ\text{C}$  5 год за даними РФА є практично двофазним і складається з інтерметаліду  $\mu\text{-(Mo}_6\text{Fe}_7)$  та тернарного бориду  $\text{Mo}_2\text{FeB}_2$  ( $\tau_1$ ). Сплав № 11  $\text{Mo}_{37}\text{Fe}_{51}\text{B}_{12}$  за даними РФА також складається з тих самих двох фаз, а його металографічне дослідження (рис. 5.29, а, б) виявило у відпаленому зразку ще й невелику кількість фази на основі заліза ( $\alpha\delta\text{-Fe}$ ). Дані РФА і ДТА для сплавів №/№ 11 і 12 (рис. 5.27, д, е, ж, з) вказують на існування чотирифазної інваріантної рівноваги за участю рідкої фази:  $L_{U7} + \mu\text{-(Mo}_6\text{Fe}_7) \leftrightarrow \text{R-(Mo}_2\text{Fe}_3) + \text{Mo}_2\text{FeB}_2$  при температурі  $1340 \pm 10^\circ\text{C}$ .

Таким чином, характер фазових рівноваг і дані ДТА однозначно свідчать про існування при температурах плавлення / кристалізації у потрійній системі  $\text{Mo-Fe-B}$  інтерметалідної фази  $\mu\text{-(Mo}_6\text{Fe}_7)$ , яка при субсолідусних температурах знаходиться у відповідних трифазних рівновагах із високотемпературними бінарними фазами  $\sigma\text{-(MoFe)}$  та  $\text{R-(Mo}_2\text{Fe}_3)$  і тернарним боридом  $\text{Mo}_2\text{FeB}_2$  ( $\tau_1$ ). Згідно з діаграмою стану подвійної обмежуючої системи  $\text{Mo-Fe}$  [34], утворення інтерметаліду  $\mu\text{-(Mo}_6\text{Fe}_7)$  в ній відбувається у твердому стані за перитектоїдною реакцією  $\sigma\text{-(MoFe)} + \text{R-(Mo}_2\text{Fe}_3) \leftrightarrow \mu\text{-(Mo}_6\text{Fe}_7)$  при температурі  $1372^\circ\text{C}$ . Тому в системі  $\text{Mo-Fe-B}$  вузька трифазна область  $\sigma\text{-(MoFe)} + \mu\text{-(Mo}_6\text{Fe}_7) + \text{R-(Mo}_2\text{Fe}_3)$  існує поблизу сторони  $\text{Mo-Fe}$  трикутника складів. При цьому утворення тер-

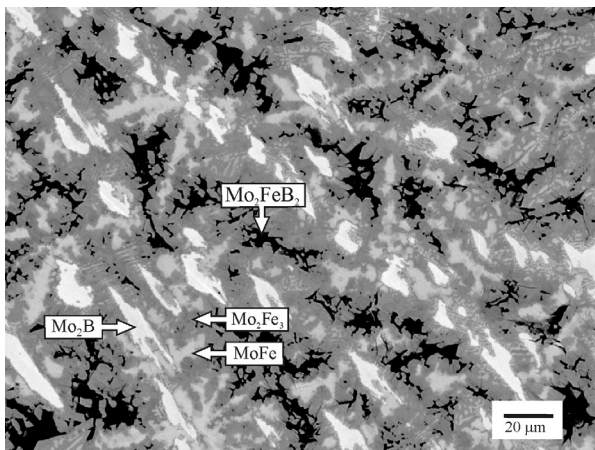




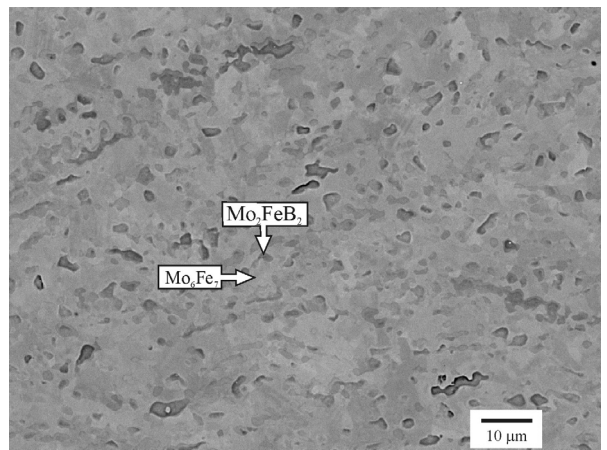
а) №11  $\text{Mo}_{37}\text{Fe}_{51}\text{B}_{12}$ , литий



б) №11  $\text{Mo}_{37}\text{Fe}_{51}\text{B}_{12}$  (1300 °C 5 год)



в) №12  $\text{Mo}_{41}\text{Fe}_{47}\text{B}_{12}$ , литий



з) №12  $\text{Mo}_{41}\text{Fe}_{47}\text{B}_{12}$ , (1300 °C 5 год)

Рисунок 5.29 — Мікроструктура сплавів системи Мо–Fe–В у області рівноваг тернарної фази  $\text{Mo}_2\text{FeB}_2$  ( $\tau_1$ ) із інтерметалідами на основі складів  $\text{Mo}_6\text{Fe}_7$  ( $\mu$ ) та  $\text{Mo}_2\text{Fe}_3$  (R).

нарної фази на основі інтерметаліду  $\mu$ -(Mo<sub>6</sub>Fe<sub>7</sub>) в трикомпонентній системі за температури близько 1383–1388 °С можливе за двома альтернативними способами: за перитектичною реакцією  $L_{P1} + \sigma$ -(MoFe) + R-(Mo<sub>2</sub>Fe<sub>3</sub>)  $\leftrightarrow$   $\mu$ -(Mo<sub>6</sub>Fe<sub>7</sub>) або за перехідною реакцією (перитектико-евтектичною):  $L_U + \sigma$ -(MoFe)  $\leftrightarrow$   $\mu$ -(Mo<sub>6</sub>Fe<sub>7</sub>) + R-(Mo<sub>2</sub>Fe<sub>3</sub>). Виміри складу фаз в потрібній системі Mo–Fe–В методом ЛРСА показують практично нульову розчинність бору в усіх трьох інтерметалідних фазах, тобто, трифазна область  $\sigma + \mu + R$  має вигляд виродженого трикутника, вершини якого лежать майже на одній прямій (див. рис. 5.1, а, б). Тому, виходячи з того, що вміст бору в утворюваній з розплаву інтерметалідній  $\mu$ -фазі має бути малим, слід віддати перевагу першому способу її кристалізації, тобто, перитектичній реакції  $L_{P1} + \sigma$ -(MoFe) + R-(Mo<sub>2</sub>Fe<sub>3</sub>)  $\leftrightarrow$   $\mu$ -(Mo<sub>6</sub>Fe<sub>7</sub>).

#### **5.4 Діаграма плавкості при вмісті бору до 50 % (ат.) за результатами експериментів**

За результатами експериментальних досліджень литих і відпалених сплавів системи Mo–Fe–В нами побудовано її діаграму плавкості (див. рис. 5.3) при вмісті бору до 50 % (ат.). В області, багатій на молібден, відбувається каскад процесів перехідних (перитектико-евтектичних) перетворень  $U_1$ – $U_4$  за участю розплаву. При збільшенні вмісту заліза біля сторони Mo–В діаграми плавкості відбувається стрімке падіння температур плавлення / кристалізації сплавів: від температури перитектичного утворення гемібориду Mo<sub>2</sub>V при 2268 °С (точка  $p_1$ ) і температури двофазної евтектики Mo<sub>2</sub>V + (Mo) при 2178 °С (точка  $e_1$ ) з боку подвійної обмежуючої системи Mo–В до температури інваріантної реакції  $U$ -типу:  $L_{U4} + (Mo)$   $\leftrightarrow$   $\sigma$ -(MoFe) + Mo<sub>2</sub>FeV<sub>2</sub> при 1448 °С.

В свою чергу, з боку подвійної обмежуючої системи Mo–Fe при додаванні

третього компонента бору, також відбувається падіння температур плавлення / кристалізації сплавів від температури перитектичного утворення інтерметалідної фази  $\sigma$  при 1612 °С (на основі еквіатомного складу МоFe) до температури 1448 °С згаданої вище перехідної реакції  $U_4$  в трикомпонентній системі Мо–Fe–В.

Крива спільної кристалізації монобориду  $\alpha$ -МоВ і тернарного бориду  $\text{Mo}_2\text{FeB}_2$  ( $\tau_1$ ), яка виходить з інваріантної точки  $U_2$  і спрямована в бік збільшення вмісту заліза і бору, проходить в точці  $p_{2 \max}$  через локальний максимум при температурі не нижче 1940 °С, який відповідає квазібінарній перитектичній реакції  $L_{p_{2 \max}} + \alpha\text{-MoB} \leftrightarrow \text{Mo}_2\text{FeB}_2$ .

В області, багатій на залізо, вздовж лінії спільної кристалізації інтерметалідних фаз і тернарного бориду  $\text{Mo}_2\text{FeB}_2$  ( $\tau_1$ ) розташовані точки складу рідкої фази, яка бере участь в численних процесах перехідних фазових перетворень  $U_5$  і  $U_7-U_9$ , що відбуваються при зниженні температури розплаву. Із боку подвійної обмежуючої системи Мо–Fe додавання бору як третього компонента також супроводжується зниженням температур плавлення / кристалізації від температури перитектичного утворення інтерметаліду R-( $\text{Mo}_2\text{Fe}_3$ ) при 1487 °С (точка  $p_4$ ) і перитектичного виділення фази на основі заліза ( $\alpha\delta$ -Fe) при 1448 °С до температури чотирифазної інваріантної реакції:  $L_{E1} \leftrightarrow (\gamma\text{-Fe}) + \text{Mo}_2\text{FeB}_2 + \text{Mo}_x\text{Fe}_{3-x}\text{B}$  при 1146 °С з утворенням відповідної трифазної евтектики.

З боку подвійної обмежуючої системи Fe–В при додаванні третього компонента, молібдену, діаграма плавкості системи Мо–Fe–В також демонструє падіння температур плавлення / кристалізації сплавів від температури перитектичного утворення гемібориду  $\text{Fe}_2\text{B}$  при 1389 °С (точка  $p_6$ ) і температури двофазної евтектики  $(\gamma\text{-Fe}) + \text{Fe}_2\text{B}$  при 1174 °С (точка  $e_3$ ) до температури згаданої вище інваріантної евтектичної реакції  $E_1$  при 1146 °С з утворенням

трифазної евтектики ( $\gamma$ -Fe) + Mo<sub>2</sub>FeB<sub>2</sub> ( $\tau_1$ ) + Mo<sub>x</sub>Fe<sub>3-x</sub>B ( $\tau_2$ ), єдиної у дослідженій області складів.

Таким чином, в області складів до 50% (ат.) бору побудована експериментально діаграма плавкості системи Mo–Fe–B характеризується загальним зниженням температури плавлення при додаванні третього компонента до кожної із подвійних обмежуючих систем: Mo–B, Mo–Fe і Fe–B. При цьому утворення тернарної фази Mo<sub>x</sub>Fe<sub>3-x</sub>B ( $\tau_2$ ), а також фаз на основі монобориду  $\alpha$ -MoB та інтерметаліду  $\mu$ -(Mo<sub>6</sub>Fe<sub>7</sub>) в трикомпонентній системі Mo–Fe–B відбувається за відповідними чотирифазними інваріантними реакціями перитектичного типу.

### **5.5 Термодинамічне моделювання за методами CALPHAD і розроблення термодинамічного опису системи Mo–Fe–B**

Експериментальне дослідження сплавів потрійної системи Mo–Fe–B показало, що лише одна із виявлених в ній чотирифазних інваріантних рівноваг належить до евтектичного (*E*) типу, а решта відносяться до перехідного (*U* — *Übergangsreaktion*) або перитектичного (*P*) типів. Слід відзначити, що визначення складу рідкої фази, який бере участь в інваріантній рівновазі шляхом прямих вимірювань можливе тільки у випадку кристалізації за евтектичним типом. При кристалізації за іншими реакціями, перехідного (перитектико-евтектичного) та перитектичного типів, експериментальні визначення складу розплаву в інваріантній рівновазі потребують приготування і дослідження великої кількості литих зразків, що навіть у простих випадках трикомпонентних систем робить такі експериментальні дослідження практично нереальними. В цьому разі надзвичайно цінними та результативними стали дослідження шляхом термодинамічного моделювання і розрахунків в рамках підходу CALPHAD (CALculation of PHase Diagrams, див. розділ 2.9), без чого

практично неможливий перехід до досліджень чотирикомпонентних і більш складних систем.

### 5.5.1 Термодинамічні моделі фаз і оптимізація

Для опису енергії Гібса стабільних і метастабільних алотропних модифікацій, утворених чистими елементами, нами були прийняті апроксимуючі функції із бази даних SGTE, закладеної Дінсдейлом [140, 141]. Позначення індивідуальних фаз, їх кристалічна структура, а також застосовані в даному термодинамічному описі моделі підґраток для твердих фаз, перераховані в табл. 5.3. Більшість термодинамічних моделей індивідуальних боридних та інтерметалідних фаз запозичено із термодинамічних описів подвійних обмежувачих систем: для Mo–Fe — з опису Райкумара [34], для Mo–B — з роботи Вітусевича та ін. [61], а для системи Fe–B взято опис, створений в цій роботі (див. розділ 4).

Прийняті для бінарних фаз термодинамічні моделі було розширено таким чином, щоб взяти до уваги розчинність в них третіх компонентів. Два ізоструктурні гемібориди  $Fe_2B$  та  $Mo_2B$  були описані однією моделлю з двома підґратками  $(Fe, Mo, Va)_2 : (B, Va)_1$ . Для цього у термодинамічний опис стехіометричного складу  $Fe_2B$  для його сумісності із описом нестехіометричної фази на основі  $Mo_2B$  було введено три додаткових параметри взаємодії, а саме:  $G_{Fe:Va}^{Fe_2B}$ ,  $L_{Fe:B,Va}^{Fe_2B}$ ,  $L_{Fe,B:Va}^{Fe_2B}$ . Для того, щоби врахувати визначені експериментально області гомогенності тернарних фаз, такі бориди як  $Mo_2FeB_2$  ( $\tau_1$ ),  $Mo_xFe_{3-x}B$  ( $\tau_2$ ),  $Mo_{15}(Fe, Mo)_{29}B_{56}$  ( $\tau_3$ ), монобориди  $\beta$ -MoB,  $\beta$ -FeB і борид  $Mo_xFe_{1-x}B$  структурного типу B33 (CrB) з лінійною областю гомогенності було описано, використовуючи відповідні моделі підґраток  $(Fe, Mo)_2 : (Fe, Mo)_1 : B_2$ ,  $(Fe, Mo)_3 : (B)_1$ ,  $Mo_{15} : (Fe, Mo)_{29} : B_{56}$ , та  $(B, Fe, Mo, Va)_2 : (B, Fe, Va)_1$ .

Таблиця 5.3 — Додаткові термодинамічні параметри для опису системи Мо–Fe–В.

Всі значення наведені в одиницях СІ (Дж, моль, К).

Позначення	Фаза	Модель	Параметри фази
$L$	LIQUID	$(B, Fe, Mo)_1$	${}^0L_{B,Fe,Mo}^L = 247000 - 233 T$ ; ${}^1L_{B,Fe,Mo}^L = -91300 - 123 T$ ; ${}^2L_{B,Fe,Mo}^L = -584000 - 298 T$
$M2B$	$(Fe_2B)$ , $(Mo_2B)$	$(Fe, Mo, Va)_2 : (B, Va)_1$	${}^0L_{Fe:Va}^{M_2B} = 2 \cdot {}^0G_{Fe}^{SER} + 22000$ ; ${}^0L_{Fe, Va: B}^{M_2B} = {}^0L_{Fe, B: Va}^{M_2B} = 96 T$ ; ${}^0L_{Mo: B, Va}^{M_2B} = 11646$ ; ${}^0TC_{Fe, Mo: B}^{M_2B} = -2000$ ; ${}^0L_{Fe, Mo: B}^{M_2B} = 16480 - 13,16 T$ ; ${}^1L_{Fe, Mo: B}^{M_2B} = 9798 - 21,73 T$
$MB\_B27$	$(\alpha\text{-FeB})$	$(B, Fe\%, Mo)_1 : (B\%, Fe)_1$	${}^0G_{Mo: Fe}^{B27} = {}^0G_{Fe}^{SER} + {}^0G_{Mo}^{SER} + 10000$ ; ${}^0L_{Fe, Mo: B}^{B27} = -125726 - 14,5 T$
$MB\_B33$	$(\beta\text{-FeB})$ , $(\beta\text{-MoB})$ $Mo_{1-x}Fe_xB$	$(B, Fe, Mo, Va)_1 : (B, Fe, Va)$	${}^0G_{Mo: Fe}^{B33} = {}^0G_{Fe}^{SER} + {}^0G_{Mo}^{SER} + 10\,000$ ; ${}^0G_{Va: Fe}^{B33} = {}^0G_{Fe: Va}^{B33} = {}^0G_{Fe}^{SER} + 75000$ ; ${}^0G_{Fe: B, Va}^{B33} = {}^0G_{B: Va, Fe}^{B33} = {}^0G_{B: Fe, Va}^{B33} = {}^0G_{Fe: Va, B}^{B33} = 150000$ ; ${}^1L_{Fe, Mo: B}^{B33} = 60000$ ; ${}^0L_{Fe, Mo: B}^{B33} = 10464 - 101,8 T + 16,73 T - \ln(T) - 0,033 T^2 - 0,00814 T^3 + 6,658 \cdot 10^{-8} T^4 - 1,6 \cdot 10^{-11} T^5 + 2,92 \cdot 10^{-19} T^7$
$MO2B5$	$(Mo_2B_5)$	$(Fe, Mo, Va)_{0,32} : (B, Va)_{0,68}$	${}^0L_{Fe, Mo: B}^{Mo_2B_5} = -97227 - 9,5 T$
$MOB2$	$(MoB_2)$	$(B, Fe, Mo\%)_1 : (B\%, Mo)_2$	${}^0L_{Fe, Mo: B}^{MoB_2} = 82000 - 10,0 T$
$MOB4$	$(MoB_4)$	$(Fe, Mo, Va)_1 : (B, Va)_4$	${}^0G_{Fe, B}^{MoB_4} = 0,2 \cdot {}^0G_{Fe}^{SER} + 0,8 \cdot {}^0G_B^{SER} + 20000$ ; ${}^0G_{Fe: Va}^{MoB_4} = 0,2 \cdot {}^0G_{Fe}^{SER} + 20000$

Таблиця 5.3 (продовження) — Додаткові термодинамічні параметри для опису системи Mo–Fe–B.

Позначення	Фаза	Модель	Параметри фази
MOB_A	( $\alpha$ -MoB)	(Fe, Mo, Va) <sub>1</sub> : (B, Va) <sub>1</sub>	${}^{\circ}G_{Fe:B}^{MoBA} = 0,5 \cdot {}^{\circ}G_{Fe}^{SER} + 0,5 \cdot {}^{\circ}G_B^{SER} + 20000;$ ${}^{\circ}G_{Fe:Va}^{MoBA} = 0,5 \cdot {}^{\circ}G_{Fe}^{SER} + 5000$
T1	Mo <sub>2</sub> FeB <sub>2</sub>	(Fe, Mo%) <sub>2</sub> : (Fe%, Mo) <sub>1</sub> : (B <sub>2</sub> ) <sub>1</sub>	${}^{\circ}G_{Fe:Fe:B}^{T1} = 3 \cdot {}^{\circ}G_{Fe}^{SER} + 2 \cdot {}^{\circ}G_B^{SER} + 25\,000;$ ${}^{\circ}G_{Mo:Fe:B}^{T1} = 2 \cdot {}^{\circ}G_{Mo}^{SER} + {}^{\circ}G_{Fe}^{SER} + 2 \cdot {}^{\circ}G_B^{SER} - 231\,155 + 506 T - 98 T^2;$ ${}^{\circ}G_{Fe:Mo:B}^{T1} = {}^{\circ}G_{Mo}^{SER} + 2 \cdot {}^{\circ}G_{Fe}^{SER} + 2 \cdot {}^{\circ}G_B^{SER} - 25\,000;$ ${}^{\circ}G_{Mo:Mo:B}^{T1} = 3 \cdot {}^{\circ}G_{Mo}^{SER} + 2 \cdot {}^{\circ}G_B^{SER} - 25\,000;$ ${}^{\circ}L_{Fe,Mo:Fe:B}^{T1} = 102\,800 - 157 T; \quad {}^{\circ}L_{Mo,Fe:Mo:B}^{T1} = 276\,800 - 32,6 T$
bct_T2	ОЦТ-Mo <sub>x</sub> Fe <sub>3-x</sub> B	(Fe, Mo) <sub>0,75</sub> : (B) <sub>0,25</sub>	${}^{\circ}G_{Mo:B}^{bct_T2} = 0,75 \cdot {}^{\circ}G_{Mo}^{SER} + 0,25 \cdot {}^{\circ}G_B^{SER} + 5000;$ ${}^{\circ}L_{Fe,Mo:B}^{bct_T2} = 297\,000;$ ${}^{\circ}L_{Fe,Mo:B}^{bct_T2} = -290\,250 - 1030 T + 130,15 T \ln T;$
tp_T2	ТП-Mo <sub>x</sub> Fe <sub>3-x</sub> B	(Fe, Mo) <sub>0,75</sub> : (B) <sub>0,25</sub>	${}^{\circ}G_{Mo:B}^{tp_T2} = 0,75 \cdot {}^{\circ}G_{Mo}^{SER} + 0,25 \cdot {}^{\circ}G_B^{SER} + 5000;$ ${}^{\circ}L_{Fe,Mo:B}^{tp_T2} = -297\,000;$ ${}^{\circ}L_{Fe,Mo:B}^{bct_T2} = -559\,869 - 456 T + 65 T \ln T + 0,1 T^2$
T3	Mo <sub>1+x</sub> Fe <sub>2-x</sub> B <sub>4</sub>	(Mo) <sub>0,15</sub> : (Fe, Mo) <sub>0,29</sub> : (B) <sub>0,56</sub>	${}^{\circ}G_{Mo:Fe:B}^{T3} = 0,15 \cdot {}^{\circ}G_{Fe}^{SER} + 0,29 \cdot {}^{\circ}G_{Fe}^{SER} + 0,56 \cdot {}^{\circ}G_B^{SER} - 42\,900 + 4 T^2;$ ${}^{\circ}G_{Mo:Mo:B}^{T3} = 0,44 \cdot {}^{\circ}G_{Mo}^{SER} + 0,56 \cdot {}^{\circ}G_B^{SER} - 45\,000;$ ${}^{\circ}L_{Mo:Fe,Mo:B}^{T3} = 3446 - 14,45 T$

При формулюванні граничних умов для проведення оптимізації трикомпонентної системи Мо–Fe–В нами було враховано наступні експериментальні дані:

а) ізотермічні перерізи при температурі 1050 °С зі статей Хашке та ін. [105] і Лейте-Яспера та ін. [107], а також ізотермічний переріз при 1000 °С з роботи Гладишевського та ін. [104];

б) свої дані про первинно кристалізовані фази в зразках литих сплавів, а також аналогічні дані з роботи Янга та ін. [108];

в) отримані нами методом ЛРСА дані про координати трифазних областей при субсолідусних температурах;

г) температури фазових перетворень, виміряні в цій роботі методами ДТА / ДСК, а також пірометричним методом Пірані-Альтертума;

д) результати досліджень відпалених зразків методами ЛРСА і EBSD, що підтверджують стабільність двох модифікацій тернарного бориду  $\text{Mo}_x\text{Fe}_{3-x}\text{B}$  ( $\tau_2$ ): об'ємноцентрованої тетрагональної (ОЦТ) та тетрагональної примітивної (ТП);

е) нижня температурна границя стабільності ТП-модифікації (тетрагональна примітивна) бориду  $\text{Mo}_x\text{Fe}_{3-x}\text{B}$  (ТП- $\tau_2$ ) була прийнята нами рівною 1050 °С, оскільки такий борид було отримано в роботі Пола та ін. [210] загартуванням від цієї температури, але він відсутній при температурі 1050 °С на ізотермічному перерізі Лейте-Яспера та ін. [107]; верхня границя стабільності фази ТП- $\tau_2$  доходить до температур солідуса;

ж) верхня температурна границя стабільності ОЦТ-модифікації (об'ємноцентрована тетрагональна) бориду  $\text{Mo}_x\text{Fe}_{3-x}\text{B}$  (ОЦТ- $\tau_2$ ) прийнята рівною 950–960 °С (1223–1233 К) у відповідності із термодинамічним моделюванням метастабільної діаграми стану системи Fe–В (див. розділ 4).

Оптимальні параметри термодинамічних моделей, застосованих для розплаву і твердих фаз, були підібрані шляхом ітераційних обчислень для



пошуку найкращого співпадіння наявних експериментальних даних з фазовими рівновагами, розрахованими за допомогою оптимізатора PARROT із програмного пакету Thermo-Calc [211]. Враховуючи аргументи з методичної публікації Боттінгера та ін. [212], експериментальним даним про температури солідуса і перетворення в твердому стані ми приписали більшу вагу, а дані щодо температур ліквідуса було враховано із меншим ваговим коефіцієнтом, а саме: 1,5 та 1,0 відповідно. Використовували дані про температури фазових перетворень, отримані в нашій роботі методами ДТА та ДСК, а також взяті зі статей Янга та ін. [20, 108].

Термодинамічні параметри трикомпонентної системи Mo–Fe–B, визначені в результаті моделювання в рамках підходу CALPHAD та проведення оптимізації, виписані у табл. 5.3. Повністю створену нами термодинамічну базу у форматі Thermo-Calc (\*.tdb файл) подано у додатку Г. 2. До даного опису також включено газоподібну фазу для того, щоб забезпечити адекватну екстраполяцію до температури 6000 К.

### 5.5.2 Повна схема реакцій

Магнітні перетворення в потрійній системі Mo–Fe–B представлені і включені в схему реакцій за Шайлем (рис. 5.30) згідно із процедурою та позначеннями, описаними в статті Вітусевича та ін. [190]. Для того, щоб розрізнити фазові перетворення 1-го і 2-го роду, інваріантні реакції першого роду показано суцільними лініями, а інваріантні реакції магнітного упорядкування — штрих-пунктирними лініями. Розраховані склади співіснуючих фаз, що беруть участь в інваріантних рівновагах з рідкою фазою, наведені у табл. 5.4, де також представлено порівняння їх із визначеними нами експериментально, а також результатами роботи Янга та ін. [108]. Слід зазначити, що евтектична рівновага  $L \leftrightarrow (\gamma\text{-Fe}) + \text{Fe}_2\text{B} + \text{Mo}_x\text{Fe}_{1-x}\text{B}$ , остання з перерахованих, є метастабільною та може реалізуватися лише у випадку, коли не можливе утво-

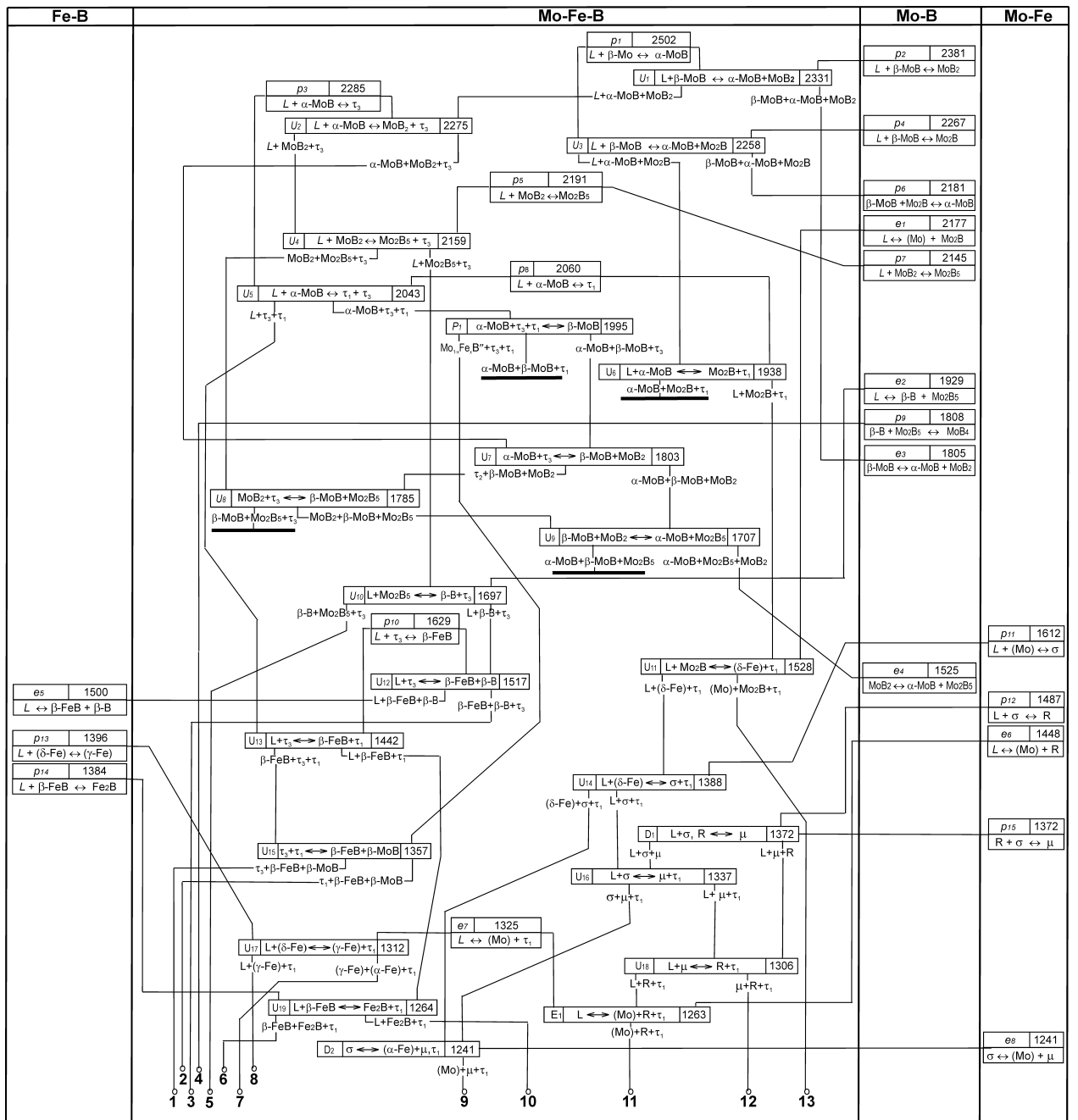


Рисунок 5.30 — Схема реакцій за Шайлем в системі Мо-Fe-В від рідкого стану до кімнатної температури.

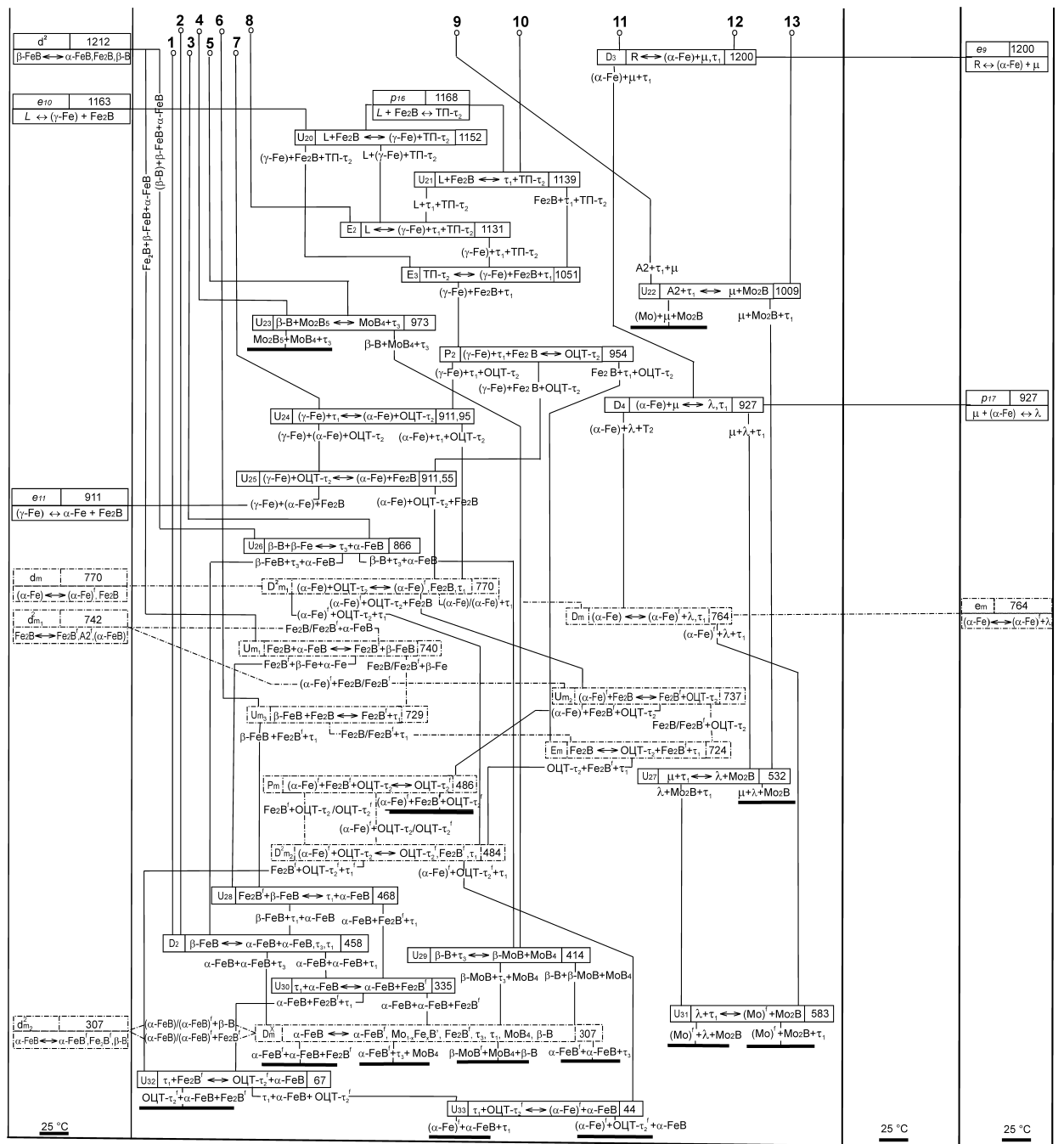


Рисунок 5.30 (продовження) — Схема реакцій за Шайлем в системі Мо-Fe-B від рідкого стану до кімнатної температури.

рення малостабільної ТП- $\text{Mo}_x\text{Fe}_{3-x}\text{V}$  ( $\tau_2$ ) фази, внаслідок, наприклад, кінетичних обмежень в ході реальних процесів охолодження. На розрахованій нами рівноважній поверхні ліквідуса (рис. 5.31, б, 5.32) присутнє маленьке поле первинної кристалізації тернарної фази ТП- $\text{Mo}_x\text{Fe}_{3-x}\text{V}$  ( $\tau_2$ ), яке знаходиться між чотирма інваріантними точками  $p_{16}$ ,  $U_{20}$ ,  $U_{21}$  та  $E_2$ . Відповідні інваріантні реакції та їх температури перераховані в табл. 5.4, і відображені на схемі реакцій за Шайлем.

Згідно із повною схемою реакцій у трикомпонентній системі  $\text{Mo-Fe-V}$  наявні 43 чотирифазні інваріантні реакції 1-го роду, серед яких 33 належать до перехідних ( $U$ -тип), 3 — до евтектичних ( $E$ -тип), 2 — до перитектичних ( $P$ -тип), а також 4 дегенеративних, тобто вироджених ( $D$ -тип), та одна двічі дегенеративна рівновага ( $D^2$ -тип). Система  $\text{Mo-Fe-V}$  також містить 7 квазібінарних трифазних інваріантних реакцій, серед одна евтектична ( $e_7$ ) і шість перитектичних ( $p_1, p_3, p_5, p_8, p_{10}$  та  $p_{16}$ ). Серед усіх інваріантних реакцій 8 відносяться до фазових переходів 2-го роду, що включають феромагнітно-парамагнітні перетворення. Для того, аби підкреслити, що вони включають магнітне впорядкування, до стандартного символу, що позначає тип реакції, додано ще й літеру “ $m$ ” в якості нижнього індексу [190]. Серед взаєних реакцій присутні 3 перетворення, подібні до перехідних ( $U_{m1}, U_{m2}$  та  $U_{m3}$ ), одне — до перитектичних ( $P_m$ ), одне — до дегенеративних ( $D_m$ ) та два — до двічі дегенеративних ( $D_{m1}^2$  і  $D_{m2}^2$ ) реакцій. Залишається ще одна реакція, яку можна розглядати як багатократно вироджену (мульти-дегенеративну  $D_m^x$ ), оскільки вона включає в собі чотири інваріантні перетворення 2-го роду, що відбуваються при одній і тій же температурі 307 °C (580 K) внаслідок переходу монобориду  $\alpha\text{-FeV}$  зі структурою типу  $\text{CrV}$  з парамагнітного ( $B33$ ) у феромагнітний ( $B33^f$ ) стан (див. рівноважну діаграму стану подвійної обмежуючої системи  $\text{Fe-V}$  на рис. 4.9). Як впливає із повної схеми реакцій, при кімнатній

температурі в потрійній системі Мо–Fe–В існують 17 трифазних областей, які на рис. 5.30 виділено товстими горизонтальними лініями.

### 5.5.3 Поверхні ліквідуса і солідуса

На рис. 5.31 показано проекцію поверхні ліквідуса на концентраційний трикутник Гібса, розраховану згідно зі створеним в цій роботі термодинамічним описом, а також проекцію поверхні ліквідуса за описом Янга та ін. [108]. Для порівняння тут відображено також відомі нам експериментальні результати про первинно кристалізовані фази. Як можна бачити, наявні експериментальні дані більш адекватно відтворюються нашим описом. Тернарні бориди  $\text{Mo}_2\text{FeB}_2$  ( $\tau_1$ ) і  $\text{Mo}_x\text{Fe}_{3-x}\text{B}$  ( $\tau_2$ ) характеризуються, відповідно, ширшим і вузьким полями первинної кристалізації порівняно із розрахованими на основі попереднього термодинамічного опису [108]. Більш того, створений нами опис також враховує отримані в цьому дисертаційному дослідженні експериментальні результати стосовно наявності на поверхні ліквідуса областей первинної кристалізації моноборидів на основі фаз  $\beta\text{-MoB}$  і  $\alpha\text{-MoB}$ , а також області первинної кристалізації ТП-модифікації тернаного бориду  $\text{Mo}_x\text{Fe}_{3-x}\text{B}$  ( $\tau_2$ ). Остання є дуже вузькою, що добре корелює із експериментальними результатами.

На рис. 5.32 показано поверхню ліквідуса із розрахованими ізотермами. На кожній з наступних моноваріантних ліній спільної кристалізації двох фаз присутня точка температурного максимуму, що відповідає квазібінарній евтектичній ( $e_7$ ) або квазібінарній перитектичній ( $p_1, p_3, p_5, p_8, p_{10}$  та  $p_{16}$ ) реакції:  
 $L + \beta\text{-MoB} + \alpha\text{-MoB}$ ,  $L + \alpha\text{-MoB} + \text{MoFe}_2\text{B}_4$  ( $\tau_3$ ),  $L + \text{MoB}_2 + \text{Mo}_2\text{B}_5$ ,  
 $L + \alpha\text{-MoB} + \text{Mo}_2\text{FeB}_2$  ( $\tau_1$ ),  $L + \beta\text{-FeB} + \text{MoFe}_2\text{B}_4$  ( $\tau_3$ ),  $L + (\delta\text{-Fe}) + \text{Mo}_2\text{FeB}_2$  ( $\tau_1$ ),  
 $L + \text{Fe}_2\text{B} + \text{Mo}_x\text{Fe}_{3-x}\text{B}$  (ТП- $\tau_2$ ).

На рис. 5.33 показано поверхню солідуса, розраховану за розробленим нами термодинамічним описом і за попереднім термодинамічним описом з роботи Янга та ін. [108]. При застосуванні опису попередників [108] тернарні

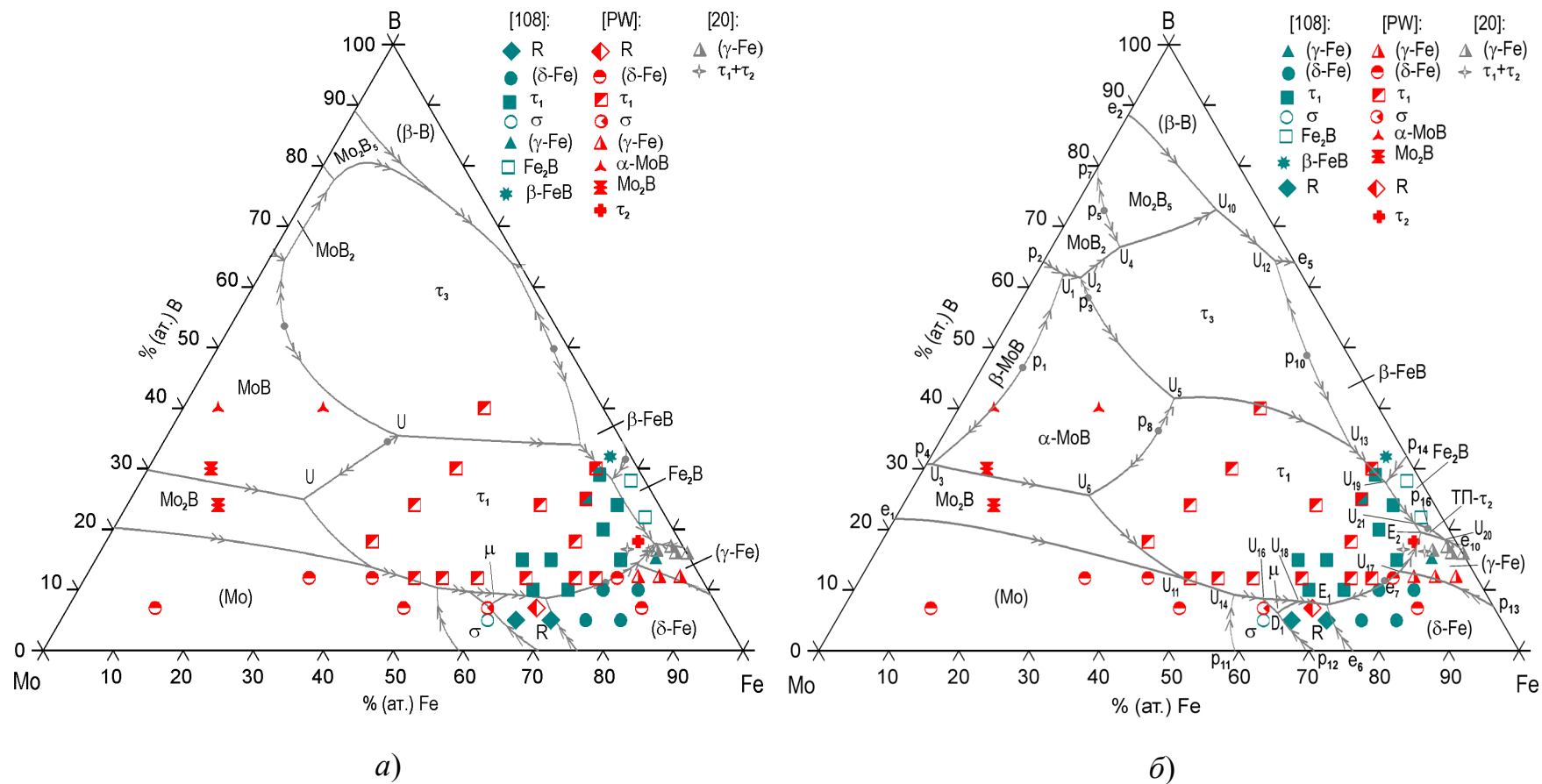


Рисунок 5.31 — Експериментально визначені первинно кристалізовані фази в системі Мо-Fe-B і розраховані проєкції поверхні ліквідуса: *a)* — за термодинамічним описом Янга та ін. [108]; *б)* — за нашим описом.

[PW] означає — ця робота.

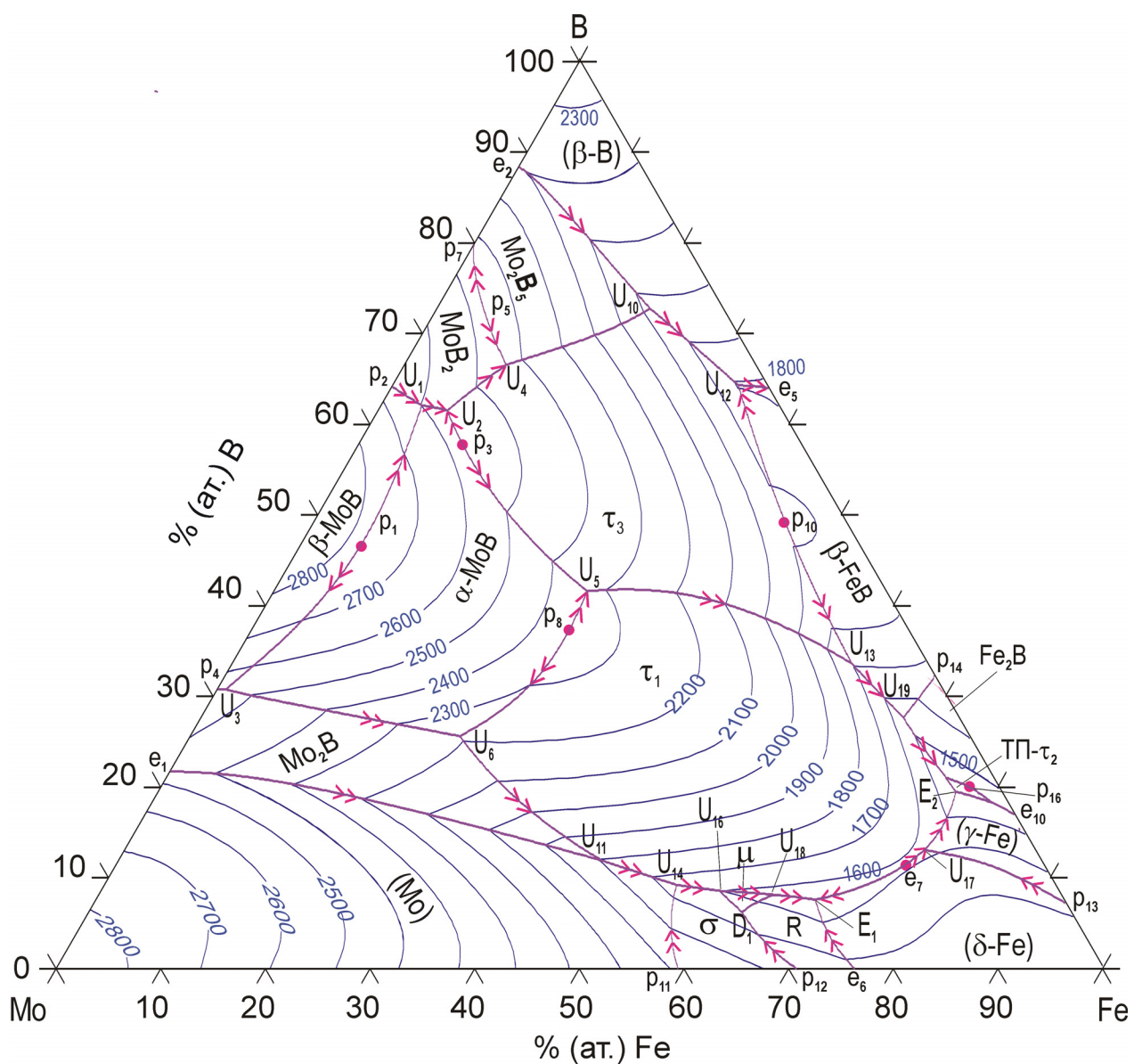


Рисунок 5.32 — Поверхня ліквідуса системи Мо-Fe-B,  
 розрахована за нашим термодинамічним описом.  
 температури ізотерм наведено у градусах Кельвіна (К).

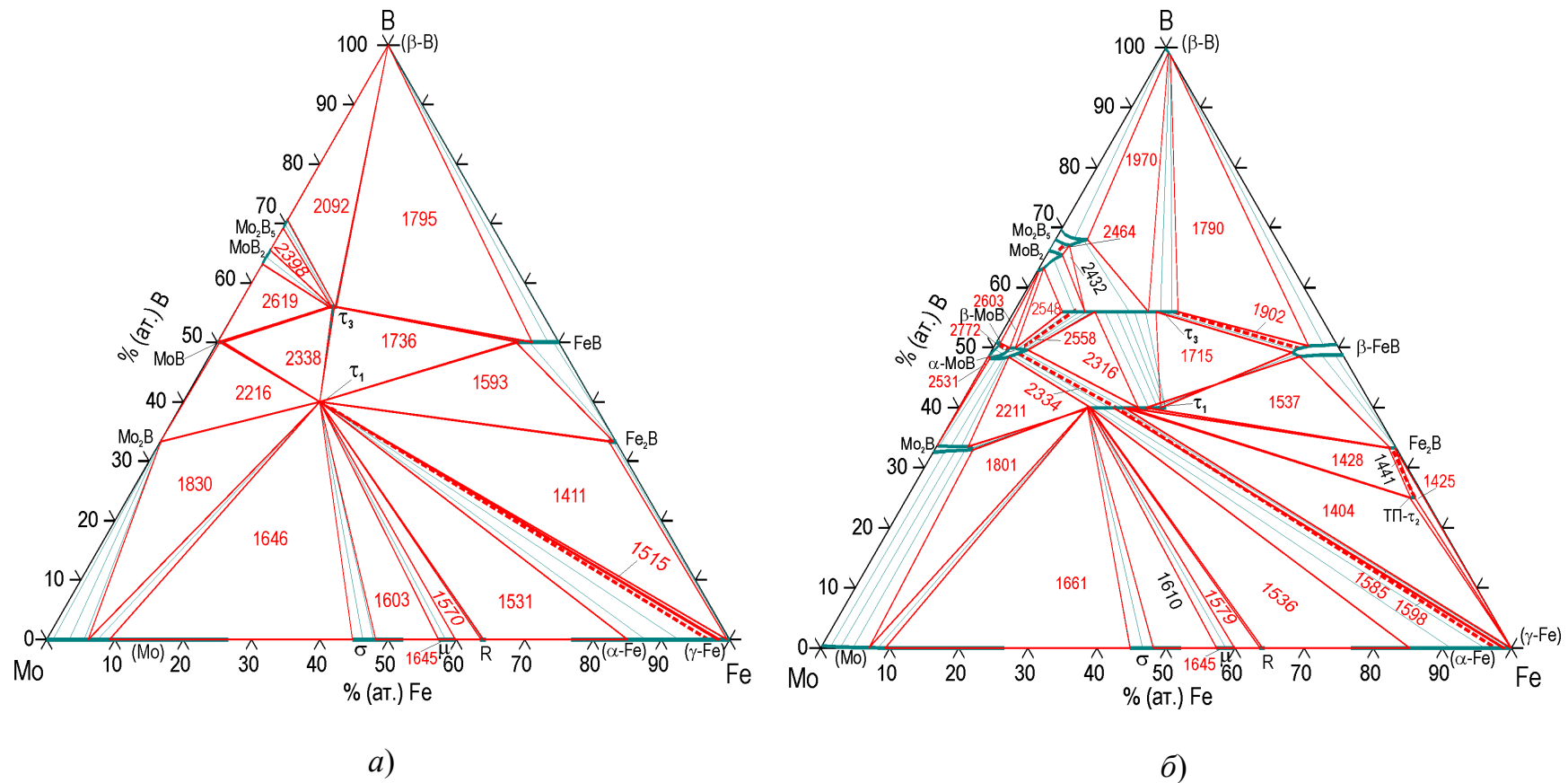


Рисунок 5.33 — Проекції поверхні солідуса системи Мо-Fe-B з температурами інваріантних реакцій (початку плавлення), розраховані за термодинамічним описом Янга та ін. [108] (а) і за нашим описом (б).

Температури наведено у Кельвінах (К).



Таблиця 5.4 (початок) — Інваріантні рівноваги в системі Мо–Fe–В за участю рідкої фази.

Позначення фаз:  $\tau_1$  —  $\text{Mo}_2\text{FeB}_2$ ,  $\tau_2$  —  $\text{Mo}_x\text{Fe}_{3-x}\text{B}$ ,  $\tau_3$  —  $\text{Mo}_{1+x}\text{Fe}_{2-x}\text{B}_4$ ,  $\sigma$  —  $\text{MoFe}$ ,  $\mu$  —  $\text{Mo}_6\text{Fe}_7$ ,  $\text{R}$  —  $\text{Mo}_2\text{Fe}_3$ .

Інваріантна рівновага $a + (\leftrightarrow) b \leftrightarrow (+) c + (\leftrightarrow) d$	Позна- чення	Склад фази, % (ат.)								T, °C	Джерело (примітка)
		фаза a		фаза b		фаза c		фаза d			
		Fe	B	Fe	B	Fe	B	Fe	B		
$L + \beta\text{-MoB} \leftrightarrow \alpha\text{-MoB}$	$p_1$	5,7	47,5	0,4	49,8	2,1	49,1	—	—	2502	[PWC]
$L + \beta\text{-MoB} \leftrightarrow \alpha\text{-MoB} + \text{MoB}_2$	$U_1$	3,6	62,2	0,6	50,8	2,4	49,9	0,3	62,8	2331	[PWC]
$L + \alpha\text{-MoB} \leftrightarrow \tau_3$	$p_2$	9,4	58,4	3,7	49,7	7,8	56,0	—	—	2285	[PWC]
$L + \alpha\text{-MoB} \leftrightarrow \text{MoB}_2 + \tau_3$	$U_2$	6,6	61,6	3,3	49,9	0,7	63,2	7,0	56,0	2275	[PWC]
$L + \beta\text{-MoB} \leftrightarrow \alpha\text{-MoB} + \text{Mo}_2\text{B}$	$U_3$	0,8	30,8	0,04	48,6	0,4	48,2	0,05	33,7	2258	[PWC]
$L + \text{MoB}_2 \leftrightarrow \text{Mo}_2\text{B}_5$	$p_5$	4,2	73,1	1,2	65,8	1,8	67,2	—	—	2191	[PWC]
$L + \text{MoB}_2 \leftrightarrow \text{Mo}_2\text{B}_5 + \tau_3$	$U_4$	9,7	66,6	2,3	65,4	2,5	67,0	10,3	56,0	2159	[PWC]
$L \rightleftharpoons \alpha\text{-MoB} + \tau_1$	$p_8$	30,3	37,3	4,7	49,4	24,7	40,0	—	—	2060	[PWC]
$L + \alpha\text{-MoB} \leftrightarrow \tau_1 + \tau_3$	$U_5$	29,9	41,7	5,2	49,6	11,7	56,0	26,0	40,0	2043	[PWC]
	$U$	24,7	25,0	—	—	—	—	—	—	1943	[108] (розр.)
$L + \alpha\text{-MoB} \leftrightarrow \text{Mo}_2\text{B} + \tau_1$	$U_6$	25,7	26,5	3,0	48,5	4,6	33,5	19,1	40,0	1938	[PWC]
	$U_2$	—	—	0,3	50,5	2,1	29,8	13,7	40,0*	<b>1940</b>	[PWE]
$L + \text{Mo}_2\text{B}_5 \leftrightarrow \beta\text{-B} + \tau_3$	$U_{10}$	20,3	72,8	4,6	68,0	0,8	99,1	19,4	56,0	1697	[PWC]
$L + \tau_3 \leftrightarrow \beta\text{-FeB}$	$p_{10}$	44,5	49,9	22,0	56,0	44,1	49,9	—	—	1629	[PWC]
$L + \text{Mo}_2\text{B} \leftrightarrow (\text{Mo}) + \tau_1$	$U$	46,2	13,8	—	—	—	—	—	—	1557	[108] (розр.)
	$U_{11}$	46,2	11,9	5,6	32,9	7,0	0,06	18,6	40,0	1528	[PWC]
	$U_3$	—	—	3,1	28,8	13,4	0,0	14,5	40,8	<b>1524</b>	[PWE]
$L + \tau_3 \leftrightarrow \beta\text{-FeB} + (\beta\text{-B})$	$U_{12}$	32,7	64,5	23,7	56,0	45,2	50,2	1,3	98,6	1517	[PWC]
$L + \tau_3 \leftrightarrow \beta\text{-FeB} + \tau_1$	$U_{13}$	58,7	33,9	20,5	56,0	43,3	49,2	29,3	40,0	1442	[PWC]

Таблиця 5.4 (продовження) — Інваріантні рівноваги в системі Мо–Fe–В за участю рідкої фази.

Інваріантна рівновага a + ( $\leftrightarrow$ ) b $\leftrightarrow$ (+) c + ( $\leftrightarrow$ ) d	Позначення	Склад фази, % (ат.)								T, °C	Джерело (примітка)
		фаза a		фаза b		фаза c		фаза d			
		Fe	B	Fe	B	Fe	B	Fe	B		
$L + (\text{Mo}) \leftrightarrow \sigma + \tau_1$	$U$	51,2	10,3	—	—	—	—	—	—	1373	[108] (розр.)
	$U_{14}$	54,6	9,2	9,3	0,03	44,8	0,0	18,6	40,0	1377	[PWC]
	$U_4$	—	—	8,3	0,0	43,1	0,0	17,6	35,7	<b>1448</b>	[PWE]
$L + \sigma, R \leftrightarrow \mu$ $L_{P1} + \sigma + R \leftrightarrow \mu$	$U$	60,0	7,2	—	—	—	—	—	—	1371	[108] (розр.)
	$D_1$	62,4	6,3	50,2	0	63,5	0	58,9	0	1372	[PWC]
	$P_1$	—	—	—	—	—	—	—	—	<b>1385</b>	[PWE]
$L + \beta\text{-FeB} \leftrightarrow \text{Fe}_2\text{B} + \tau_1$	$U$	67,5	27,9	—	—	—	—	—	—	1320	[108] (розр.)
	$U_{19}$	67,1	27,7	45,1	48,5	65,8	33,3	27,1	40,0	1264	[PWC]
	$U_6$	—	—	43,4	53,8	61,7	37,4	26,3	38,2	1363	[PWE]
$L + \sigma \leftrightarrow \mu + \tau_1$	$U$	56,1	9,7	—	—	—	—	—	—	1330	[108] (розр.)
	$U_{16}$	59,1	8,6	48,2	0	57,3	0	18,7	40,0	1337	[PWC]
	$U_5$	—	—	45,4	0,0	56,7	0,0	18,7	36,7	1375	[PWE]
$L \leftrightarrow (\delta\text{-Fe}) + \tau_1$	$e_7$	75,5	11,6	97,6	0	21,8	40,0	—	—	1325	[PWC]
$L + (\delta\text{-Fe}) \leftrightarrow (\gamma\text{-Fe}) + \tau_1$	$U$	—	—	—	—	—	—	—	—	1250	[108] (експ.)
	$U$	77,6	14,3	—	—	—	—	—	—	1241	[108] (розр.)
	$U_{17}$	76,4	13,1	98,7	0,001	99,0	0,004	22,4	40,0	1312	[PWC]
	$U_9$	—	—	~95,9	0,0	~98,7	0,0	~22,6	~38,3	—	[PWE]
$L + \mu \leftrightarrow R + \tau_1$	$U$	61,9	9,3	—	—	—	—	—	—	1297	[108] (розр.)
	$U_{18}$	64,5	8,1	59,9	0	63,5	0	18,9	40,0	1306	[PWC]
	$U_7$	—	—	—	—	—	—	—	—	1340	[PWE]

Таблиця 5.4 (продовження) — Інваріантні рівноваги в системі Мо–Fe–В за участю рідкої фази.

Інваріантна рівновага $a + (\leftrightarrow) b \leftrightarrow (+) c + (\leftrightarrow) d$	Позначення	Склад фази, % (ат.)								$T, ^\circ\text{C}$	Джерело (примітка)
		фаза a		фаза b		фаза c		фаза d			
		Fe	B	Fe	B	Fe	B	Fe	B		
$L \leftrightarrow (\delta\text{-Fe}) + R + \tau_1$ $L + R \leftrightarrow (\delta\text{-Fe}) + \tau_1$	$E$	—	—	—	—	—	—	—	—	1255	[108] (експ.)
	$E$	67,5	8,6	—	—	—	—	—	—	1258	[108] (розр.)
	$E_1$	68,7	7,6	85,3	$9 \cdot 10^{-5}$	64,0	0	19,0	40,0	1263	[PWC]
	$U_8$	—	—	93,0	0,0	66,8	0,0	20,1	35,8	<b>1299</b>	[PWE]
$L + \text{Fe}_2\text{B} \leftrightarrow \text{ТП-}\tau_2$	$p_{16}$	78,0	19,6	66,2	33,3	73,4	25,0	—	—	1168	[PWC]
$L + \text{Fe}_2\text{B} \leftrightarrow (\gamma\text{-Fe}) + \text{ТП-}\tau_2$	$U_{20}$	80,2	18,3	66,5	33,3	99,97	0,02	73,5	25,0	1152	[PWC]
	$U$	—	—	65,7	33,0	$\sim 99,7$	$\sim 0,3$	73,7	25,0*	—	[PWE], ACCESS
$L + \text{Fe}_2\text{B} \leftrightarrow \tau_1 + \tau_2$	$U_{10}$	—	—	—	—	—	—	—	—	$\sim 1167$	[PWE], ПІМ
$L + \text{Fe}_2\text{B} + (\gamma\text{-Fe}) \leftrightarrow \tau_2$	$P_2$	—	—	62,3	36,9	27,0	38,7	69,4	29,2	1160	[PWE], ПІМ
	$U$	—	—	65,3	33,3	21,3	40,0*	73,7	25,0*	1141	[PWE], ACCESS
$L + \text{Fe}_2\text{B} \leftrightarrow \tau_1 + \text{ТП-}\tau_2$	$U_{21}$	74,4	21,1	65,5	33,3	24,5	40,0	72,9	25,0	1155	[PWC]
$L \leftrightarrow (\gamma\text{-Fe}) + \tau_1 + \text{ТП-}\tau_2$	$E_2$	76,2	19,5	99,9	0,02	24,0	40,0	72,8	25,0	1131	[PWC]
	$E$	—	—	99,3	0,0	20,0	40,0*	73,0	25,0*	1134	[PWE], ACCESS
$L \leftrightarrow (\gamma\text{-Fe}) + \tau_1 + \tau_2$	$E_1$	77,7	18,7	99,4	0,0	27,2	43,1	72,2	26,2	<b>1146</b>	[PWE], ПІМ
$L_{E^{**}} \leftrightarrow (\gamma\text{-Fe}) + \tau_1 + \text{Fe}_2\text{B}$	$E^{**}$	—	—	—	—	—	—	—	—	1142	[2, 3] (експ.)
	$E^{**}$	—	—	—	—	—	—	—	—	1143	[5] (експ.)
	$E^{**}$	—	—	—	—	—	—	—	—	1122	[108] (експ.)
	$E^{**}$	78,5	17,8	—	—	—	—	—	—	1138	[108] (експ.)
	$E^{**}$	—	—	99,3	0,0	26,8	40,0*	65,3	33,3	1137	[PWE], ACCESS
	$E^{**}$	76,1	19,7	99,9	0,02	23,9	40,0	65,5	33,3	1120	[PWC]

Примітки: PWE — ця робота, експеримент; PWC — ця робота, термодинамічний розрахунок;

\* — вміст бору приписаний за літературними даними; \*\* — ця евтектика є метастабільною.

бориди  $\text{Mo}_2\text{FeB}_2$  ( $\tau_1$ ) і  $\text{Mo}_{1+x}\text{Fe}_{2-x}\text{B}_4$  ( $\tau_3$ ) розглядалися як стехіометричні фази навіть при температурах солідуса, що не враховувало експериментальних даних про значну ширину їх областей гомогенності. Незважаючи на той факт, що при вимірюванні складу фаз методом ЛРСА очевидно є певна невизначеність у вмісті бору, експериментальні дані стосовно фазових рівноваг, отримані на зразках після субсолідусних відпалів, та границі фазових областей, розраховані за нашим описом, добре узгоджуються.

Розрахована за створеним нами описом поверхня солідуса (рис. 5.33, б) системи  $\text{Mo-Fe-V}$  загалом складається із 20 конодних трикутників, які відповідають чотирифазним інваріантним рівновагам за участю рідкої фази. Серед них деякі трикутники, а саме:  $\alpha\text{-MoB} + \beta\text{-MoB} + \text{Mo}_2\text{B}$ ,  $\sigma\text{-(MoFe)} + \mu\text{-(Mo}_6\text{Fe}_7) + \text{R-(Mo}_2\text{Fe}_3)$  та  $(\delta\text{-Fe)} + (\gamma\text{-Fe)} + \text{Mo}_2\text{FeB}_2$  ( $\tau_1$ ) є практично виродженими і при даному масштабі відображуються на рисунку у вигляді ліній внаслідок дуже незначної різниці у складі моноборидних фаз  $\alpha\text{-MoB}$  та  $\beta\text{-MoB}$ , а також настільки малої розчинності бору в інтерметалідних фазах  $\sigma$ ,  $\mu$  та  $\text{R}$ , що нею можна знехтувати. На розрахованій за новим описом поверхні солідуса існують 7 температурних складок, позначених товстими пунктирними лініями, які відповідають квазібінарним інваріантним реакціям за участю рідкої фази. Наша поверхня солідуса також демонструє дуже незначну розчинність бору в інтерметалідних фазах, але відчутну розчинність заліза і молібдену у бінарних боридних систем  $\text{Mo-V}$  та  $\text{Fe-V}$  відповідно.

#### 5.5.4 Ізотермічні перетини

На рис. 5.34–5.36 показано відповідні ізотермічні перетини трикомпонентної системи  $\text{Mo-Fe-V}$  для температур 1050, 1000 та 25 °С (1323, 1273 та 298 К), розраховані за попереднім і нинішнім термодинамічним описом. При порівнянні поверхні солідуса, розрахованої з використанням термодинамічного

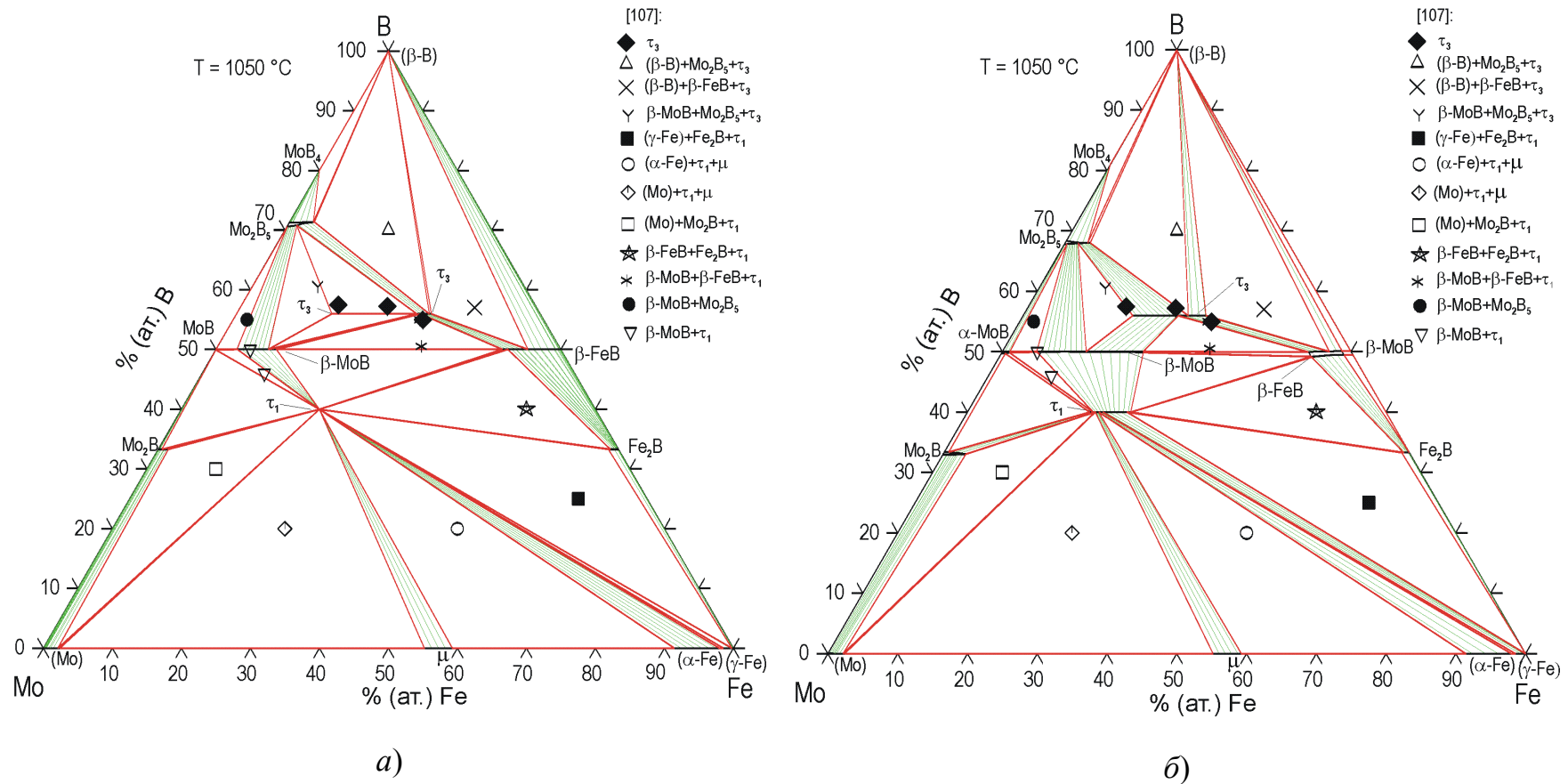


Рисунок 5.34 — Изотермічні перетини системи Мо-Fe-B при 1050 °C (1323 К). розраховані за термодинамічним описом Янга та ін. [108] (a) і за нашим описом (б). Наявні експериментальні дані наведено символами.

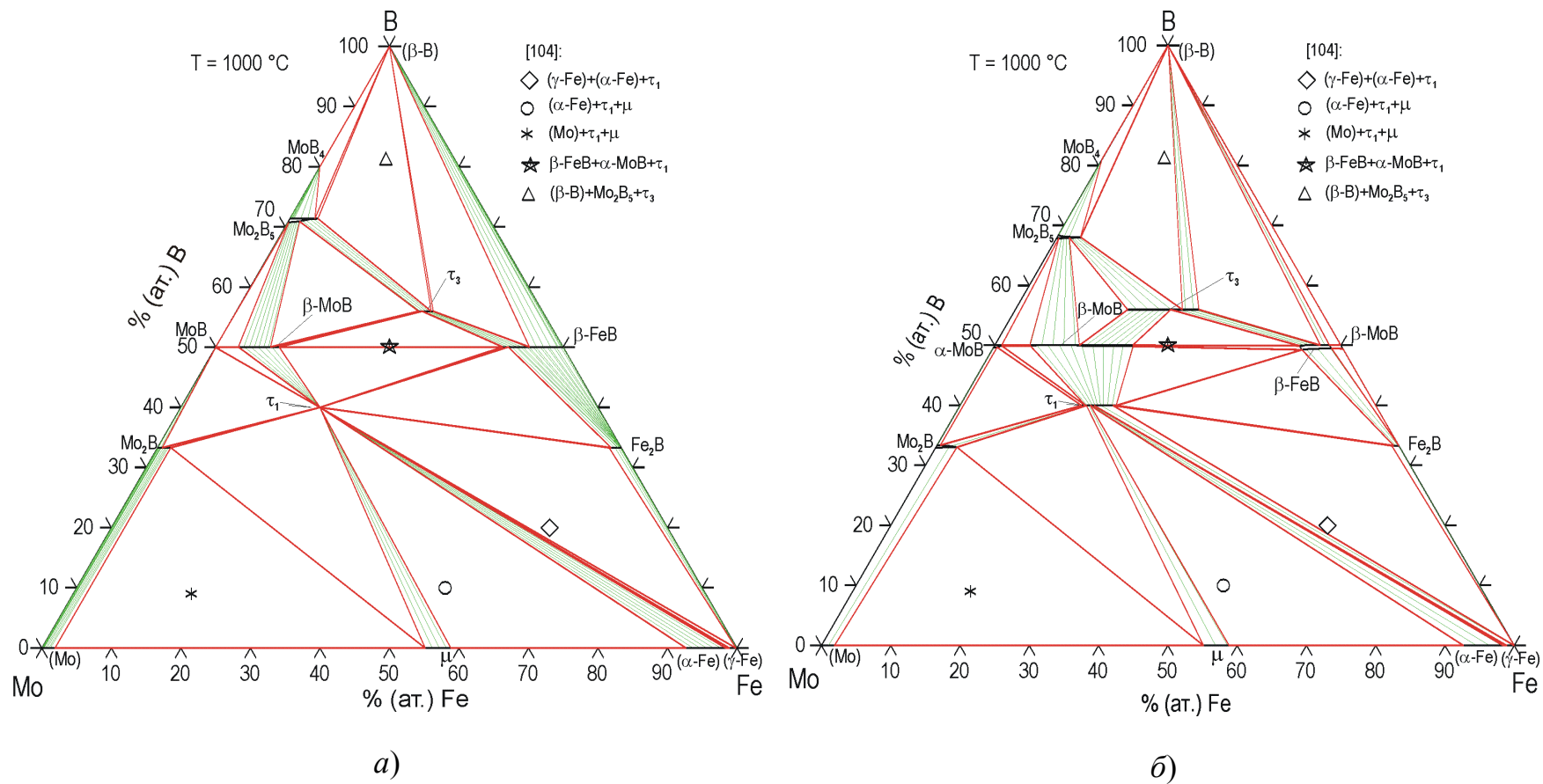


Рисунок 5.35 — Изотермічні перетини системи Мо-Fe-B при 1000 °С (1273 К), розраховані за термодинамічним описом Янга та ін. [108] (а) і за нашим описом (б). Наявні експериментальні дані наведено символами.

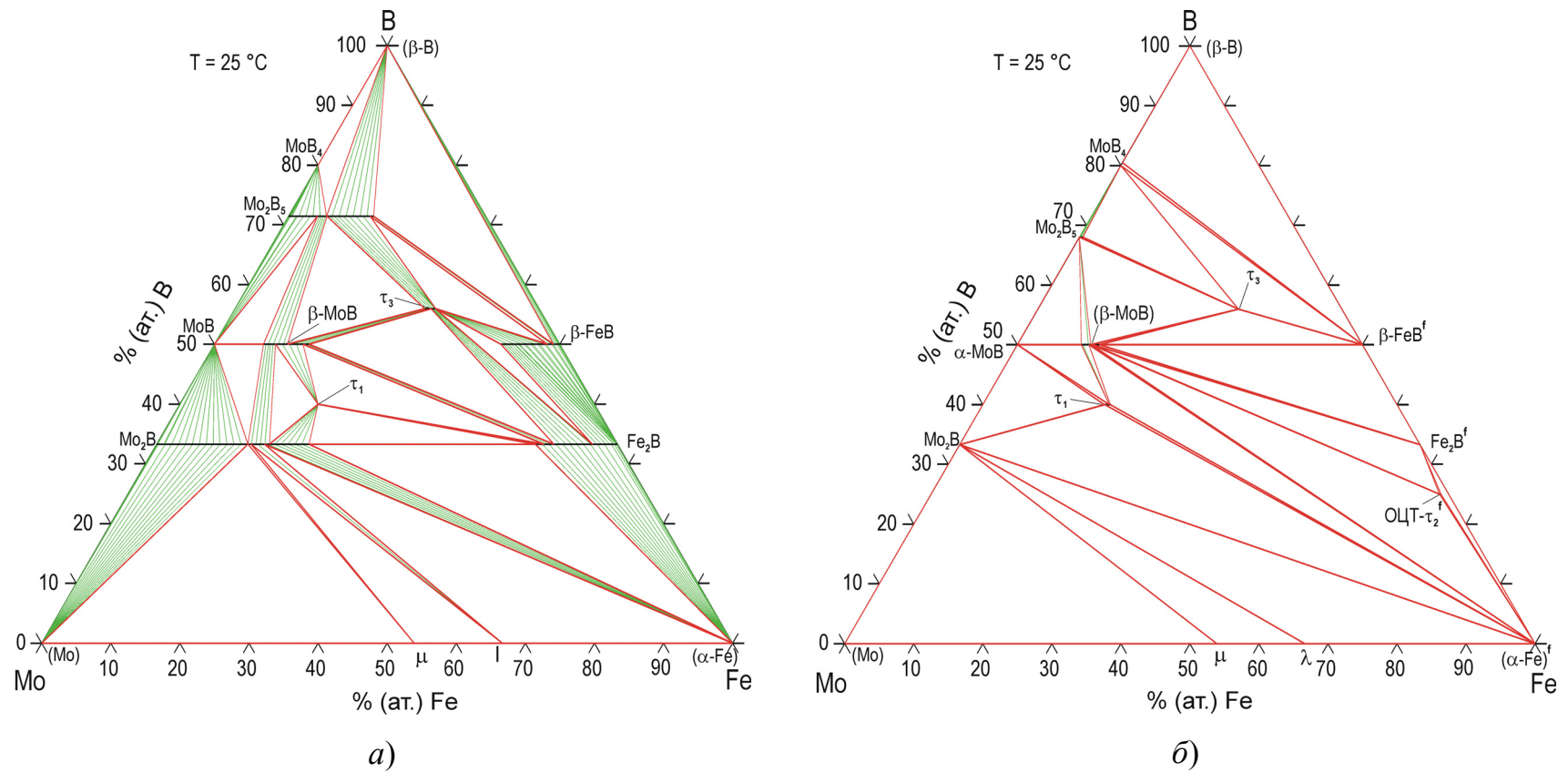


Рисунок 5.36 — Ізотермічні перерізи системи Мо-Fe-B при 25 °С (298 К), розраховані за термодинамічним описом Янга та ін. [108] (а) і за нашим описом (б).

опису Янга та ін. [108] (рис. 5.33, а) з ізотермічними перерізами, розрахованими за тією ж моделлю (рис. 5.34, а; 5.35, а; 5.36, а) видно, що при температурах солідуса розчинності заліза у бориди молібдену, а також молібдену у бориди заліза є невеликими, а от при зниженні температури вони неправдиво зростають. Виходить так, що при кімнатній температурі у випадку розрахунку за попереднім описом [108] розчинність заліза у гемібориді молібдену  $\text{Mo}_2\text{B}$  перевищує 20% (ат.) (рис. 5.36, а). Очевидно, що таке безперервне зростання розчинності третього компонента у бінарній фазі при зниженні температури явно протирічить третьому началу термодинаміки. Створений же нами термодинамічний опис, навпаки, приводить до монотонного зменшення розчинності при зниженні температури. Тому при кімнатній температурі склади всіх фаз системи  $\text{Mo-Fe-B}$  стають віртуально нуль-вимірними і відображаються точками, а границі сусідніх трифазних областей при цьому зливаються (рис. 5.36, б). Більш того, при розрахунку за нашим описом фазових рівноваг для температури 1050 °С (рис. 5.34, б) відповідним чином підтверджуються усі експериментальні дані, особливо про область гомогенності тернарного бориду  $\text{Mo}_{1+x}\text{Fe}_{2-x}\text{B}_4$  ( $\tau_3$ ), яка при зниженні температури плавно звужується. Опис Янга та ін. [108] представляє цю сполуку з лінійною областю гомогенності при 1050 °С (1323 К) як коноду між двома складами цього бориду  $\tau_3'$  та  $\tau_3''$  (рис. 5.34, а). Модифікація  $\tau_3''$  при температурі 1000 °С (1273 К, рис. 5.35, а) стає нестабільною і це приводить до різкого звуження області гомогенності тернарного бориду  $\text{Mo}_{1+x}\text{Fe}_{2-x}\text{B}_4$ .

### 5.5.5 Політермічні перерізи

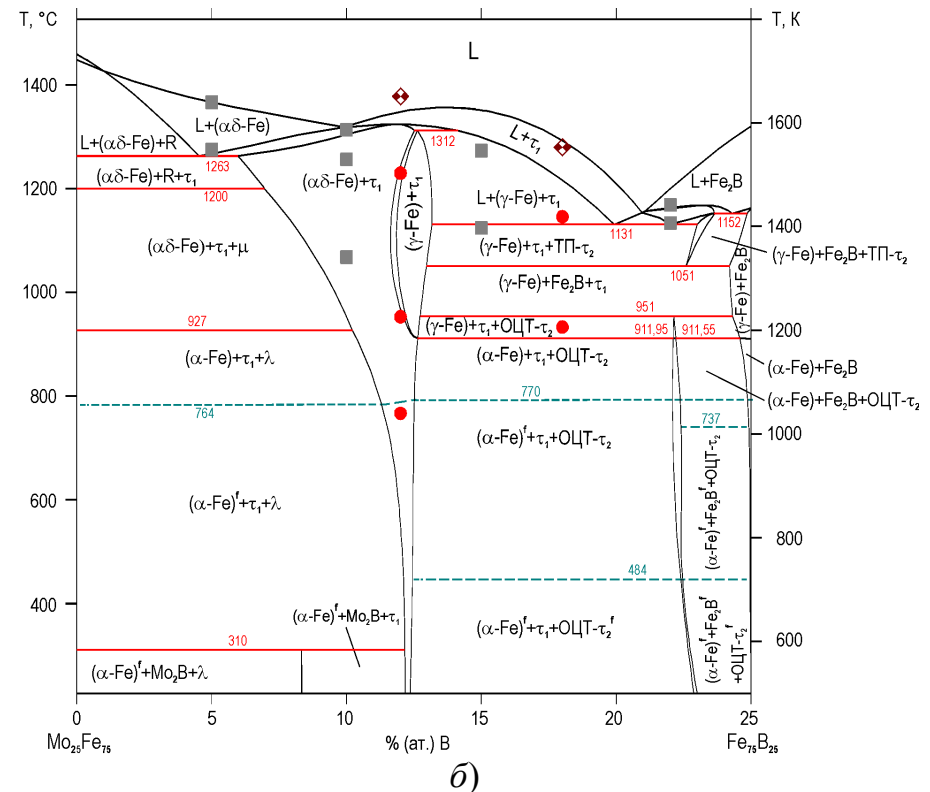
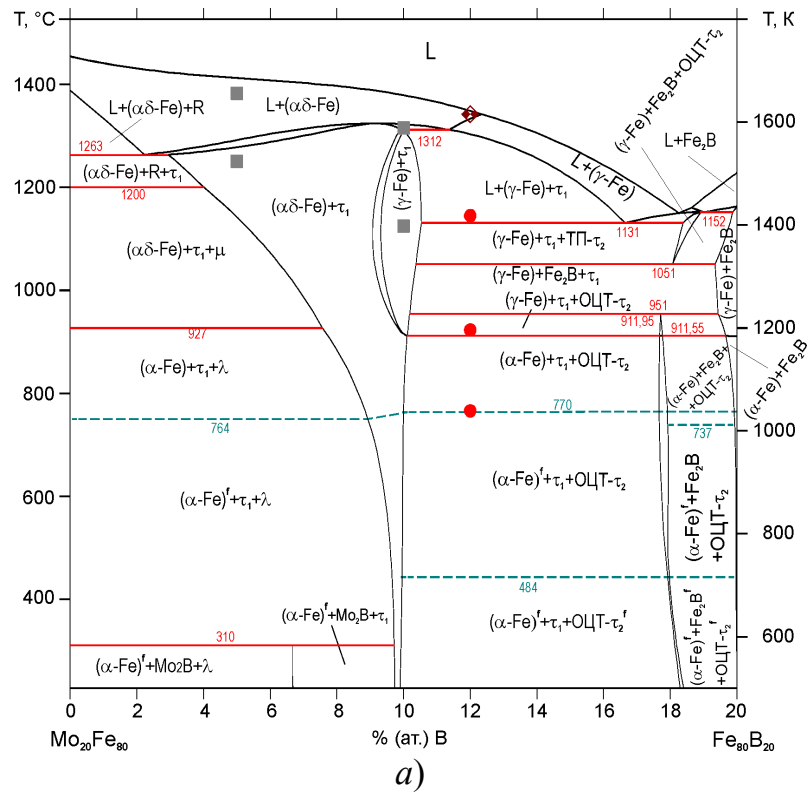
Для того, щоб краще порівняти розраховані фазові перетворення в системі  $\text{Mo-Fe-B}$  із відомими експериментальними даними на рис. 5.37 наведено ряд політермічних перерізів її діаграми стану при постійному вмісті заліза: 80, 75, 70 та 65% (ат.), а на рис. 5.38 — при постійному вмісті бору: 6, 12, 18,



25, 30 та 40% (ат.). Точки експериментальних даних не завжди розташовані точно у площині розрахованого політермічного перерізу і можуть незначно відхилятися. Особливо добре відтворюються визначені методом ДСК температури феромагнітно-парамагнітних перетворень, тобто фазових переходів 2-го роду (див. штрих-пунктирні лінії на даних політермічних перерізах). На температури магнітних впорядкувань швидкість нагріву майже не впливає, оскільки вони є бездифузійними перетвореннями.

На рис. 5.38 видно, що ТП-модифікація бориду  $\text{Mo}_x\text{Fe}_{3-x}\text{B}$  ( $\tau_2$ ) є стабільною в інтервалі температур 1051–1168 °С (1324–1441 К), тоді як ОЦТ-модифікація стабільна від кімнатної температури до 954 °С (1227 К) (див. схему реакцій на рис. 5.30). Це узгоджується із літературними даними про те, що жодна із алотропних форм тернарної фази  $\tau_2$  на основі триферумбориду  $\text{Fe}_3\text{B}$  не присутня на ізотермічних перерізах при 1050 °С [107] і 1000 °С [104], а також із результатами нашої та інших робіт стосовно стабільності бінарної боридної фази  $\text{Fe}_3\text{B}$  у вказаних вище інтервалах температур (див. розділ 4). Очевидно, що в трикомпонентній системі  $\text{Mo-Fe-B}$  температура 1050 °С є критичною для ТП-модифікації тернарного бориду  $\text{Mo}_x\text{Fe}_{3-x}\text{B}$  ( $\tau_2$ ), оскільки в роботі Пола та ін. [210] його було отримано загартуванням саме від цієї температури. В нашому дослідженні було знайдено, що гомогенізований зразок сплаву № 1  $\text{Mo}_{10}\text{Fe}_{65}\text{B}_{25}$  після відпалу при 800 °С (1073 К) 5 год є практично трифазним ( $\alpha\text{-Fe}$ ) +  $\text{Mo}_2\text{FeB}_2$  ( $\tau_1$ ) +  $\text{Mo}_x\text{Fe}_{3-x}\text{B}$  ( $\tau_2$ ).

Як видно з нашої проекції поверхні ліквідуса (рис. 5.31, б), а також політермічних перерізів діаграми стану системи  $\text{Mo-Fe-B}$  при 65% (ат.) заліза (рис. 5.37, г) та при 25% (ат.) бору (рис. 5.38, г), склад вивченого сплаву № 1  $\text{Mo}_{10}\text{Fe}_{65}\text{B}_{25}$  знаходиться в області первинної кристалізації тернарного бориду  $\text{Mo}_2\text{FeB}_2$  ( $\tau_1$ ). Цю особливість ясно видно із мікроструктур литого сплаву № 1 на рис. 5.12, а–г та 5.16, а, в. Очевидно, що зразок цього ж сплаву, закристалізо



■ DSC data upon heating [108]

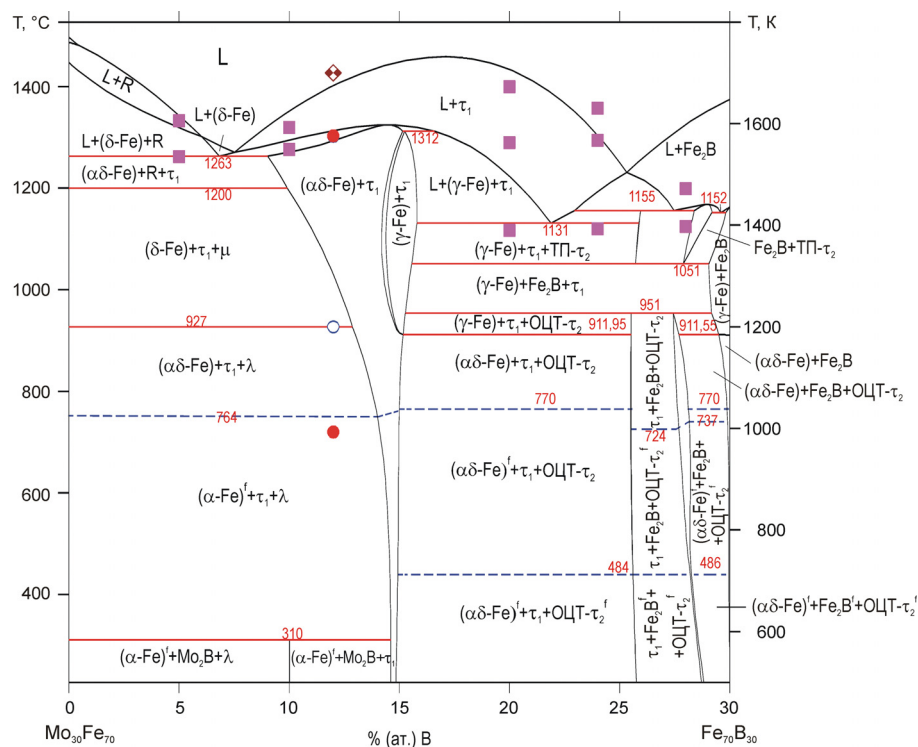
● DTA data of annealed samples [PW]

◆ Liquidus determined in present work using DTA curves in accordance with NIST's practical guide [212]

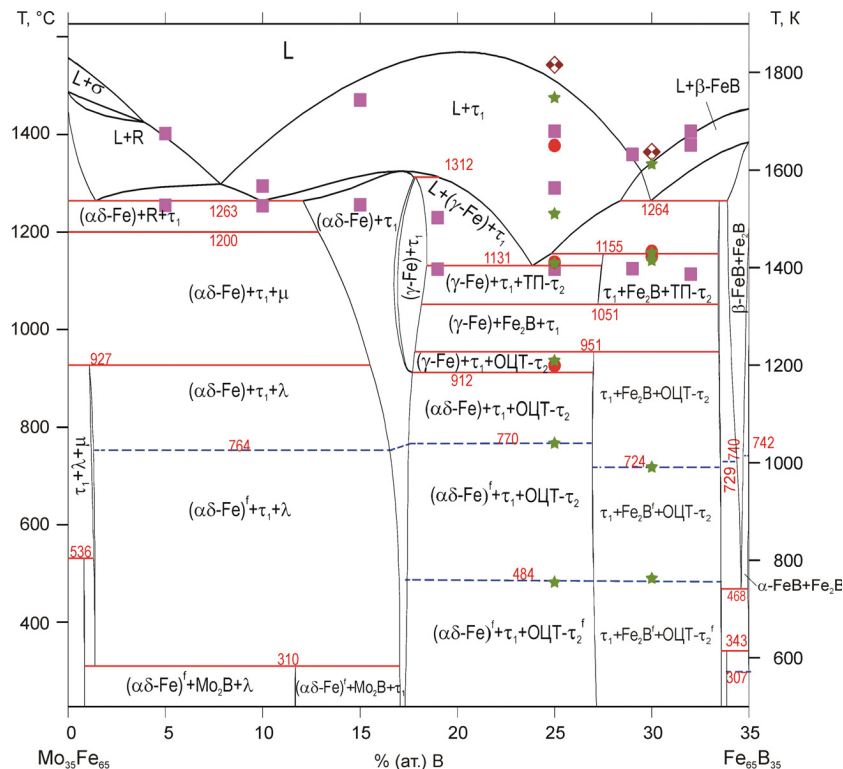
★ DSC data upon heating [PW]

Рисунок 5.37 — Політермічні перерізи системи Мо-Fe-B при вмісті заліза в % (ат.): 80 % (а); 75 % (б); 70 % (в) та 65 % (г). розраховані за нашим термодинамічним описом.

Умовні позначення, наведені в легенді, дійсні для всіх перерізів. [PW] означає — ця робота.



в)



г)

■ DSC data upon heating [108]

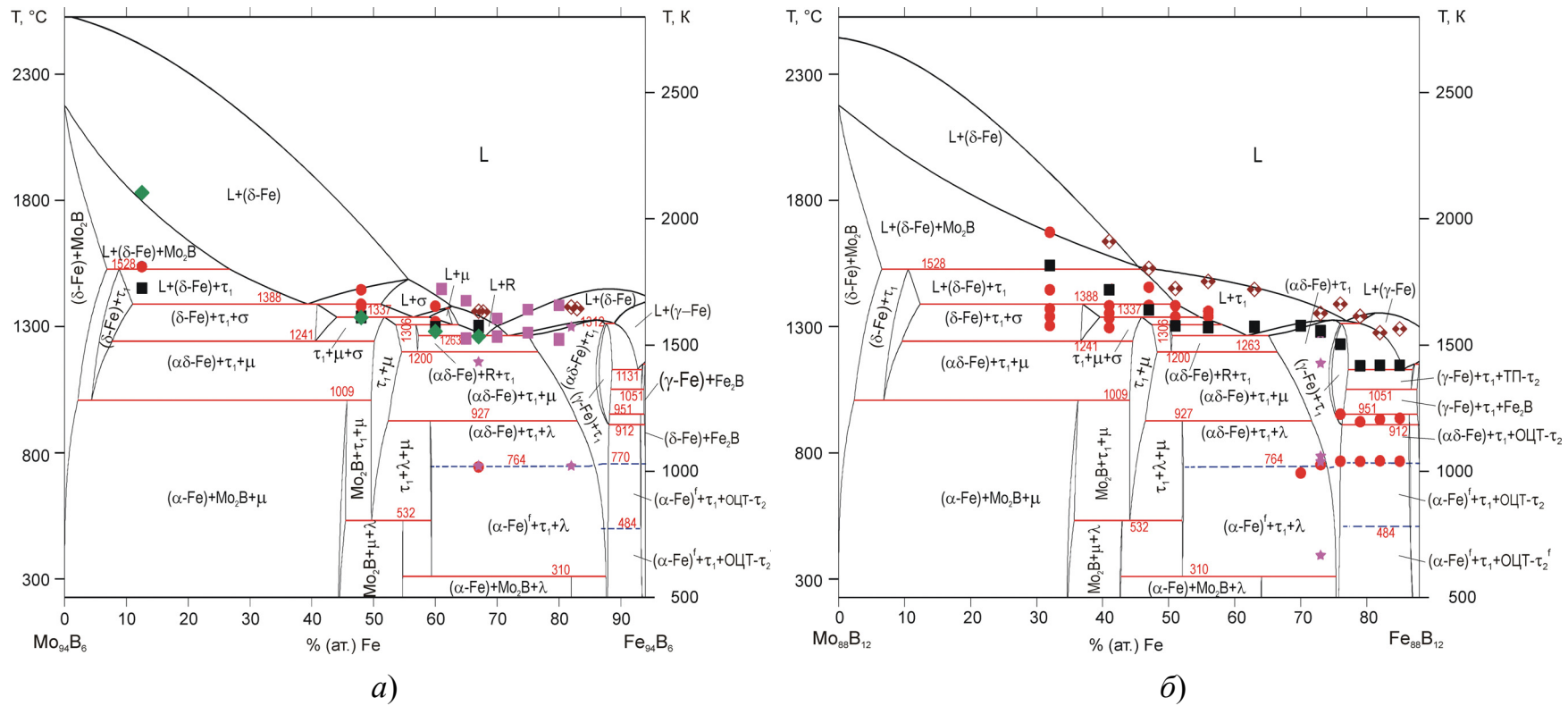
● DTA data of annealed samples [PW]

◆ Liquidus determined in present work using DTA curves in accordance with NIST's practical guide [212]

★ DSC data upon heating [PW]

Рисунок 5.37 (продовження) — Політермічні перерізи системи Мо-Fe-B, при вмісті заліза в % (ат.): 70 % (в) та 65 % (г). розраховані за нашим термодинамічним описом.

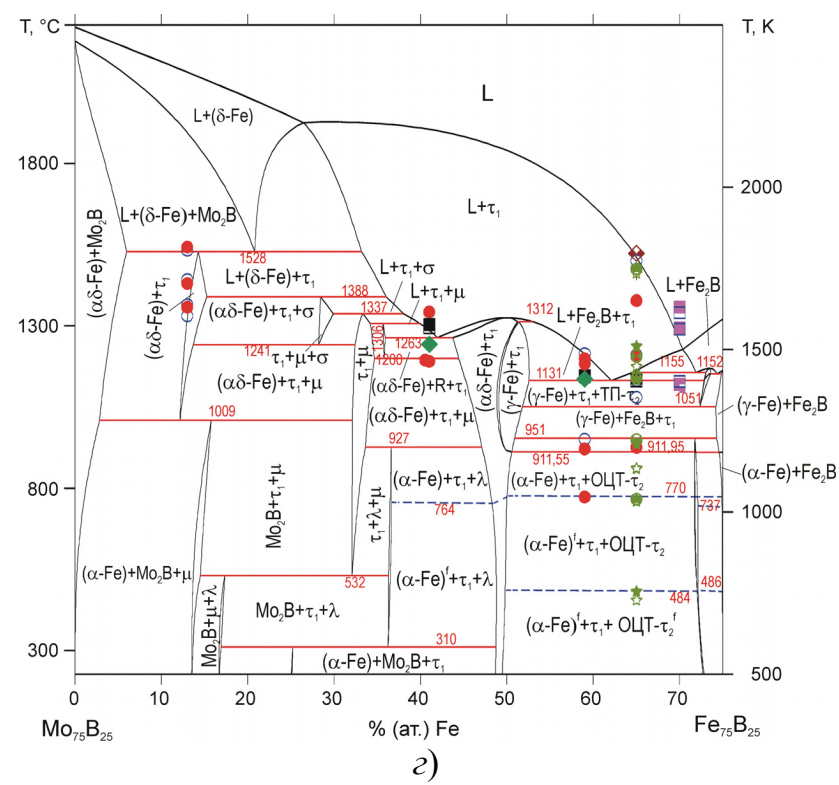
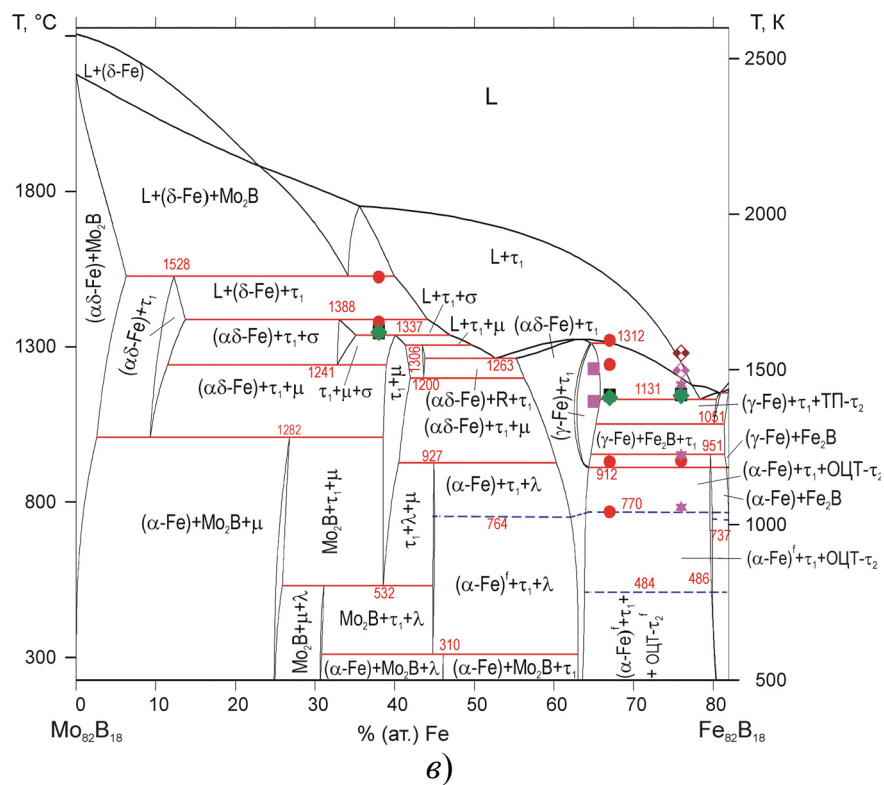
Умовні позначення, наведені в легенді, дійсні для всіх перерізів. [PW] означає — ця робота.



- DSC data upon heating [108]
- Solidus by our experiment
- DTA data upon cooling by [2, 3]
- DTA data on annealed samples [PW]
- Supplementary DTA of annealed samples [PW]
- Pirani-Altetum incipient melting [PW]
- Liquidus determined in present work using DTA curves in accordance with NIST's practical guide [212]
- DSC data upon heating [PW]
- DTA upon heating [5]

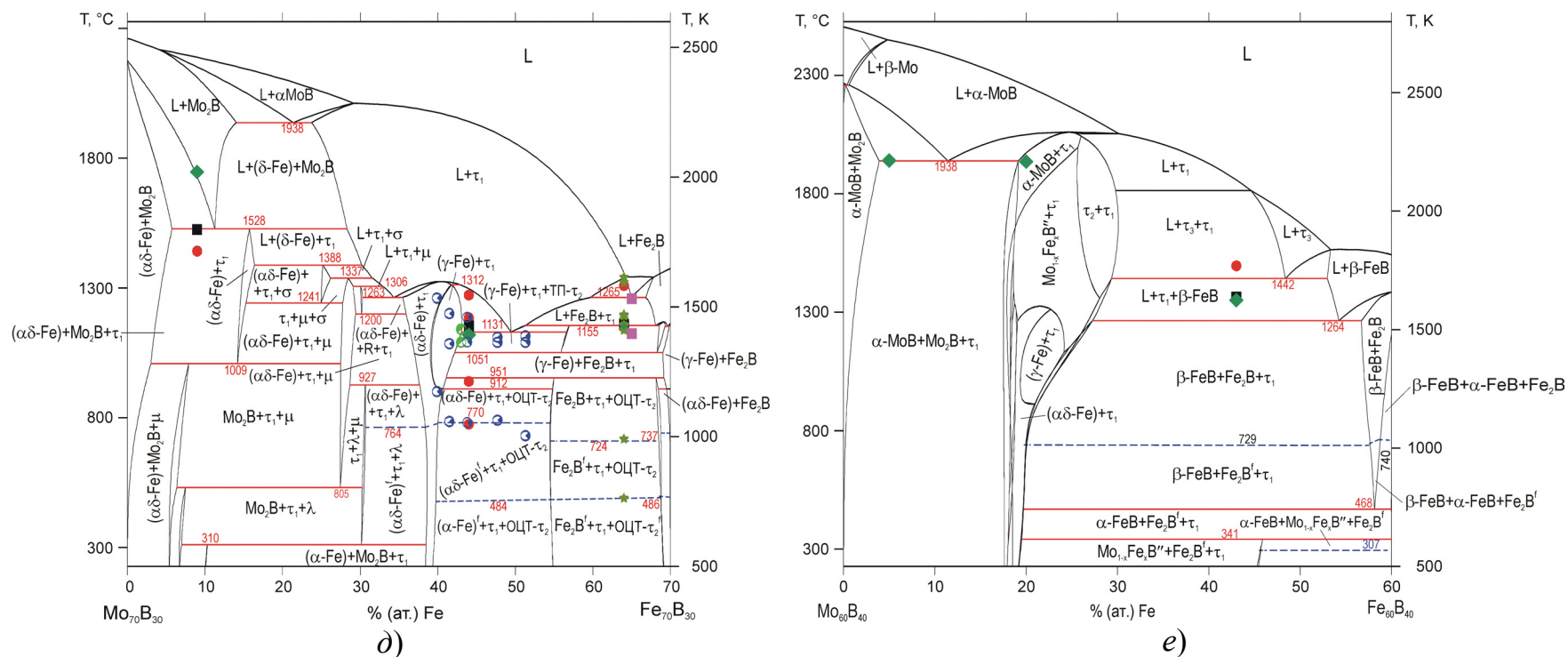
Рисунок 5.38 — Політермічні перерізи системи Мо-Fe-B, розраховані за нашим термодинамічним описом, при вмісті бору в % (ат.); 6 % (а), 12 % (б); 18 % (в), 25 % (г), 30 % (д) та 40 % (е).

Умовні позначки дійсні для всіх перерізів, [PW] означає — ця робота.



- DSC data upon heating [108]
- DTA data on annealed samples [PW]
- ◆ Liquidus determined in present work using DTA curves in accordance with NIST's practical guide [212]
- ★ DSC data upon heating [PW]
- Solidus by our experiment
- ★ Supplementary DTA of annealed samples [PW]
- ◆ Pirani-Altetum incipient melting [PW]
- ★ DTA upon heating [5]
- DTA data upon cooling by [2, 3]

Рисунок 5.38 (продовження) — Політермічні перерізи системи Мо-Fe-B, розраховані за нашим термодинамічним описом, при вмісті бору в % (ат.); 18 % (а), 25 % (з).  
 Умовні позначки дійсні для всіх перерізів, [PW] означає — ця робота.



- DSC data upon heating [108]
- Solidus by our experiment
- DTA data on annealed samples [PW]
- ★ Supplementary DTA of annealed samples [PW]
- ◆ Liquidus determined in present work using DTA curves in accordance with NIST's practical guide [212]
- ★ DSC data upon heating [PW]
- DTA upon heating [5]
- ⊙ DTA data upon cooling by [2, 3]
- ◆ Pirani-Alertum incipient melting [PW]

Рисунок 5.38 (продовження) — Політермічні перерізи системи Мо-Fe-V при постійному вмісті бору в % (ат.): 30 % (d), 40 % (e), розраховані за нашим термодинамічним описом. Умовні позначення дійсні для всіх перерізів, [PW] означає — ця робота.

ваний при охолодженні зі швидкістю  $20\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{хв}$  в калориметрі від температури  $1497\text{ }^{\circ}\text{C}$  ( $1770\text{ K}$ ), не був повністю розплавленим в ході даного ДСК-дослідження (див. відповідні мікроструктури на рис. 5.12, д, е та 5.16, д). Після бориду  $\text{Mo}_2\text{FeV}_2$  ( $\tau_1$ ) послідовно кристалізувалися геміборид  $\text{Fe}_2\text{V}$  і фаза ( $\gamma\text{-Fe}$ ) на основі заліза, а потім — двофазна (моноваріантна) евтектика ( $\gamma\text{-Fe}$ ) + ТП-  $\text{Mo}_x\text{Fe}_{3-x}\text{V}$  ( $\tau_2$ ). Температури відповідних реакцій, перша з яких відноситься до інваріантних, а друга є моноваріантною, були отримані методами ДТА і ДСК (рис. 5.20) відповідно при  $1131$  та  $1155\text{ }^{\circ}\text{C}$  ( $1404$  і  $1428\text{ K}$ ).

Проекція поверхні ліквідуса (рис. 5.31, б) та політермічні перерізи при  $65\%$  (ат.) заліза (рис. 5.37, г) і при  $30\%$  (ат.) бору (рис. 5.38, д) показують, що склад сплаву №37  $\text{Mo}_6\text{Fe}_{64}\text{V}_{30}$  знаходиться на периферії області первинної кристалізації тернарної фази  $\text{Mo}_2\text{FeV}_2$  ( $\tau_1$ ). Однак, його мікроструктура в литому стані (рис. 5.14, а–г та 5.16 б, г) і температури термічних ефектів (рис. 5.21) подібні до цих же характеристик сплаву №1  $\text{Mo}_{10}\text{Fe}_{65}\text{V}_{25}$ . Дисперсні складові, що виділилися при кристалізації з останніх порцій рідкої фази, виглядають як двофазна евтектика ( $\gamma\text{-Fe}$ ) + ТП- $\text{Mo}_x\text{Fe}_{3-x}\text{V}$  ( $\tau_2$ ), тоді як на схемі реакцій (рис. 5.30) присутня трифазна стабільна евтектика  $E_2$  іншого складу, що має наприкінці кристалізації виділитися за реакцією:  $L_{E_2} \leftrightarrow (\gamma\text{-Fe}) + \text{Mo}_2\text{FeV}_2$  ( $\tau_1$ ) + ТП- $\text{Mo}_x\text{Fe}_{3-x}\text{V}$  ( $\tau_2$ ). Отже, суперпозиція термодинамічних та кінетичних факторів, призводить до формування саме такої мікроструктури литих сплавів.

На обох політермічних перерізах при  $6$  та  $30\%$  (ат.) бору, показаних відповідно на рис. 5.38, а та 5.38, д, одна із температур початку плавлення, отриманих за методом Пірані-Альтертума, приблизно на  $300\text{ }^{\circ}\text{C}$  вища від розрахованої температури солідуса, а також від виміряної методом ДТА. У випадку великої різниці між температурами початку і кінця плавлення така картина досить часто трапляється внаслідок утворення дуже малої кількості рідкої фази навіть при значному перевищенні температури солідуса. Можливо,

це пов'язано із каскадом перехідних фазових перетворень за участю рідкої фази.

Хоча розробленим нами термодинамічним описом відтворюється більшість температур фазових переходів, виміряних методами ДТА/ДСК, однак шляхом моделювання не вдалося описати температуру інваріантної рівноваги за участю ОЦК та ГЦК модифікацій фази на основі заліза  $L + (\delta\text{-Fe}) \leftrightarrow (\gamma\text{-Fe}) + \text{Mo}_2\text{FeV}_2 (\tau_1)$ , отриману в дослідженні Янга та ін. [108] як  $1250^\circ\text{C}$  ( $1523\text{ K}$ ), а також температуру перехідної реакції за участю бінарних боридів феруму  $L + \beta\text{-FeV} \leftrightarrow \text{Fe}_2\text{V} + \text{Mo}_2\text{FeV}_2 (\tau_1)$ , яка за даними нашого експерименту складає  $1363^\circ\text{C}$ . Розрахунок із використанням отриманого нами термодинамічного опису призвів до результату на  $70^\circ\text{C}$  вище і на  $85^\circ\text{C}$  нижче відповідно. Стосовно першої з реакцій можна сказати, що дані ДСК Янга та ін. [108], могли бути неадекватно інтерпретованими, оскільки фазові області  $(\delta\text{-Fe}) + \text{Mo}_2\text{FeV}_2 (\tau_1) / L + (\delta\text{-Fe}) + \text{Mo}_2\text{FeV}_2 (\tau_1)$  та  $(\gamma\text{-Fe}) + \text{Mo}_2\text{FeV}_2 (\tau_1) / (\gamma\text{-Fe}) + (\delta\text{-Fe}) + \text{Mo}_2\text{FeV}_2 (\tau_1)$ , як видно з рис. 5.38, б, в знаходяться досить близько одна від одної. А для того, щоб термодинамічний розрахунок відтворив температуру рівноваги  $L + \beta\text{-FeV} \leftrightarrow \text{Fe}_2\text{V} + \text{Mo}_2\text{FeV}_2 (\tau_1)$ , необхідно було прийняти, що розчинність молібдену в гемібориді  $\text{Fe}_2\text{V}$  і, як наслідок, у фазі  $\text{Mo}_x\text{Fe}_{3-x}\text{V} (\tau_2)$  при температурах солідуса досягає відповідно значень 10 та 15% (ат.), а це протирічить усім експериментальним спостереженням.

Насамкінець розглянемо питання щодо існування квазібінарного перерізу, який проходить через точки складу ОЦК-фази ( $\alpha\delta\text{-Fe}$ ) та бінарного бориду  $\alpha\text{-MoV}$ . Згідно із нашими розрахунками цей переріз проходить від складу  $\text{Mo}_{2,4}\text{Fe}_{97,6}\text{V}$  до  $\text{Mo}_{38,6}\text{Fe}_{21,4}\text{V}_{40} (\tau_1)$ , але є строго квазібінарним тільки в інтервалі температур від  $1267$  до  $2027^\circ\text{C}$  ( $1540\text{--}2300\text{ K}$ ). Вище та нижче від вказаного температурного інтервалу існують кілька трифазних областей, як показано на рис. 5.39.



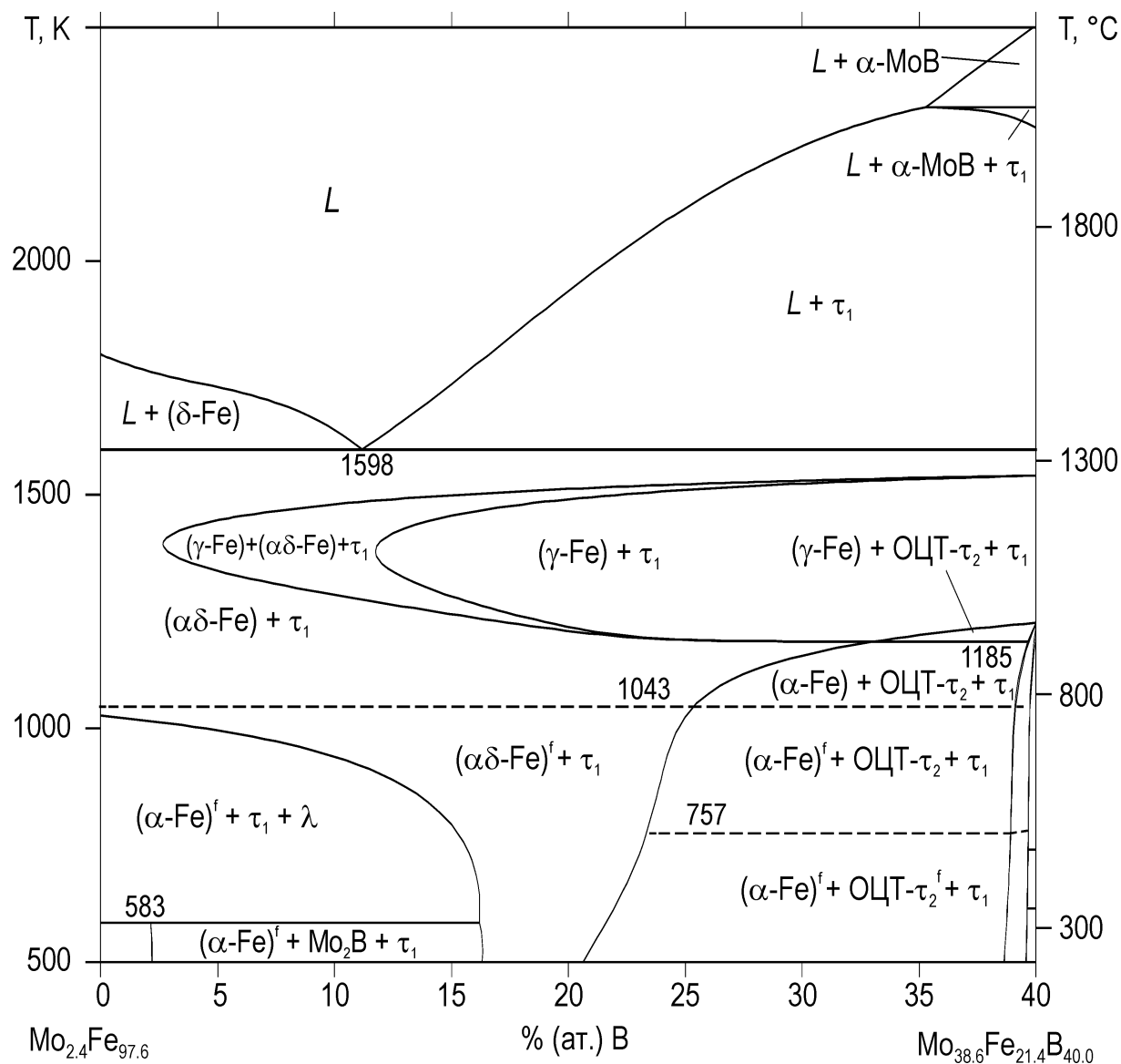


Рисунок 5.39 — Розрахований переріз  $\text{Mo}_{2,4}\text{Fe}_{97,6}$ — $\text{Mo}_{38,6}\text{Fe}_{21,4}\text{B}_{40}$  діаграми стану системи Mo-Fe-B, істинно квазібінарний в температурному інтервалі від 1267 до 2027 °C (1540 — 2300 K).

Окремо слід зауважити, що найбільша невідповідність результатів термодинамічного моделювання порівняно з експериментальним дослідженням, спостерігається для трифазної області  $R-(\text{Mo}_2\text{Fe}_3) + (\delta\text{-Fe}) + \text{Mo}_2\text{FeB}_2 (\tau_1)$ . Розрахунок за розробленим нами термодинамічним описом, також як і за описом Янга та ін. [108], дає тут рівновагу евтектичного типу. Однак експериментальні дослідження, зокрема мікроструктура литих сплавів №/№ 9 і 10 (рис. 5.4, а, в) ясно свідчать про відсутність в цій області трифазної евтектики. Замість неї реалізується чотирифазна перехідна (перитектико-евтектична) рівновага  $U$ -типу (див. порівняння результатів моделювання з експериментальними у табл. 5.4), причому різниця між розрахованою і експериментально визначеною температурою початку плавлення становить менше, ніж для інших фазових областей, — лише  $36^\circ\text{C}$ . Достовірність результату, отриманого в експериментах, також підтверджується монотонним зниженням температури початку плавлення в ряду сплавів №/№ 9–5 (див. табл. 5.1), бо в іншому випадку між двома трифазними областями  $(\gamma\text{-Fe}) + \text{Mo}_2\text{FeB}_2 (\tau_1) + \text{Mo}_x\text{Fe}_{3-x}\text{B} (\tau_2)$  та  $R-(\text{Mo}_2\text{Fe}_3) + (\delta\text{-Fe}) + \text{Mo}_2\text{FeB}_2 (\tau_1)$  з трифазними евтектиками існувала би складка з температурним максимумом на поверхні солідуса.

### 5.5.6 Термодинамічна стабільність тернарних фаз.

Експериментальні дані про термодинамічні властивості тернарних фаз системи  $\text{Mo-Fe-B}$  виявити в літературі не вдалося. Результати першопринципних розрахунків для ентальпії утворення  $\Delta H_{f,0}$  сполуки  $\text{Mo}_2\text{FeB}_2 (\tau_1)$  дають для температури  $0\text{ K}$  значення, які по величині розрізняються на порядок:

–2,27 еВ (–219 кДж/моль) за роботою Ванга та ін. [213];

–0,7265 еВ (–70,1 кДж/моль) за результатами Ге та ін. [214];

–7,47 еВ (–721 кДж/моль) за розрахунком Ліна та ін. [215].

Відоме тільки значення ентальпії утворення бориду  $\text{MoFe}_2\text{B}_4 (\tau_3)$ ,

розаховане Ge та ін. [214], а саме:  $\Delta H_f = -0,735$  eV ( $-70,9$  кДж/моль). Ізохорні теплоємності  $C_v$  тернарних боридів  $\text{Mo}_2\text{FeB}_2$  ( $\tau_1$ ) і  $\text{MoFe}_2\text{B}_4$  ( $\tau_3$ ), наряду із їхніми ентальпіями, ентропіями та енегіями Гібса, були також розраховані в тій же роботі [214] від низької температури до 1000 К.

Наше термодинамічне моделювання дає для сполуки  $\text{Mo}_2\text{FeB}_2$  ( $\tau_1$ ) стандартну ентальпію утворення  $\Delta H_{f,298} = -207,2$  кДж/моль, а для фази  $\tau_3$  складу  $\text{MoFe}_{1,93}\text{B}_{3,73}$  — значення  $\Delta H_{f,298} = -268,0$  кДж/моль. За стандартний стан при розрахунках за методиками CALPHAD прийнято стандартний стан елемента (SER) при 298,15 К, а саме: кристалічний бор з ромбоєдричною ґраткою  $\beta$ -В, низкотемпературну ОЦК-модифікацію заліза  $\alpha$ -Fe та молібден з ОЦК-ґраткою. Оскільки розрахунки з перших принципів було проведено для абсолютного нуля температури, то для порівняння цих результатів з нашими необхідно провести перерахунок наших результатів для 298,15 К на температуру 0 К за наступним виразом:

$$\Delta H_{f,0} = \Delta H_{f,298} + (H_{298} - H_0)_{\text{Mo}_x\text{Fe}_y\text{B}_z} - x(H_{298} - H_0)_{\text{Mo}} - y(H_{298} - H_0)_{\text{Fe}} - z(H_{298} - H_0)_{\text{B}} \quad (16)$$

Значення  $(H_{298} - H_0)_i$  для чистих елементів протабульовані в базі даних SGTE, зібраній Дінсдейлом [140], та для молібдену, заліза і бору дорівнюють відповідно 4,6; 4,5 та 1,2 кДж/моль. Для тернарних сполук ці величини було оцінено за виразом:

$$(H_{298} - H_0)_{\text{Mo}_x\text{Fe}_y\text{B}_z} = \int_0^{298,15} C_{p\text{Mo}_x\text{Fe}_y\text{B}_z} dT, \quad (17)$$

де  $C_p$  — ізобарна теплоємність від 298,15 К (обчислена із використанням нашого термодинамічного опису) до 0 К, інтерпольована наступними кубічними функціями:  $C_{p\text{Mo}_2\text{FeB}_2} = 3,70 \cdot 10^{-6} T^3$  Дж·моль/К та  $C_{p\text{MoFe}_{1,93}\text{B}_{3,73}} = 4,25 \cdot 10^{-6} T^3$  Дж·моль/К. Після інтегрування  $C_p$  різниця ентальпій сполук  $\text{Mo}_2\text{FeB}_2$  ( $\tau_1$ ) та  $\text{MoFe}_{1,93}\text{B}_{3,73}$  ( $\tau_3$ ) між температурами 298,15 і 0 К складає відповідно 7,3 кДж/моль та 8,4 кДж/моль. Звідси випливає, що ентальпії їх утворення при 0 К дорівнюють  $-216,0$  та  $-277,4$  кДж/моль відповідно. Наше

значення  $\Delta H_{f,0}$  для фази  $\text{Mo}_2\text{FeB}_2$  ( $\tau_1$ ) добре узгоджується з результатом роботи Ванга та ін. [213], отриманим шляхом розрахунків *ab initio*.

## 5.6 Загальна характеристика діаграми стану системи Мо–Fe–В

Результати експериментального дослідження фазових рівноваг в потрійній системі Мо–Fe–В при температурах плавлення / кристалізації сплавів із вмістом бору до  $\sim 50\%$  (ат.), а також термодинамічний опис, створений в результаті проведеного нами термодинамічного моделювання цієї системи в повному інтервалі концентрацій і температур, дозволяють дати повну характеристику діаграми стану системи Мо–Fe–В.

В потрійній системі Мо–Fe–В утворюються три тернарні сполуки:  $\text{Mo}_2\text{FeB}_2$  ( $\tau_1$ ),  $\text{Mo}_x\text{Fe}_{3-x}\text{B}$  ( $\tau_2$ ),  $\text{Mo}_{1+x}\text{Fe}_{2-x}\text{B}_4$  ( $\tau_3$ ). Нами експериментально встановлено, що фаза  $\tau_1$  плавиться інконгруентно при температурі не нижче  $1940^\circ\text{C}$ . Термодинамічний розрахунок за методами CALPHAD показує, що вона утворюється з розплаву при температурі  $2060^\circ\text{C}$  за квазібінарною перитектичною реакцією  $L_{p\text{max}} + \alpha\text{-MoB} \leftrightarrow \text{Mo}_2\text{FeB}_2$ . При подальшому зниженні температури вона бере участь у чотирифазних рівновагах *U*-типу. Цей протяжний каскад перехідних (перитектико-евтектичних) перетворень вздовж сторони Мо–Fe трикутника складів (див. рис. 5.2, 5.3 та 5.31), є однією із особливостей трикомпонентної системи Мо–Fe–В. Фаза  $\tau_1$  на основі складу  $\text{Mo}_2\text{FeB}_2$  є стабільною на поверхні солідуса, а широка область її гомогенності за вмістом металів (від 14 до 27% (ат.) феруму) відповідає протяжному каскаду перехідних реакцій за участю цієї фази. Тугоплавкий тернарний борид  $\text{Mo}_2\text{FeB}_2$  ( $\tau_1$ ) є домінуючою фазою в системі Мо–Fe–В при всіх температурах, тобто фазові рівноваги за його участю займають більшу частину площі трикутника Гібса.

Інша тернарна сполука складу  $\text{Mo}_x\text{Fe}_{3-x}\text{B}$  ( $\tau_2$ ) знайдена ще у дослідженнях

Хашке та ін. [105], Лейте-Яспера та ін. [107] та в інших роботах. Вміст молібдену у  $\tau_2$ -фазі за нашими вимірами становить 1,3–2,0 % (ат.). Експериментально встановлено, що в системі Мо–Fe–В сполука  $\text{Mo}_x\text{Fe}_{3-x}\text{V}$  існує у вигляді двох алотропних структурних модифікацій: високотемпературної ТП- $\tau_2$ , низькотемпературної ОЦТ- $\tau_2$ . Тетрагональна примітивна модифікація ТП- $\text{Mo}_x\text{Fe}_{3-x}\text{V}$  структурного типу  $\text{Ti}_3\text{P}$  утворюється в інконгруентний спосіб за перитектичною реакцією  $L_{P2} + \text{Fe}_2\text{V} + (\gamma\text{-Fe}) \leftrightarrow \text{ТП-}\text{Mo}_x\text{Fe}_{3-x}\text{V}$  при температурі близько  $1167^\circ\text{C}$  і є стабільною від температури солідуса до  $\sim 1050^\circ\text{C}$ . Об'ємноцентрована тетрагональна модифікація ОЦТ- $\text{Mo}_x\text{Fe}_{3-x}\text{V}$  структурного типу  $\text{Ni}_3\text{P}$  стабільна в температурному інтервалі від  $954^\circ\text{C}$  до кімнатної температури.

Проведені нами термодинамічні розрахунки показують, що третя із тернарних сполук  $\text{Mo}_{1+x}\text{Fe}_{2-x}\text{V}_4$  ( $\tau_3$ ) в системі Мо–Fe–В також є стабільною на поверхні солідуса та утворюється іншою квазібінарною перитектичною реакцією (див. табл. 5.4) при температурі  $2285^\circ\text{C}$ .

На поверхні солідуса знаходяться 20 конодних трикутників, що відповідають інваріантним рівновагам за участю рідкої фази. Температура ізотермічних площин на поверхні солідуса (див. табл. 5.2 та 5.4) знаходиться в інтервалі від температури трифазної евтектики при  $1146^\circ\text{C}$  для сплавів області  $(\gamma\text{-Fe}) + \text{ТП-}\text{Mo}_x\text{Fe}_{3-x}\text{V} + \text{Mo}_2\text{FeV}_2$  до температури перехідної рівноваги при  $2331^\circ\text{C}$  для сплавів області  $\beta\text{-MoV} + \alpha\text{-MoV} + \text{Mo}_2\text{V}$ . Напрямок фазових рівноваг на поверхні солідуса в області, багатій на молібден, відрізняється від характеру фазових рівноваг, представленого в дослідженні Гладишевського та ін. [104] на ізотермічному перерізі при  $1000^\circ\text{C}$  і узгоджується із фазовими рівновагами на ізотермічних перерізах при  $1050^\circ\text{C}$ , наведеними в роботах Хашке та ін. [105] і Лейте-Яспера та ін. [107].

Поверхня ліквідуса системи Мо–Fe–В в повному інтервалі концентрацій характеризується наявністю 20 полів первинної кристалізації, а саме: унарних

фаз на основі молібдену (Mo), бору ( $\beta$ -B) і ОЦК- та ГЦК- модифікацій заліза ( $\delta$ -Fe) та ( $\gamma$ -Fe), інтерметалідів  $\sigma$ -(MoFe),  $\mu$ -(Mo<sub>6</sub>Fe<sub>7</sub>), R-(Mo<sub>2</sub>Fe<sub>3</sub>), монобориду заліза  $\beta$ -FeB і двох модифікацій  $\alpha$ -MoB і  $\beta$ -MoB монобориду молібдену, геміборидів Mo<sub>2</sub>B і Fe<sub>2</sub>B, бориду Mo<sub>2</sub>B<sub>5</sub>, а також тернарних фаз Mo<sub>2</sub>FeB<sub>2</sub> ( $\tau_1$ ) і Mo<sub>x</sub>Fe<sub>3-x</sub>B ( $\tau_2$ ), Mo<sub>1+x</sub>Fe<sub>2-x</sub>B<sub>4</sub> ( $\tau_3$ ) та 20 відповідних інваріантних чотирифазних рівноваг за участю рідкої фази. Особливостями трикомпонентної системи Mo-Fe-B є широке за вмістом металів поле первинної кристалізації фази на основі молібдену (Mo), а також велика протяжність областей первинної кристалізації тернарного бориду Mo<sub>2</sub>FeB<sub>2</sub> ( $\tau_1$ ) і низькотемпературної модифікації  $\alpha$ -MoB монобориду молібдену.

Експеримент і розрахунок показують, що утворення фази на основі інтерметаліду  $\mu$ -(Mo<sub>6</sub>Fe<sub>7</sub>) в потрійній системі Mo-Fe-B відбувається за перитектичною реакцією  $L_{PI} + \sigma$ -(MoFe) + R-(Mo<sub>2</sub>Fe<sub>3</sub>)  $\leftrightarrow$   $\mu$ -(Mo<sub>6</sub>Fe<sub>7</sub>), при цьому спостерігається концентраційне виродження за вмістом бору у взаємодіючих твердих фазах.

## 5.7 Дослідження мікротвердості сплавів Mo-Fe-B

### 5.7.1 Унарні фази на основі молібдену (Mo) та заліза ( $\alpha\delta$ -Fe).

Фази (Mo) та ( $\alpha\delta$ -Fe) вивчено у відпалених сплавах потрійної системи Mo-Fe-B та подвійних систем Mo-B і Fe-B, відповідно. Залежність періоду кристалічної ґратки фази (Mo) від вмісту розчиненого в ній феруму наведено на рис. 5.40, а. Бачимо, що зі збільшенням вмісту заліза період  $a$  зменшується від 314,65 пм (чистий молібден) до  $\sim$  312,3 пм за максимальної розчинності феруму. Значення мікротвердості (Mo) розкидані в смузї, обмеженій пунктирними ліні-

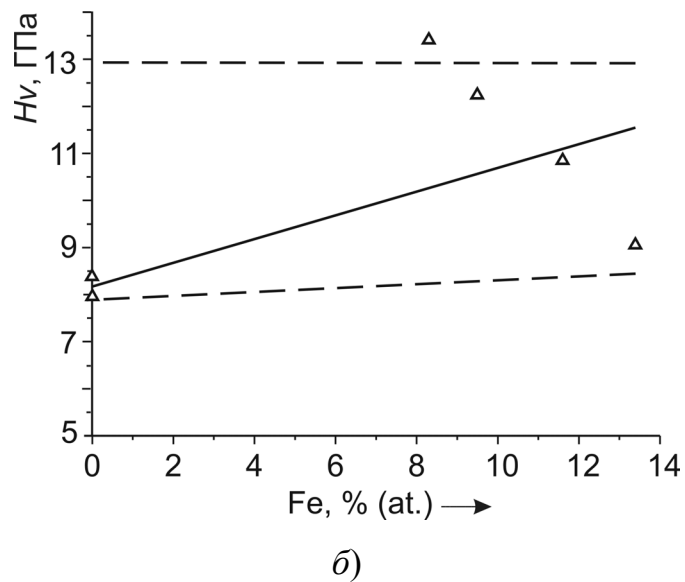
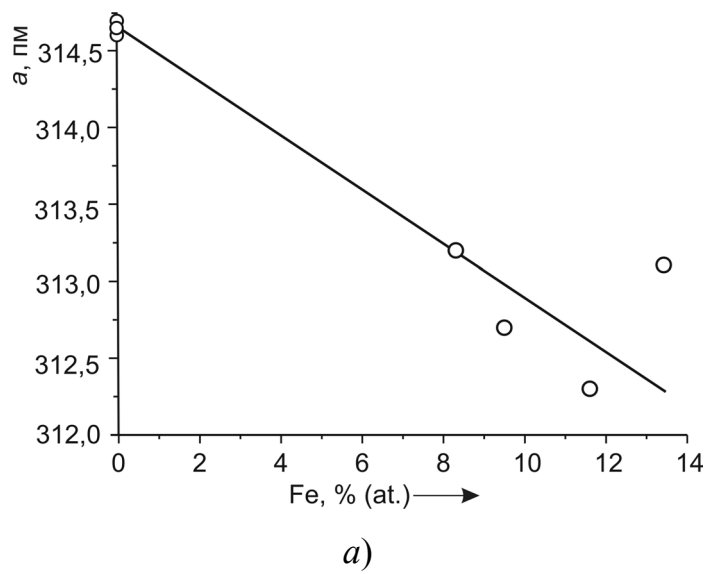


Рисунок 5.40 — Залежність періоду ґратки (а) і мікротвердості (б) фази на основі молібдену (Мо) від вмісту розчиненого в ній феруму. Пунктирними лініями виділена смуга, в якій розкидані значення  $H_v$ .

ями (рис. 5.40, б), від  $\sim 8$  ГПа для (Mo) у бінарних сплавах Mo–V до  $\sim 13$  ГПа у потрійних сплавах. Враховуючи найбільш імовірні значення  $H_v$ , можна зробити висновок, що зростання вмісту феруму в фазі (Mo) призводить до збільшення її мікротвердості від  $\sim 8$  до  $\sim 11$  ГПа від нижньої до верхньої границі області гомогенності фази за ферумом. Отримані концентраційні залежності періодів і мікротвердості свідчать, що на поверхні солідуса максимальна розчинність феруму у (Mo) становить 13,5 % (ат.) у відповідності з нашими даними ЛРСА.

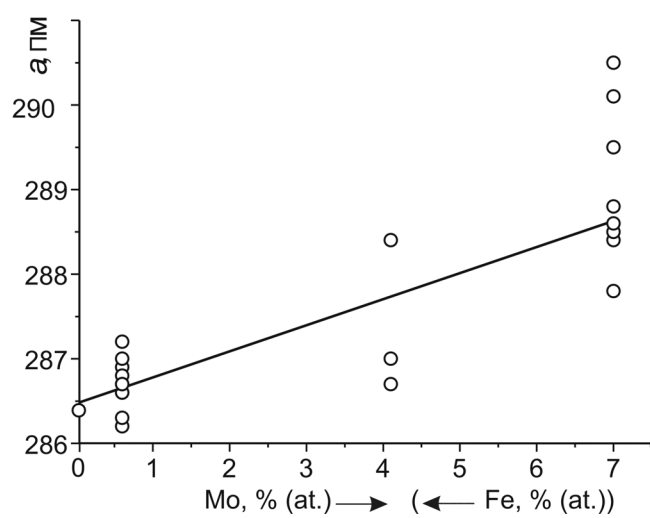
Залежність періоду фази ( $\alpha\delta$ -Fe) від вмісту в ній молібдену наведено на рис. 5.41, а. Видно, що період  $a$  зростає від  $286,4 \pm 0,2$  пм (у сплаві  $Fe_{77}V_{23}$ , відпаленому 15 год при  $1110^\circ C$ ) до  $288,6 \pm 0,8$  пм на багатій молібденом границі області гомогенності ( $\alpha\delta$ -Fe) у потрійних сплавах. Значення мікротвердості розкидані в смузі від  $\sim 3$  ГПа (у сплаві  $Fe_{88}V_{12}$  після відпалу при  $1070^\circ C$  5 год) до  $\sim 8$  ГПа у потрійних сплавах (рис. 5.41, б), проте спостерігається тенденція до зростання  $H_v$  від  $\sim 4 \pm 1$  ГПа до  $\sim 6,5 \pm 1,5$  ГПа від нижньої до верхньої границі області гомогенності ( $\alpha\delta$ -Fe) за молібденом. Концентраційні залежності періоду і мікротвердості свідчать, що на поверхні солідуса максимальна розчинність молібдену у ферумі становить  $\sim 7\%$  (ат.), що узгоджується з даними ЛРСА.

З наведених для обох унарних фаз результатів робимо також висновок, що зміна їх періодів у потрійних сплавах відбувається у відповідності до величин атомних радіусів молібдену і заліза.

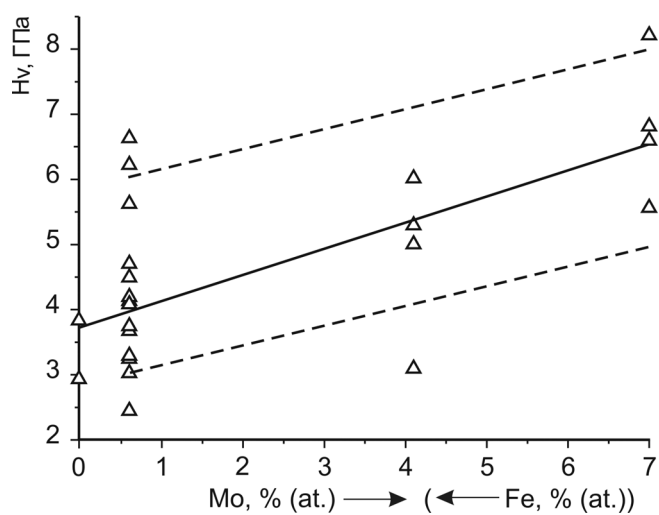
### 5.7.2 Бінарні фази на основі $\sigma$ -(MoFe), $\mu$ -(Mo<sub>6</sub>Fe<sub>7</sub>) та R-(Mo<sub>2</sub>Fe<sub>3</sub>)

Зі зростанням вмісту феруму фазі  $\sigma$ -(MoFe) обидва періоди її тетрагональної ґратки дещо спадають:  $a$  — від 924 пм на нижній границі області гомогенності фази за ферумом до 922 пм на верхній, відповідно період  $c$  — від 482,0 пм до 480,8 пм (рис. 5.42). Із концентраційних залежностей для пе-





a)



b)

Рисунок 5.41 — Залежність періоду ґратки (a) і мікротвердості (b) фази ( $\alpha\delta$ -Fe) на основі ОЦК-заліза від вмісту розчиненого в ній молібдену.

Пунктирними лініями виділена смуга, в якій розкидані найбільш імовірні значення мікротвердості  $H_v$ .

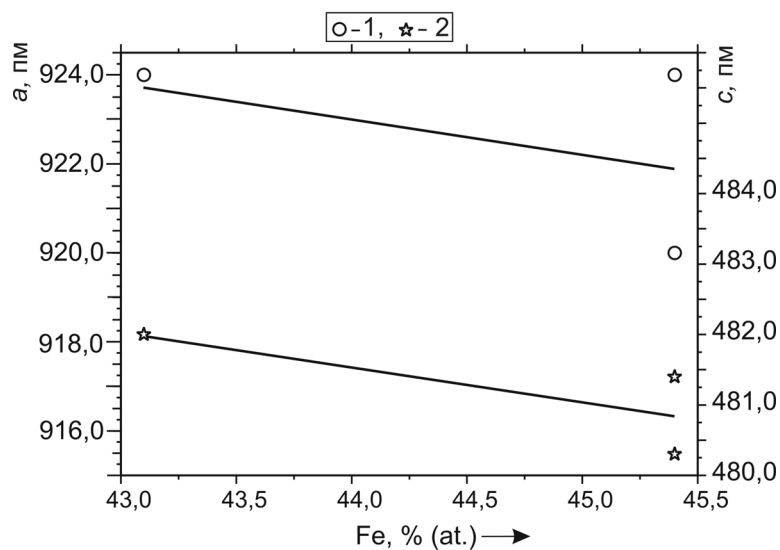


Рисунок 5.42 — Залежність періодів кристалічної ґратки фази  $\sigma$ -MoFe від вмісту в ній феруму: 1 — період  $a$ , 2 — період  $c$ .

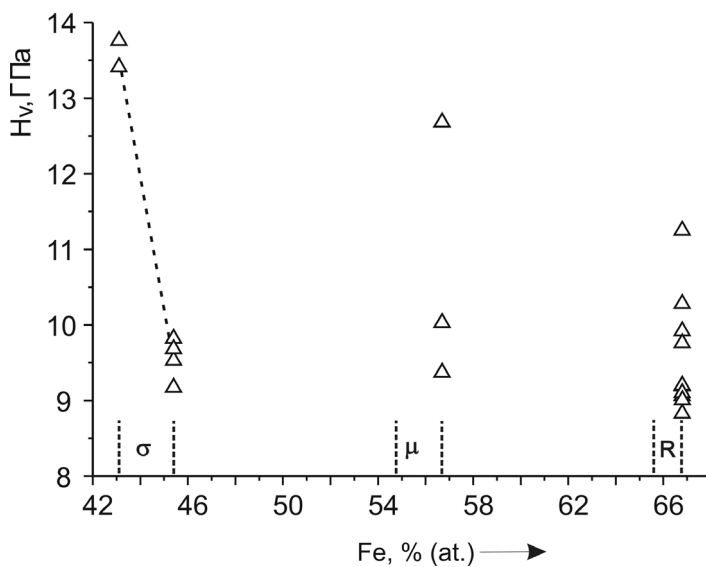


Рисунок 5.43 — Залежність мікротвердості інтерметалідних фаз  $\sigma$ ,  $\mu$ , R від вмісту в них феруму: пунктирними вертикальними лініями позначено області гомогенності фаз за даними ЛРСА.

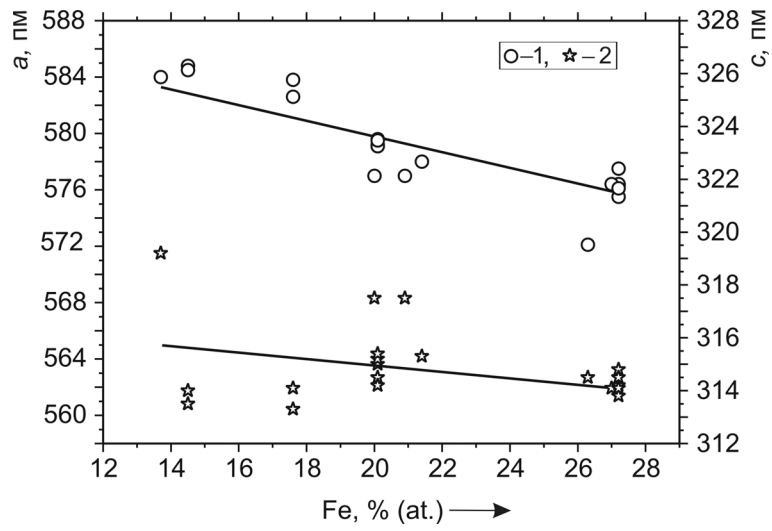
ріодів видно, що область гомогенності  $\sigma$ -фази знаходиться в межах вмісту феруму від  $\sim 43,1$  до  $45,4\%$  (ат.).

У межах полів фазових рівноваг  $\sigma + \mu + \tau_1$  та  $\mu + R + \tau_1$  відсутні дані про склад фаз  $\mu$  та  $R$  на нижніх границях їх областей гомогенності за ферумом. Тому встановити концентраційні залежності періодів для цих фаз було неможливо. Однак, відомі періоди кристалічних ґраток цих фаз на їх верхніх границях за ферумом. Для фази  $\mu$  вони становлять:  $a=477,6$ ;  $c=2582$  пм за вмісту феруму  $56,7\%$  (ат.), а для фази  $R\text{-Mo}_2\text{Fe}_3$  —  $a=1098,2$ ;  $c=1936,0$  пм за вмісту феруму  $66,8\%$  (ат.).

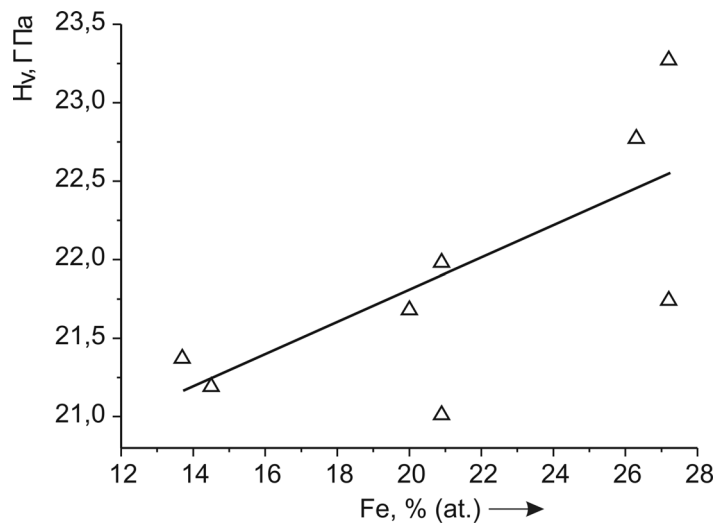
Як видно з мікроструктур, важко розрізнити невеликі, подібні та змішані зерна фаз  $\mu\text{-Mo}_6\text{Fe}_7$  та  $\sigma\text{-MoFe}$ . Можна передбачити, що значення мікротвердості цих фаз дуже близькі. Тому на рис. 5.43 наведено залежність  $H_v$  від вмісту феруму одночасно для всіх трьох інтерметалідних фаз. Використовуючи виміри ЛРСА, на рисунку вертикальними пунктирними лініями вказано області гомогенності кожної з фаз. Бачимо, що значення мікротвердості фаз знаходяться в смузі від  $\sim 9$  до  $\sim 13,5$  ГПа і помітна тенденція до зменшення зі збільшенням вмісту заліза. Так, для фази  $\sigma\text{-MoFe}$  від нижньої до верхньої границі області гомогенності за ферумом вона спадає від  $\sim 13,5$  до  $\sim 10$  ГПа. Видно також, що для фаз  $\mu\text{-Mo}_6\text{Fe}_7$  та  $R\text{-Mo}_2\text{Fe}_3$  на верхніх границях їх областей гомогенності за ферумом мікротвердості становлять, відповідно,  $\sim 11$  та  $\sim 9,6$  ГПа. Наведені результати підтверджують дані вимірів ЛРСА про межі областей гомогенності інтерметалідних фаз за субсолідусних температур: від  $43,1$  до  $66,8\%$  (ат.) вмісту заліза.

### 5.7.3 Фаза на основі тернарної сполуки $\text{Mo}_2\text{FeB}_2$ ( $\tau_1$ )

Залежність періодів ґратки цієї фази від вмісту феруму (рис. 5.44, а) демонструє їх зменшення зі збільшенням вмісту заліза: період  $a$  — від  $584$  пм до



a)



б)

Рисунок 5.44 — Залежність періодів ґратки фази  $\text{Mo}_2\text{FeV}_2$  від вмісту в ній феруму (а): 1 – період  $a$ , 2 – період  $c$  та мікротвердості (б) від вмісту в ній феруму.

576 пм, а період  $c$  — від 317 пм до 314 пм, відповідно. Отримані значення мікротвердості знаходились у межах  $\sim 21$ — $23,3$  ГПа (рис. 5.44, б). Попри невеликий їх розкид, відслідковується деяке зростання  $H_v$  зі збільшенням вмісту заліза — від  $\sim 21$  ГПа до  $\sim 22,5 \pm 0,7$  ГПа. Ці результати добре узгоджуються зі значенням  $23,1 \pm 1,4$  ГПа, наведеним у [216].

Виявилось, що в литому стані цей сплав №2 був нерівноважний і містив багато бориду  $\alpha$ -MoB. Саме ця фаза показала суттєво вищу від інших фаз мікротвердість — понад 33 ГПа.

Наведені залежності свідчать, що область гомогенності фази  $\text{Mo}_2\text{FeB}_2$  знаходиться в межах від  $\sim 13,5\%$  (ат.) до  $27,3\%$  (ат.) вмісту заліза у фазі, як і показують виміри ЛРСА.

Отримані результати про мікротвердість та періоди кристалічних ґраток досліджених фаз зведено у табл. 5.5.

Таблиця 5.5 — Область гомогенності, періоди кристалічної ґратки та мікротвердість окремих фаз у сплавах системи Mo–Fe–B, відпалених за субсолідусних температур

Фаза	Область гомогенності фази, % (ат.)	Періоди, пм		Мікротвердість $H_v$ , ГПа
		$a$	$c$	
(Mo)	0–13,5 % Fe	314,65– 312,3	—	8 – 11
( $\delta$ -Fe)	0–7 % Mo	$286,4 \pm 0,2$ – $288,6 \pm 0,8$	—	$\sim 4 \pm 1$ – $6,5 \pm 1,5$
$\sigma$ -MoFe	$\sim 43,1$ – $45,4$ % Fe	924–922	482,0–480,8	$\sim 13,5$ – 10
$\mu$ - $\text{Mo}_6\text{Fe}_7$	$\sim 54,8$ – $56,7$ % Fe	? – 477,6	? – 2582	? $\sim 11$
R- $\text{Mo}_2\text{Fe}_3$	$\sim 65,7$ – $66,8$ % Fe	? – 1098,2	? – 1936	? – 9,6
$\text{Mo}_2\text{FeB}_2$	13,5 – 27,3 % Fe	584 – 576	317 – 314	$21 - 22,5 \pm 0,7$

## Висновки до розділу 5

Результати, висвітлені у цьому розділі, опубліковані в роботах [217–219] і пройшли апробацію у вигляді 2 доповідей, тези яких [159, 220] вказані у списку літературних джерел, а також у переліку опублікованих праць за темою дисертації (Додаток А.)

За результатами проведених експериментальних досліджень сплавів — литих і після відпалу при субсолідусних температурах — та критичного аналізу літературних даних, вперше побудовано проекцію поверхні солідуса і діаграму плавкості потрійної системи Мо–Fe–В в області Мо–МоВ<sub>1,0</sub>–Мо<sub>2</sub>FeВ<sub>2</sub>–FeВ–Fe, а також в результаті термодинамічного моделювання за методами CALPHAD вперше розраховано діаграму стану цієї системи із врахуванням у повному інтервалі концентрацій і температур фазових переходів 1-го і 2-го роду та побудовано повну схему реакцій за Шайлем. Все це дає змогу зробити наступні висновки:

1. Тернарний борид Мо<sub>2</sub>FeВ<sub>2</sub> ( $\tau_1$ ) є стабільним на поверхні солідуса і має широку область гомогенності за вмістом металів: від 14 до 27 % (ат.) Fe. Встановлено, що Мо<sub>2</sub>FeВ<sub>2</sub> утворюється при температурі не нижче 1940 °С (за термодинамічним розрахунком — при 2060 °С) як результат квазібінарної перитектичної реакції  $L_{p2\ max} + \alpha\text{-МоВ} \leftrightarrow \text{Мо}_2\text{FeВ}_2$ , а при нижчих температурах бере участь у перехідних фазових перетвореннях *U*-типу.

2. Вперше експериментально показано, що добавки 1,3–2,0 % (ат.) молібдену надають фазі на основі триферумбориду Fe<sub>3</sub>В термодинамічної стабільності. Встановлено, що тернарний борид Мо<sub>x</sub>Fe<sub>3-x</sub>В ( $\tau_2$ ) існує в системі Мо–Fe–В у вигляді двох модифікацій зі структурами типу Ті<sub>3</sub>Р (тетрагональна примітивна) і Ні<sub>3</sub>Р (об'ємноцентрована тетрагональна). Встановлено, що високотемпературна тернарна ТП-фаза  $\tau_2$  (ТП- $\tau_2$ ) структурного типу Ті<sub>3</sub>Р існує на поверхні

солідуса при  $\sim 1167^\circ\text{C}$ , утворюючись з розплаву за перитектичною реакцією  $L_{P2} + \text{Fe}_2\text{V} + (\gamma\text{-Fe}) \leftrightarrow \text{Mo}_x\text{Fe}_{3-x}\text{V} (\tau_2)$ , і стабільна до температури  $\sim 1050^\circ\text{C}$ . Тернарна ОЦТ-фаза  $\tau_2$  (ОЦТ- $\tau_2$ ) структурного типу  $\text{Ni}_3\text{P}$  стабільна в температурному інтервалі від кімнатної температури до  $954^\circ\text{C}$ .

3. Знайдено, що при температурах солідуса у потрійній системі  $\text{Mo-Fe-V}$  існують тернарні фази на основі бінарних сполук  $\alpha\text{-MoV}$  і  $\mu\text{-(Mo}_6\text{Fe}_7)$ .

4. Встановлено існування вздовж сторони  $\text{Mo-Fe}$  трикутника складів протяжного каскаду інваріантних перехідних (перитектико-евтектичних) чотирифазних реакцій  $U$ -типу за участю розплаву, який завершується чотирифазною інваріантною евтектичною реакцією  $L_{E1} \leftrightarrow + (\gamma\text{-Fe}) + \text{Mo}_2\text{FeV}_2 + \text{Mo}_x\text{Fe}_{3-x}\text{V}$  при  $1146^\circ\text{C}$ .

5. На основі отриманих експериментальних результатів і наявних в літературі термодинамічних моделей фаз створено більш досконалий термодинамічний опис потрійної системи  $\text{Mo-Fe-V}$ , який включає фазові переходи 1-го і 2-го роду (феромагнітно-парамагнітні перетворення). Побудовано повну схему реакцій за Шайлем в усьому концентраційному і температурному інтервалі. Отримано добре співпадіння результатів розрахунку і експериментів в області, багатій на молібден, та їх добре узгодження в області утворення інтерметалідів і тернарних фаз. Певна невідповідність між визначеними експериментально фазовими рівновагами, і результатами термодинамічного моделювання за методами CALPHAD залишилася для області, багатой на залізо.

6. За даними наших вимірів мікротвердість тернарного бориду  $\text{Mo}_2\text{FeV}_2 (\tau_1)$  знаходиться в межах  $21\text{--}22,5$  ГПа та корелює із атомною часткою феруму у цій тернарній фазі — при збільшенні вмісту заліза від  $13,5$  до  $27,3\%$  (ат.)  $\text{Fe}$  мікротвердість зростає у вказаних межах.

## РОЗДІЛ 6

### ЗАКОНОМІРНОСТІ БУДОВИ ДІАГРАМ СТАНУ ТРИКОМПОНЕНТНИХ СИСТЕМ Мо–M<sup>VIII</sup>–В

Незважаючи на велику схожість елементів феруму, кобальту і нікелю, кожному із металів групи заліза притамані свої індивідуальні фізико-хімічні властивості. Із цих трьох металів залізо характеризується найвищою температурою плавлення — 1538 °С, і єдине з них має ОЦК-структуру, яка в інтервалі температур 912–1394 °С змінюється на ГЦК. Наступний метал — кобальт має ГЦК-гратку в ширшому температурному інтервалі — від 422 °С до температури плавлення при 1495 °С. Нікель в твердому стані має ГЦК-структуру в усьому температурному інтервалі та ще нижчу температуру плавлення: 1455 °С

Таким чином, при зростанні атомного номера в ряду металів групи заліза: Fe→Co→Ni можна спостерігати розширення температурного інтервалу стабільності ГЦК-структури, яке супроводжується монотонним зниженням температури плавлення (табл. 6.1). Ця тенденція поширюється й на наступний за нікелем елемент — мідь, яка має ГЦК-структуру і ще нижчу температуру плавлення — 1085 °С.

#### 6.1 Закономірності будови діаграм стану подвійних обмежуючих систем Мо–M<sup>VIII</sup>

Молібден в твердому стані характеризується дуже високою температурою плавлення — 2623 °С і ОЦК-структурою в усьому температурному інтервалі. Незважаючи на наявність ОЦК-гратки і в заліза, внаслідок великої різниці в електронегативностях і атомних радіусах (табл. 1) неперервного ряду твердих розчинів між ними не утворюється. Проте, серед усіх металів групи заліза



максимальна розчинність феруму в молібдені є найвищою — 26,6 % (ат.), для кобальту вона зменшується до ~ 10,0 % (ат.), а для нікелю становить порівняно малу величину 1,8 % (ат.).

Якщо вважати доведеним існування стабільної фази  $\text{MoNi}_2$  (рис. 1.2, а) [52], то у кожній з подвійних систем з ряду  $\text{Mo-Fe}$ ,  $\text{Mo-Co}$ ,  $\text{Mo-Ni}$  утворюється по чотири інтерметаліди, але серед них проявляється значна схожість в будові діаграм стану систем  $\text{Mo-Fe}$  і  $\text{Mo-Co}$ , незважаючи на те, що прості речовини залізо і кобальт мають різну кристалічну структуру.

Перш за все, в подвійній системі  $\text{Mo-Fe}$ , як і в системі  $\text{Mo-Co}$ , спостерігається утворення інтерметалідної  $\mu$ -фази  $\text{Mo}_6\text{M}_7^{\text{VIII}}$  структурного типу  $\text{W}_6\text{Fe}_7$ . По-друге, в обох системах спостерігається перитектичне утворення високотемпературної  $\sigma$ -фази із різним базовим стехіометричним складом:  $\text{MoFe}$  і  $\text{Mo}_3\text{Co}_2$ . Крім того, для обох подвійних систем  $\text{Mo-Fe}$  і  $\text{Mo-Co}$  в області складів, багатих на метал VIII групи, спостерігається утворення в твердому стані фази з ГЦУ-структурою і просторовою групою  $R\bar{6}_3/mmc$ , хоч і різного складу: в одному випадку це фаза Лавеса  $\text{MoFe}_2$ , а в іншому — інтерметалід  $\text{MoCo}_3$ .

Загалом, серед подвійних обмежуючих систем  $\text{Mo-Fe}$ ,  $\text{Mo-Co}$  і  $\text{Mo-Ni}$  спостерігається значна схожість металохімічних властивостей заліза і кобальту, яка проявляється в будові відповідних діаграм стану, складі та структурі утворюваних інтерметалідних фаз (табл. 23), а також температурних і концентраційних інтервалах їх існування. Система  $\text{Mo-Ni}$ , таким чином, виокремлюється, але спостерігаємо й спільні тенденції: в ряду елементів групи заліза  $\text{Fe} \rightarrow \text{Co} \rightarrow \text{Ni}$  монотонно зменшуються їхня максимальна розчинність у фазі на основі молібдену ( $\text{Mo}$ ) і зростає вміст молібдену в найбільш легкоплавкому складі, збільшуючись від 23,2 % (ат.) для евтектики  $(\alpha\text{-Fe}) + \text{Mo}_2\text{Fe}_3$  в подвійній системі  $\text{Mo-Fe}$  до 28 % (ат.) для евтектики  $(\alpha\text{-Co}) + \mu\text{-(Mo}_6\text{Co}_7)$  в системі  $\text{Mo-Co}$ , а у випадку системи  $\text{Mo-Ni}$  — до 35,8 % (ат.) для евтектики  $(\text{Ni}) + \text{MoNi}$ .

Таблиця 6.1 — Порівняння будови подвійних систем Мо–M<sup>VIII</sup>

Характеристика	Мо–Fe	Мо–Co	Мо–Ni	Тенденція в напрямку Fe→Co→Ni
Температура плавлення, °C	1538	1495	1455	зменшується
(ht)-модифікація	ОЦК	ГЦК	ГЦК	росте стабільність ГЦК
(mt)-модифікація	ГЦК	ГЦК	ГЦК	
(lt)-модифікація	ОЦК	ГЦУ	ГЦК	
σ-фаза	MoFe <i>P4<sub>2</sub>/mmm</i> <i>a</i> = 918,8 пм <i>c</i> = 481,2 пм	Mo <sub>3</sub> Co <sub>2</sub> <i>P4<sub>2</sub>/mmm</i> <i>a</i> = 928,4 пм <i>c</i> = 487,4 пм	немає	схожі Мо–Fe і Мо–Co
інтерметалід μ-(Mo <sub>6</sub> M <sub>7</sub> )	1231–1610 °C Mo <sub>6</sub> Fe <sub>7</sub> <i>a</i> = 475,46 пм <i>c</i> = 2571,6 пм	1000–1620 °C Mo <sub>6</sub> Co <sub>7</sub> <i>a</i> = 467,5 пм <i>c</i> = 2570 пм	немає	схожі Мо–Fe і Мо–Co
інтерметалід з ГЦУ структурою	MoFe <sub>2</sub> <i>P6<sub>3</sub>/mmc</i> <i>a</i> = 475,5 пм <i>c</i> = 776,7 пм	MoCo <sub>3</sub> <i>P6<sub>3</sub>/mmc</i> <i>a</i> = 513,3 пм <i>c</i> = 412 пм	немає	схожі Мо–Fe і Мо–Co
найбільш легкоплавкий склад	23 % (ат.) Мо 1449 °C	28 % (ат.) Мо 1335 °C	35,8 % (ат.) Мо 1362 °C	росте вміст Мо
максимальна розчинність молібдену, % (ат.)	24,4	19	28,4	значно менша для Co
максимальна розчинність в молібдені, % (ат.)	26,6	~10	1,8	зменшується

Примітка: (ht) — високотемпературна модифікація, (mt) — середньотемпературна модифікація, (lt) — низькотемпературна модифікація.

## 6.2 Закономірності будови діаграм стану подвійних обмежуваних систем $M^{VIII}-B$

Як видно з діаграм стану подвійних систем Fe–B (рис. 1.5), Co–B (рис. 1.4, а) і Ni–B (рис. 1.4, б) всі три метали групи заліза характеризуються невисокою розчинністю в них бору. Загалом в ряду елементів групи заліза Fe→Co→Ni простежується тенденція до збільшення кількості утворюваних боридних фаз. Якщо в подвійній системі Fe–B існує лише два стабільних бориди, то в системі Co–B їх стає три, а для системи Ni–B число стабільних боридних фаз збільшується до п'яти. Спільною рисою всіх двокомпонентних систем металів групи заліза з бором можна вважати утворення в них геміборидів, причому всі вони належать до одного структурного типу  $Al_2Cu$ .

Можна побачити, що склад рідкої фази при плавленні гемібориду в системах Fe–B, Co–B і Ni–B практично співпадає зі складом сполуки  $M_2^{VIII}B$ : якщо бориди  $Ni_2B$  і  $Co_2B$  плавляться конгруентно, то у випадку гемібориду заліза  $Fe_2B$  плавлення хоч формально і відбувається інконгруентним шляхом, але при цьому склад рідкої фази із вмістом 33,2 % (ат.) бору дуже наближений до складу твердої фази  $Fe_2B$ , яка зазнає плавлення (містить 33,3 % (ат.) бору). Крім того, в ряду елементів групи заліза Fe→Co→Ni існує тенденція до зниження температури плавлення (табл. 6.2) монобориду  $M^{VIII}B$ . Спільною рисою подвійних систем Fe–B і Co–B є також наявність моноборидів структурного типу FeB і їх конгруентне плавлення. Але, в цьому відношенні спостерігається проміжне положення системи Fe–B між системами Co–B та Ni–B, оскільки при 1212 °C відбувається поліморфне перетворення низькотемпературної модифікації монобориду  $\alpha$ -FeB зі структурою типу CrB на високотемпературну  $\beta$ -FeB, яка має власний структурний тип. В свою чергу, система Ni–B відрізняється інконгруентним плавленням монобориду нікелю NiB і його належністю до вищезгаданого структурного типу CrB.

Таблиця 6.2 — Порівняння будови подвійних систем  $M^{VIII}-B$

Характеристика	Fe-B	Co-B	Ni-B	Тенденція в напрямку Fe→Co→Ni
Фаза $M_3B$ Тип утворення стабільність Температури існування Структурний тип	$Fe_3B$ конгруентне  метастабільна  < 1229 °C Ti <sub>3</sub> P, Ni <sub>3</sub> P, Fe <sub>3</sub> C	$Co_3B$ перитектичне  стабільна високотемпературна 845–1158 °C Fe <sub>3</sub> C	$Ni_3B$ конгруентне  стабільна  < 1156 °C Fe <sub>3</sub> C	термодинамічна стабільність збільшується
Фаза $M_2B$ Тип утворення Стабільність Структурний тип	$Fe_2B$ перитектичне утворення при 1384 °C  стабільна Al <sub>2</sub> Cu	$Co_2B$ конгруентне плавлення при 1280 °C  стабільна Al <sub>2</sub> Cu	$Ni_2B$ конгруентне плавлення при 1125 °C  стабільна Al <sub>2</sub> Cu	стабільність мало змінюється
Фаза $MB$ Тип утворення  Структурний тип	$\beta$ -FeB конгруентне плавлення при 1607 °C, $\alpha$ -FeB нижче 1212 °C $\beta$ -FeB — CrB, $\alpha$ -FeB — $\alpha$ -FeB	CoB конгруентне плавлення при 1460 °C  $\alpha$ -FeB	NiB перитектичне утворення при 1018 °C  CrB	термодинамічна стабільність зменшується
Евтектика $M + M_3B$	18,6 % (ат.) B 1113 °C	18,5 % (ат.) B 1110 °C	17,0 % (ат.) B 1093 °C	тенденція до зниження
Ліквідус з боку бору	евтектика при 1500 °C, 64 % (ат.) B	евтектика при 1350 °C, 61 % (ат.) B	евтектика при 1018 °C, 45,3 % (ат.) B	температура плавлення знижується
Максимальна розчинність металу у фазі ( $\beta$ -B)	2,5 % (ат.)	невідомо низька	невідомо низька	розчинність зменшується
Максимальна розчинність бору в металі	0,13 % (ат.)	< 0,16 % (ат.)	0,3 % (ат.)	розчинність збільшується

Що стосується утворення триметалбориду, то в ряду елементів групи заліза Fe→Co→Ni простежується чітка тенденція до збільшення його термодинамічної стабільності. Скажімо, якщо в подвійній системі Fe–В сполуку складу Fe<sub>3</sub>B слід відносити до метастабільних і її можна спостерігати у вигляді кількох структурних модифікацій лише в загартованих зразках, а в системі Co–В відповідний триметалборид Co<sub>3</sub>B спостерігається у вигляді стабільної високо-температурної фази в діапазоні температур 845–1158 °С, то в системі Ni–В три-нікельборид Ni<sub>3</sub>B вже стає стабільним в усьому температурному інтервалі, конгруентно плавлячись при 1156 °С.

Спільною рисою двокомпонентних систем Fe–В та Co–В є також утворення евтектик близького складу між бором і відповідним моноборидом. В ряду металів групи заліза Fe→Co→Ni, крім того, можна помітити, що зі збільшенням атомного номера сильнішає вплив металу на зниження температури початку плавлення фази на основі бору. Так, якщо чистий кристалічний бор плавиться при температурі 2092 °С, то температура кристалізації евтектики FeB + (β-B) становить 1500 °С при 64% (ат.) бору, а евтектика CoB + (β-B) плавиться при 1350 °С і містить 61% (ат.) бору. В двокомпонентній системі Ni–В температура початку плавлення бору знижується ще сильніше —до значення 1035 °С, проте тут утворюється евтектика бору з іншим боридом: (*m*)-Ni<sub>4</sub>B<sub>3</sub> + (β-B), яка містить 45,3 % (ат.) бору.

### **6.3 Закономірності фазових рівноваг у потрійних системах Mo–M<sup>VIII</sup>–B і прогноз діаграми плавкості системи Mo–Co–B**

Із трьох трикомпонентних систем Mo–Fe–B, Mo–Co–B і Mo–Ni–B, утворених металами групи заліза з молібденом і бором, в цій роботі експериментально було досліджено фазові рівноваги при температурах плавлення / кристалізації в двох: Mo–Fe–B і Mo–Ni–B та побудовано їх діаграми плавкості в

області, багатій на метали. Третій елемент — кобальт займає в Періодичній системі проміжну позицію між ферумом і нікелем, що дозволяє зробити обґрунтовані прогнози (рис 6.1, табл. 6.3) щодо найбільш очікуваного характеру фазових рівноваг у трикомпонентній системі Мо–Со–В при температурах плавлення / кристалізації.

В кожній із потрійних систем Мо–Fe–В, Мо–Со–В і Мо–Ni–В утворюється по кілька тернарних боридів різного складу. Було показано, що кожен із наявних в дослідженій нами експериментально області систем Мо–Fe–В і Мо–Ni–В складних боридів утворюється з розплаву за інконгруентним способом, тому слід очікувати, що відомі в системі Мо–Со–В тернарні бориди  $\text{Mo}_2\text{CoV}_2$  ( $\tau_1$ ),  $\text{Mo}_2\text{Co}_{21}\text{V}_6$  ( $\tau_2$ ),  $\text{MoCoV}$  та  $\text{Mo}_3\text{CoV}_3$  ( $\tau_3$ ) також будуть стабільними на поверхні солідуса і плавитимуться інконгруентно.

### 6.3.1 Фазові рівноваги і перетворення в області, багатій на молібден

Спільною рисою усіх трикомпонентних систем металів групи заліза з молібденом і бором є утворення  $\tau_1$ -боридів зі складом  $\text{Mo}_2M^{\text{VIII}}\text{V}_2$ . Тернарна фаза  $\text{Mo}_2\text{NiV}_2$  ( $\tau_1$ ) має не дуже широку, але помітну область гомогенності за вмістом металів — від 20 до 21,4% (ат.) Ni, причому відхилення від її стехіометричного складу в системі Мо–Ni–В виявляється таким, що зафіксовано тільки дефіцит молібдену. На противагу цьому, аналогічна тернарна фаза  $\text{Mo}_2\text{FeV}_2$  ( $\tau_1$ ) при субсолідусних температурах має досить широку область гомогенності — від 14 до 27% (ат.) Fe, тобто, можливе відхилення від її стехіометрії в системі Мо–Fe–В виявляється приблизно однаковим як в бік збільшення вмісту заліза, так і молібдену. Тому для системи Мо–Со–В слід очікувати, що тернарний борид  $\text{Mo}_2\text{CoV}_2$  ( $\tau_1$ ), по-перше, матиме проміжну порівняно із  $\text{Mo}_2\text{FeV}_2$  і  $\text{Mo}_2\text{NiV}_2$  область гомогенності — шириною  $\sim 6\text{--}8\%$  (ат.) за вмістом металів, з можливістю значно більшого дефіциту молібдену, ніж кобальту, і,

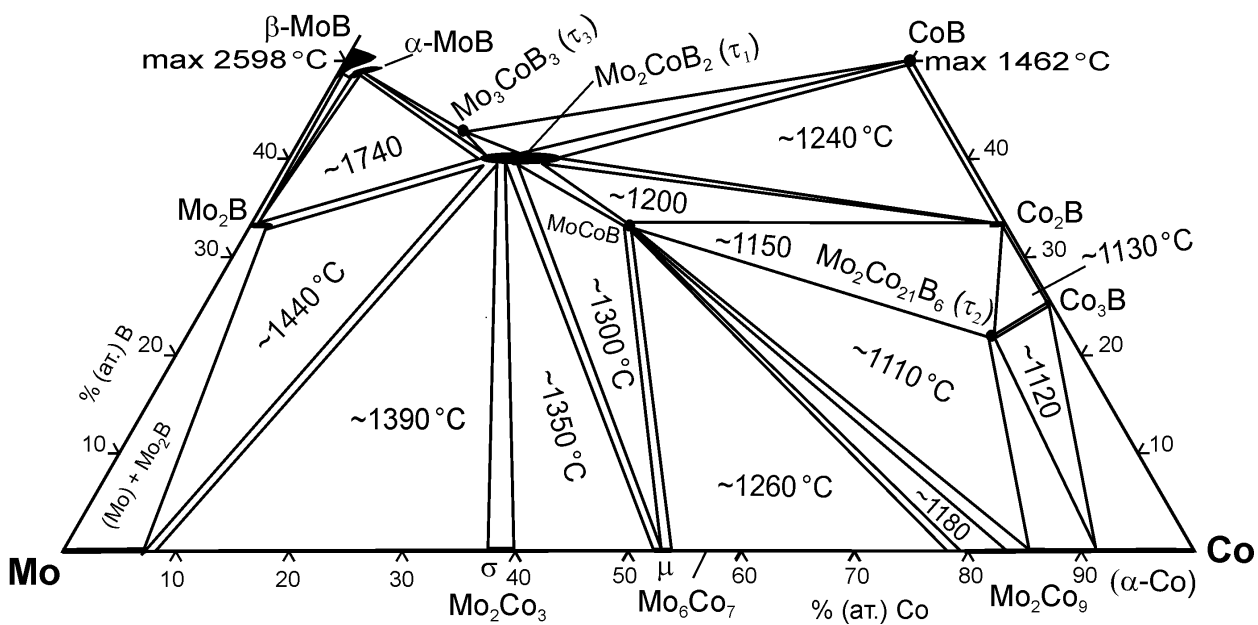


Рисунок 6.1 — Прогноз будови поверхні солідуса системи Мо–Со–В.

Таблиця 6.3 — Порівняння будови діаграм стану потрійних систем Мо– $M^{VIII}$ –В та прогноз для системи Мо–Со–В при температурах плавлення / кристалізації

Характеристика	Мо–Fe–В	Мо–Со–В	Мо–Ni–В	Тенденція в напрямку Fe→Со→Ni
Борид $M_3B_2$ : область гомогенності температура розкладу, °С	$Mo_2FeB_2$ 14–26 % (ат.) Fe > 1940 °С	$Mo_2CoB_2$ <b>17–24 % (ат.) Со</b> > 1840–1890 °С	$Mo_2NiB_2$ 20,0–21,4 % (ат.) Ni > 1793 °С	звужується знижується
Еквіатомний борид	немає	$MoCoB$	немає	схожі Fe і Ni
Рівноваги в молібденовому куті	$Mo_2FeB_2 + (Mo)$ $Mo_2FeB_2 + \sigma-(MoFe)$ $Mo_2FeB_2 + \mu-(Mo_6Fe_7)$	$Mo_2CoB_2 + (Mo)$ $Mo_2CoB_2 + \sigma-(Mo_2Co_3)$ $Mo_2CoB_2 + \mu-(Mo_6Co_7)$	(ht): $Mo_2B + MoNi$ (lt): $Mo_2NiB_2 + (Mo)$	Fe і Со більш схожі
Максимальна спільна розчинність в (Мо)	0,0 % (ат.) В 13,4 % (ат.) Fe	<b>0,0 % (ат.) В</b> <b>7–9 % (ат.) Со</b>	6,2 % (ат.) В 3,0 % (ат.) Ni	схожі Fe і Со
Трифазна евтектика з інтерметалідом	немає	<i>можливе існування</i>	1231 °С, $MoNi + (Ni) + Mo_2NiB_2$	<b>схожі Fe і Со</b>
Найлегкоплавкіша евтектика	при 1146 °С, $Mo_{3,6}Fe_{77,7}B_{18,7}$	<b>при ~1110 °С,</b> <b><math>Mo_3Co_{77}B_{20}</math></b>	при 1075 °С, $Mo_{3,3}Fe_{85,8}B_{10,9}$	схожі Fe і Со
Двофазна область ( $M^{VIII}$ ) + $Mo_2M^{VIII}B_2$	(Fe) + $Mo_2FeB_2$ 0,6–7,0 % (ат.) Мо	<b>(<math>\alpha</math>-Со) + <math>MoCoB</math></b> <b>ширина ~12 % (ат.) Со</b>	(Ni) + $Mo_2NiB_2$ 6,5–25,2 % (ат.) Мо	схожі Fe і Ni
Квазібінарні евтектики	немає	<i>не буде</i>	$Mo_2NiB_2 + (Ni)$ $Mo_2NiB_2 + Ni_2B$ $Mo_2NiB_2 + Ni_3B$	схожі Fe і Со
Нижчі бориди	$Mo_xFe_{3-x}B$	$Mo_2Co_{21}B_6$	немає	схожі Fe і Со
Вищі бориди	$Mo_{1-x}Fe_xB$ $Mo_2FeB_4$	$Mo_3CoB_3$ $Mo_3CoB_6$	$Mo_3Ni_{10}B_{11}$ $Mo_3NiB_3$	

Примітка: *очікувані значення виділені жирним курсивом*; (ht) — високотемпературна, (lt) — низькотемпературна.



по-друге, плавитиметься інконгруентно. По-третє, за аналогією з потрійними системами Mo–Ni–V та Mo–Fe–V слід очікувати також і наявності квазібінарної перитектичної реакції  $L_{p2 \max} + \alpha\text{-MoV} \leftrightarrow \text{Mo}_2\text{CoV}_2 (\tau_1)$  при максимальній температурі існування відповідної тернарної фази  $\tau_1$  в трикомпонентній системі Mo–Co–V на рівні  $\sim 1840\text{--}1890^\circ\text{C}$ .

Незважаючи на те, що ізотермічний переріз потрійної системи Mo–Fe–V при  $1050^\circ\text{C}$  (див. рис. 1.5, в) і переріз діаграми стану системи Mo–Ni–V при  $950^\circ\text{C}$  (рис. 1.10, в) виявляють велику схожість, характер фазових рівноваг при температурах плавлення / кристалізації в цих трикомпонентних системах виявився досить різним. Так, в області багатій на молібден, для системи Mo–Fe–V при зниженні температури від субсолідусних значень до  $1050^\circ\text{C}$  продовжує існувати двофазна рівновага  $(\text{Mo}) + \text{Mo}_2M^{\text{VIII}}\text{V}_2 (\tau_1)$ , а в системі Mo–Ni–V внаслідок перетворення *U*-типу в твердому стані при субсолідусних температурах напрям фазових рівноваг змінюється на альтернативний: замість рівноваги між фазою на основі молібдену (Mo) і тернарним боридом  $\text{Mo}_2\text{NiV}_2 (\tau_1)$  при температурі нижче  $1293^\circ\text{C}$  реалізується двофазна рівновага в напрямі  $\text{Mo}_2\text{V}\text{—}\text{MoNi}$ , яка, до того ж, супроводжується аномально високою спільною розчинністю бору і нікелю в фазі на основі молібдену (Mo), на рівні 6,2 і 3 % (ат.) відповідно. Оскільки в будові подвійних обмежуючих систем як  $\text{Mo}\text{—}M^{\text{VIII}}$ , так і  $M^{\text{VIII}}\text{—}\text{V}$  серед трьох металів групи заліза виявляється більша схожість кобальту з ферумом, ніж з нікелем, то слід також очікувати і значної аналогії в будові діаграм стану відповідних систем  $\text{Mo}\text{—}M^{\text{VIII}}\text{—}\text{V}$ . Тому для системи Mo–Co–V слід очікувати при субсолідусних температурах наявності двофазних рівноваг між тернарним боридом  $\text{Mo}_2\text{CoV}_2 (\tau_1)$  і фазою (Mo) на основі молібдену, а також з інтерметалідними фазами  $\sigma\text{-(Mo}_2\text{Co}_3)$  та  $\mu\text{-(Mo}_6\text{Co}_7)$ , аналогічно тому, як це спостерігається у системі Mo–Fe–V в області, багатій на молібден. Встановлений при  $1100^\circ\text{C}$  в роботі Хащке та ін. [105] напрям двофазних рівноваг «екві-атомний борид  $\text{MoCoV}$  — фаза на основі молібдену (Mo)» при субсолідусних

температурах, на наш погляд, не зберігатиметься. Крім того, при субсолідусних температурах в системі Мо–Со–В слід очікувати дуже незначної розчинності бору у фазі на основі молібдену (Мо) при істотній розчинності в ній кобальту, а також можливості просторового перекриття трифазних областей в молібденовому куті, згідно з ходом розчинності кобальту в подвійній обмежуючій системі Мо–Со нижче перитектичної температури 1620 °С. Якраз таку картину спостерігаємо для системи Мо–Fe–В за результатами нашого експериментального дослідження, де у трифазній області (Мо) + Мо<sub>2</sub>В + Мо<sub>2</sub>FeВ<sub>2</sub> при температурі солідуса 1524 °С розчинність заліза у фазі на основі молібдену (Мо) складає 13,4% (ат.), а в сусідній області (Мо) +  $\sigma$ -(МоFe) + Мо<sub>2</sub>FeВ<sub>2</sub> ця фаза містить тільки 8,3% (ат.) Fe при відповідній температурі 1448 °С. Таке «перекриття» границь сусідніх трифазних областей є наслідком необхідного узгодження діаграми плавкості трикомпонентної системи Мо–Fe–В з ходом кривої розчинності заліза у молібдені нижче перитектичної температури 1612 °С у подвійній обмежуючій системі Мо–Fe (див. рис. 1.1, а).

### **6.3.2. Фазові рівноваги і перетворення в області, багатій на кобальт.**

Оскільки будова діаграм стану подвійних систем Мо–Fe і Мо–Со в значній мірі є схожою, то слід очікувати подібності і в будові діаграм плавкості потрійних систем Мо–Fe–В і Мо–Со–В у відповідному концентраційному інтервалі утворення інтерметалідів. Але слід врахувати, що в подвійній обмежуючій системі Мо–Со утворення фази  $\mu$ -(Мо<sub>6</sub>Со<sub>7</sub>) відбувається з розплаву, тому в трикомпонентній системі Мо–Со–В поле її первинної кристалізації має примикати безпосередньо до сторони Мо–Со трикутника складів.

Наявність при 1100 °С двофазної рівноваги «еквіатомний борид МоСоВ —  $\kappa$ -(МоСо<sub>3</sub>)», визначена в роботі Хащке та ін. [105], на наш погляд є помилковою інтерпретацією експериментальних даних, оскільки не узгоджується з будовою діаграми стану подвійної обмежуючої системи Мо–Со,

в якій при субсолідусних температурах існує високотемпературна фаза  $\theta$ (Mo<sub>2</sub>Co<sub>9</sub>), а інтерметалід  $\kappa$ (MoCo<sub>3</sub>) починає утворюватися при 1049 °C внаслідок її розпаду.

Крім того, наявність в подвійній системі Mo–Co високотемпературної інтерметалідної фази  $\theta$ (Mo<sub>2</sub>Co<sub>9</sub>) в інтервалі температур 1018–1200 °C разом із низькими температурами плавлення сплавів потрійної системи Mo–Co–V в області, багатій на кобальт [105], не виключає також існування фази на основі складу Mo<sub>2</sub>Co<sub>9</sub> і при температурах плавлення / кристалізації трикомпонентних сплавів. За нашим прогнозом, в області, багатій на кобальт при субсолідусних температурах існуватимуть двофазні рівноваги еквіатомної фази MoCoV з інтерметалідом  $\mu$ (Mo<sub>6</sub>Co<sub>7</sub>) та  $\theta$ (Mo<sub>2</sub>Co<sub>9</sub>) а також фазою ( $\alpha$ -Co) на основі кобальту.

Для обох досліджених систем Mo–Ni–V і Mo–Fe–V спільною рисою є зниження температури ліквідуса при додаванні третього компонента до подвійних обмежувачих систем. Така тенденція приводить до кристалізації евтектик у відповідних потрійних системах. В системі Mo–Ni–V спостерігаємо існування трьох трифазних евтектик, з яких найнижчу температуру плавлення 1075 °C має евтектика складу (Ni) + Ni<sub>3</sub>B + Mo<sub>2</sub>NiB<sub>2</sub> ( $\tau_1$ ). В системі Mo–Fe–V аналогічна трифазна евтектика ( $\gamma$ -Fe) + Mo<sub>x</sub>Fe<sub>3-x</sub>B + Mo<sub>2</sub>FeB<sub>2</sub> ( $\tau_1$ ) утворюється при температурі 1146 °C. Тому не викликає сумніву вказана в роботі Штадельмалера та ін. [109] наявність подібної евтектики і в системі Mo–Co–V, хоча й іншого фазового складу: ( $\alpha$ -Co) + Co<sub>2</sub>B + Mo<sub>2</sub>Co<sub>21</sub>B<sub>6</sub> ( $\tau_2$ ).

Своєрідною рисою системи Mo–Ni–V є утворення квазібінарних евтектик між тернарним боридом Mo<sub>2</sub>NiB<sub>2</sub> ( $\tau_1$ ) і фазою на основі нікелю (Ni), а також з тринікельборидом Ni<sub>3</sub>B.

Результат роботи Янга та ін. [108] про ймовірне існування в потрійній системі Mo–Fe–V трифазної евтектики складу ( $\delta$ -Fe) + R-(Mo<sub>2</sub>Fe<sub>3</sub>) +

$\text{Mo}_2\text{FeV}_2$  ( $\tau_1$ ) слід визнати помилковою інтерпретацією експерименту і недосконалістю існуючих термодинамічних моделей фаз. Згідно з результатами нашого експерименту такої трифазної евтектики не спостерігається (див. рис. 5.1, а та 5.3), про що свідчить монотонне зниження температури початку плавлення в ряду сплавів №№ 5–8 по ізоконцентраті 12 % бору (див. табл. 5.1). Слід зазначити, що розрахунки за нашим термодинамічним описом також не відповідають результатам нашого експерименту, що вказує на надзвичайну важливість удосконалення застосовуваних в цьому концентраційному інтервалі термодинамічних моделей, бо незначна (на кілька десятків градусів) зміна розрахованої температури початку плавлення призводить тут до зміни типу чотирифазної інваріантної рівноваги. Оскільки кобальт займає в Періодичній системі проміжну позицію між залізом і нікелем, то не можна відкидати можливість існування в системі  $\text{Mo-Co-V}$  аналогічної евтектики:  $(\alpha\text{-Co}) + \text{тернарний борид} + \text{інтерметалід}$ , хоча дані роботи Штадельмалера та ін. [109] про існування евтектики складу  $(\alpha\text{-Co}) + \mu\text{-(Mo}_6\text{Co}_7) + \text{MoCoV}$  слід визнати такими, що потребують ретельної перевірки.

Спільною рисою досліджених нами систем  $\text{Mo-Ni-V}$  і  $\text{Mo-Fe-V}$  є відсутність квазібінарного перерізу по лінії, що з'єднує склад монобориду молібдену і відповідного монобориду металу групи заліза. Тому слід очікувати, що і в системі  $\text{Mo-Co-V}$  квазібінарний переріз  $\text{MoV-CoV}$  також буде відсутнім.

### 6.3.3 Відмінність і схожість потрійних систем $\text{Mo}\{-\text{Fe, Co, Ni}\}\text{-V}$

Незважаючи на викладені відмінності у будові діаграм плавкості потрійних систем  $\text{Mo-Ni-V}$  і  $\text{Mo-Fe-V}$ , а також на велику металохімічну подібність заліза і кобальту, яка спостерігається у будові відповідних подвійних обмежуючих систем, при розгляді ізотермічних перерізів всіх трьох систем:  $\text{Mo-Fe-V}$ ,  $\text{Mo-Co-V}$  і  $\text{Mo-Ni-V}$  при температурах близько  $1000^\circ\text{C}$  і нижче більшу схожість виявляють системи  $\text{Mo-Fe-V}$  і  $\text{Mo-Ni-V}$ . Спільною рисою

обох цих систем, що робить їх надзвичайно цінними для практичного застосування, є існування досить широкої двофазної області: тернарний борид  $\text{Mo}_2M^{\text{VIII}}\text{B}_2$  ( $\tau_1$ ) + фаза на основі металу групи заліза ( $M^{\text{VIII}}$ ).

В системі Mo–Co–B через існування в цьому концентраційному інтервалі, крім бориду  $\text{Mo}_2\text{CoB}_2$  ( $\tau_1$ ), додатково ще й тернарних боридів MoCoB та  $\text{Mo}_2\text{Co}_{21}\text{B}_6$  з окремими структурними типами спостерігаємо зовсім іншу картину фазових рівноваг, і, як наслідок, відсутність відповідної двофазної області  $(\alpha\text{-Co}) + \text{Mo}_2\text{CoB}_2$  ( $\tau_1$ ).

Таким чином, із трьох потрійних систем Mo–Fe–B, Mo–Co–B і Mo–Ni–B, утворених металами групи заліза з молібденом і бором, більшу схожість при температурах від  $\sim 1000^\circ\text{C}$  і нижче спостерігаємо для діаграм стану систем Mo–Fe–B і Mo–Ni–B, а при температурах плавлення/кристалізації більшої схожості слід очікувати в будові діаграм стану систем Mo–Fe–B і Mo–Co–B.

## Висновки до розділу 6

За результатами порівняльного аналізу літературних даних про фазові рівноваги в потрійній системі Mo–Co–B і діаграм стану досліджених нами систем Mo–Fe–B та Mo–Ni–B, а також відомостей про будову діаграм стану подвійних обмежуючих систем  $M^{\text{VIII}}\text{–B}$  та Mo– $M^{\text{VIII}}$ , зроблено такі узагальнюючі висновки:

1. Серед металічних подвійних систем Mo–Fe, Mo–Co і Mo–Ni спостерігається значна схожість металохімічних властивостей заліза і кобальту, яка проявляється у будові відповідних діаграм стану, складі та структурі утворених інтерметалідних фаз, а також температурних і концентраційних інтервалах їх існування. Система Mo–Ni певним чином виокремлюється, але спостерігаються й спільні тенденції — в ряду елементів  $\text{Fe} \rightarrow \text{Co} \rightarrow \text{Ni}$  монотонно зменшуються

їхня максимальна розчинність у фазі на основі молібдену (Mo) і зростає вміст молібдену в найбільш легкоплавкому складі, збільшуючись від 23,2 % (ат.) для евтектики ( $\delta$ -Fe) + R-(Mo<sub>2</sub>Fe<sub>3</sub>) у системі Mo–Fe та до 35,8 % (ат.) для евтектики (Ni) + MoNi у системі Mo–Ni.

2. Для боридних подвійних систем Fe–B, Co–B і Ni–B простежується певна схожість властивостей всіх трьох металів групи заліза, але системи із ферумом і кобальтом знову демонструють більшу металохімічну спорідненість, що простежується в будові відповідних діаграм стану, кількості й структурі утворених боридів, характері їх плавлення, а також в температурі та складі утворених евтектик. Система Ni–B при цьому суттєво виокремлюється порівняно з іншими.

3. Для діаграм стану систем Mo–Fe–B і Mo–Co–B при температурах плавлення / кристалізації слід очікувати подібної будови, виходячи зі значної схожості у будові діаграм стану відповідних подвійних обмежуючих систем: Mo–Fe та Mo–Co, а також Fe–B і Co–B. Зокрема, слід очікувати інконгруентного плавлення тернарних боридів Mo<sub>2</sub>CoB<sub>2</sub> ( $\tau_1$ ), Mo<sub>2</sub>Co<sub>21</sub>B<sub>6</sub> ( $\tau_2$ ), MoCoB та Mo<sub>3</sub>CoB<sub>3</sub> ( $\tau_3$ ). У той же час, діаграми плавкості систем Mo–Fe–B і Mo–Ni–B, побудовані експериментально при вмісті бору до 50 % (ат.), виявляють кардинально різну будову.

4. Незважаючи на велику металохімічну подібність заліза і кобальту, при розгляді ізотермічних перезівів потрійних систем Mo–Fe–B, Mo–Co–B і Mo–Ni–B при температурах близько 1000 °C і нижче більшу схожість проявляють системи Mo–Fe–B і Mo–Ni–B. Спільною рисою обох зазначених систем є існування доволі широкої двофазної області, утвореної тернарним боридом Mo<sub>2</sub>M<sup>VIII</sup>B<sub>2</sub> ( $\tau_1$ ) і твердим розчином (M<sup>VIII</sup>) на основі металу групи заліза.

## ВИСНОВКИ

1. Вперше експериментально визначено характер і температури інваріантних рівноваг за участю розплаву в системі Мо–Fe–В в області вмісту бору до 50 % (ат.), а в системі Мо–Ni–В — в області, багатій на молібден. Показано, що тернарні  $\tau_1$ -фази  $\text{Mo}_2\text{NiB}_2$  і  $\text{Mo}_2\text{FeB}_2$  утворюються за квазібінарними перитектичними реакціями  $L_{p2 \max} + \alpha\text{-MoV} \leftrightarrow \tau_1$  при температурах понад 1793 та 1940 °С, відповідно, і при подальшому зниженні температури розплаву беруть участь у перехідних (перитектико-евтектичних) фазових перетвореннях  $U$ -типу. Фаза  $\text{Mo}_3\text{NiB}_3$  ( $\tau_3$ ) утворюється за чотирифазною перитектичною реакцією  $L_{p2} + \alpha\text{-MoV} + \text{Mo}_2\text{NiB}_2 \leftrightarrow \text{Mo}_3\text{NiB}_3$  при  $\sim 1790$  °С.

2. Експериментально доведено, що тернарні  $\tau_1$ -бориди  $\text{Mo}_2\text{NiB}_2$  і  $\text{Mo}_2\text{FeB}_2$ ,  $\tau_2$ -бориди  $\text{Mo}_3\text{Ni}_{10}\text{B}_{11}$  та  $\text{Mo}_x\text{Fe}_{3-x}\text{B}$ , а також борид  $\text{Mo}_3\text{NiB}_3$  ( $\tau_3$ ), стабільні на поверхні солідуса і плавляться інконгруентно. Вперше надійно виміряно ширину областей гомогенності тернарних  $\tau_1$ -фаз за вмістом металів, яка для  $\text{Mo}_2\text{NiB}_2$  становить від 20 до 21,4 % (ат.) Ni, а для  $\text{Mo}_2\text{FeB}_2$  — від 14 до 27 % (ат.) Fe.

3. У системі Мо–Ni–В вперше виявлено інваріантні трифазні рівноваги при 1125 та 1260 °С і відповідні квазібінарні евтектики  $\text{Ni}_3\text{B} + \text{Mo}_2\text{NiB}_2$ , та  $(\text{Ni}) + \text{Mo}_2\text{NiB}_2$ , а також уточнено температури та склад трифазних евтектик в області, багатій на нікель. Методами РФА, ДТА і металографії вперше встановлено наявність перехідного перетворення  $U$ -типу (перитектоїдно-евтектоїдного) у твердому стані:  $\text{Mo}_2\text{V} + \text{MoNi} \leftrightarrow \text{Mo}_2\text{NiB}_2 + (\text{Mo})$  при 1293 °С. Вперше знайдено аномально високу спільну розчинність бору і нікелю у фазі на основі молібдену (Мо), яка при субсолідусних температурах доходить до 6 та 3,0 % (ат.) відповідно.

4. Встановлено, що відпал сплаву  $\text{Fe}_{77}\text{V}_{23}$  при 1190 °С відбувся у твердо-рідкому стані (розплав +  $\text{Fe}_2\text{V}$ ) і цей факт вказує на некоректність діаграм стану системи Fe–В із триферумборидом  $\text{Fe}_3\text{B}$ . Виявлено, що бінарний борид  $\text{Fe}_3\text{B}$  кристалізується як метастабільна фаза. За методами CALPHAD проведено оптимізацію термодинамічних параметрів системи Fe–В і створено її

термодинамічний опис, який враховує наявність низькотемпературної  $\alpha$ -FeB і високотемпературної  $\beta$ -FeB модифікацій монобориду заліза та включає феромагнітно-парамагнітні перетворення як фазові переходи 2-го роду.

5. Експериментально показано, що розчинення 1,3–2,0% (ат.) молібдену надає термодинамічній стабільності фазі на основі триферумбориду  $\text{Fe}_3\text{B}$ . Вперше експериментально виявлено, що тернарний борид  $\text{Mo}_x\text{Fe}_{3-x}\text{B}$  ( $\tau_2$ ) утворюється з розплаву за перитектичною реакцією та існує у вигляді двох модифікацій: високотемпературної зі структурою типу  $\text{Ti}_3\text{P}$  (примітивна тетрагональна) і низькотемпературної —  $\text{Ni}_3\text{P}$  (об'ємноцентрована тетрагональна).

6. Вперше розроблено термодинамічний опис трикомпонентної системи  $\text{Mo-Fe-B}$  в повному інтервалі концентрацій і температур, який включає фазові переходи 2-го роду (феромагнітно-парамагнітні перетворення). Проведено оптимізацію термодинамічних параметрів у рамках підходу CALPHAD і розраховано діаграму стану системи  $\text{Mo-Fe-B}$  у вигляді поверхонь солідуса та ліквідуса і ряду ізотермічних та політермічних перерізів і побудовано повну схему реакцій за Шайлем.

7. Здійснено прогноз будови поверхні солідуса системи  $\text{Mo-Co-B}$ , зокрема, температури плавлення, способу кристалізації та протяжності області гомогенності тернарного бориду  $\text{Mo}_2\text{CoB}_2$  ( $\tau_1$ ).

8. Тернарні фази  $\tau_1$  характеризуються високою мікротвердістю: 18–20 та 21–23 ГПа для боридів  $\text{Mo}_2\text{NiB}_2$  і  $\text{Mo}_2\text{FeB}_2$  відповідно, що обумовлює їх високу абразивну стійкість. Найбільш перспективні для використання двофазні доевтектичні сплави зі складного бориду  $\text{Mo}_2M^{\text{VIII}}\text{B}_2$  ( $\tau_1$ ) і металічної фази ( $M^{\text{VIII}}$ ) на основі металів групи заліза, перспективні як тверді сплави, абразивостійкі покриття, а також інструментальні матеріали з підвищеною жароміцністю і жаростійкістю. Склади, наближені до трифазних евтектик, мають перспективу застосування для розробки твердих припоїв та заповнюючих матеріалів у з'єднаннях деталей із жароміцних сплавів.



## СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

- [1] Юрченко О. С. Исследование устойчивости железа и никеля при нагреве в контакте с тугоплавкими соединениями // *Порошковая металлургия*. — 1971. — № 1. — С. 45–49.
- [2] Ide T., Ando T. Reaction sintering of an Fe–6 wt pct B–48 wt pct Mo alloy in the presence of liquid phases // *Metall. Mater. Trans. A*. — 1989. — **20A**. — P. 17–24.
- [3] Ide T., Nakano K., Takagi K. Sintering mechanisms of iron containing multiple boride base hard alloys (in Japanese) // *J. Jpn. Soc. Powder Metallurgy*. — 1992. — **39**. — P. 247–253.
- [4] Takagi K. High tough boride base cermets produced by reaction sintering // *Mat. Chem. Phys.* — 2001. — **67**. — P. 214–219.
- [5] Ren X., Yua L., Liu Y., Li H., Wu J., Liu Zh. Effects of extra boron addition on the liquid-state sintering process and properties of hard Mo<sub>2</sub>FeB<sub>2</sub>-based cermets // *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* — 2016. — **61**. — P. 207–214.
- [6] Ивашко В. С., Куприянов И. Л., Шевцов А. И. Электротермическая технология нанесения защитных покрытий. — Минск: Навука і тэхніка, 1996. — 375 с.
- [7] Самсонов Г. В. Тугоплавкие соединения. — М.: Металлургиздат, 1963. — 400 с.
- [8] Самсонов Г. В., Серебрякова Т. И., Неронов В. А. Бориды. — М.: Атомиздат, 1975. — 375 с.
- [9] Komai M., Yamasaki Y., Takagi K. Effect of Cr content on properties of (Mo, Ni) boride base hard alloys // *J. Japan Inst. Metals*. — 1993. — **57**, No. 7. — P. 813–820.

- [10] Komai M., Yamasaki Y., Ozaki Sh., Takagi K. Mechanical properties of  $\text{Mo}_2\text{NiB}_2$  base hard alloys and crystal structures of boride phases // *J. Japan Inst. Metals*. — 1994. — **58**, No. 8. — P. 959–965.
- [11] Takagi K., Yamasaki Y., Komai M. High-strength boride base hard materials // *J. Solid State Chem.* — 1997. — **133**. — P. 243–248.
- [12] Takagi K., Yamasaki Y. Effects of Mo/B atomic ratio on the mechanical properties and structure of  $\text{Mo}_2\text{NiB}_2$  boride base cermets with Cr and V additions // *J. Solid State Chem.* — 2000. — **154**. — P. 263–268.
- [13] Takagi K. Effect of Mn on the mechanical properties and microstructure of reaction sintered  $\text{Mo}_2\text{NiB}_2$  boride-based cermets // *Met. Mat. Intern.* — 2003. — **9**, No. 5. — P. 467–471.
- [14] Yamasaki Y., Nishi M., Takagi K. Development of very high strength  $\text{Mo}_2\text{NiB}_2$  complex boride base hard alloy // *J. Solid State Chem.* — 2004. — **177**. — P. 551–555.
- [15] Уткін С. В., Лисенко С. І., Мініцький А. В., Яковенко Р. І. Створення твердих сплавів на основі тетрагонального бориду  $(\text{Mo}, \text{Ni}, \text{Cr})_3\text{B}_2$  // Звіт про науково-дослідну роботу (№ державної реєстрації 0105U001912). — 2005. — Київ, ІПМ НАН України. — 16 с.
- [16] Takagi K. Development and application of high strength ternary boride base cermets // *J. Solid State Chem.* — 2006. — Vol. 179. — P. 2809–2818.
- [17] Yongguo W., Zhaoqian L. Development of ternary-boride-based hard cladding material // *Materials Research Bulletin*. — 2002. — **37**. — P. 417–423.
- [18] Horie N., Sato K., Kanda K. et al. Forging die // United States Patent Number 5,406,825. — Apr. 18, 1995. — 7 p.
- [19] Akiyama S. Electrically conductive layer of wear-resistant Fe–Mo–B alloys for protecting magnetic recording tape / Akiyama S., Nakagawa S., Naoe M. // *IEEE Trans. Magn.* — 1991. — **27**, No. 6. — P. 5094–5096.

- [20] Ouyang X., Chen G., Yin F., Liu Y., Zhao M. Effect of molybdenum on the microstructures of as-cast Fe–B alloys and their corrosion resistance in molten zinc // *Corrosion*. — 2017. — **73**, No. 8 — P. 942–952
- [21] Dudrova E., Salak A., Selecka M., Bures R. Properties and microstructure of Fe-1.5Mo powder steel sintered with a boron-based liquid phase // *Metal. Mater.* — 1995. — **33**, No. 2. — P. 60–65. — translated from *Kovove Mater.* — 1995. — **33**, No. 2. — P. 82–93.
- [22] Liu J., German R. M., Cardamone A., Potter T., Semel F. J. Boron-Enhanced Sintering of Iron–Molybdenum Steels // *Inter. J. Powder Metallurgy*. — 2001. — **37**. No. 5. — P. 39–46.
- [23] Самсонов Г. В., Цейтина Н. Я. К вопросу о механизме поверхностного насыщения железа и стали бором // *Физика металлов и металловедение*. — 1955. — Т. 1, № 2. — С. 303–306.
- [24] Efimov Yu. V., Mukhin G. G., Fridman Z. G., Bouravleva I. S., Myasnikova E. A. The change of the amorphous state of Fe–Mo–B alloys on heating // *J. Non-Cryst. Solids*. — 1988. — **103**. — P. 45–48.
- [25] Lingling W., Bangwie Z., Ge Y., Yifang O., Wangyu H. Structure and crystallization of amorphous Fe–Mo–B alloys obtained by electroless plating lingling // *J. Alloys Compd.* — 1997. — **255**, No. 1–2. — P. 231–235.
- [26] Jorgen H., Nielsen V. Magnetic Properties of Fe–Cr–B and Fe–Mo–B Metallic Glasses // *J. Magn. Magn. Mater.* — 1980. — **19**. — No. 1–3. — P. 138–140.
- [27] Dunlap R. A., Stroink G. Magnetic Properties of Amorphous Fe–Mo–B Alloys // *Canad. J. Phys.* — 1984. — **62**. — P. 714–719.
- [28] Энциклопедия неорганических материалов: в 2-х т. / Под ред. И. М. Федорченко. — К.: Главн. ред. УСЭ, 1977. — Т. 1. — 840 с. — Т. 2. — 813 с.

- [29] Massalski T. V., Subramanian P. R., Okamoto H., Kasprzak L. (Eds.). Binary Alloy Phase Diagrams, 2-nd ed. (3 vols.). — Ohio (USA): ASM International Materials Park, 1990. — 3589 p.
- [30] Werheit H., Kuhlmann U., Laux M., Lundström T. Structural and electronic properties of carbon-doped  $\beta$ -rhombohedral boron // *Phys. Stat. Sol.* — **B179**. — P. 489–511.
- [31] Villars P., Calvert L. D. Pearson's Handbook of Crystallographic Data for Intermetallic Phases, 2-nd ed., 4 vols. — Ohio (USA): ASM International Materials Park. — 1991.
- [32] Грабин В. Ф. Металловедение сварки плавлением.— К.: Наукова думка, 1982. — 416 с.
- [33] Oikawa A., Kattner U. R., Sato J., Omori T., Jiang M., Anzai K. Experimental determination and thermodynamic assessment of phase equilibria in the Co–Mo system // *Materials transactions*. — 2012. — C. M2012149. — 11 p.
- [34] Rajkumar V. B., Hari Kumar K. C. Thermodynamic modelling of the Fe–Mo system coupled with experiments and *ab initio* calculations // *J. Alloys Compd.* — 2014. — Vol. 611. — P. 303–312.
- [35] Хансен М., Андерко К. Структуры двойных сплавов. Справочник: пер. с англ. / Под ред. И. И. Новикова и И. Л. Рогельберга. — М.: Металлургия, 1962. — Т. 1, 2. — 1188 с.
- [36] Quinn T. J., Hume-Rothery W. The equilibrium diagram of the system molybdenum–cobalt // *J. Less-Common Met.* — 1963. — v. 5, No. 4. — P. 314–324.
- [37] Диаграммы состояния двойных металлических систем: В 3-х т. / Под ред. Н. П. Лякишева. — Москва: Машиностроение, 1996. — Т. 1. — 992 с. — Т. 2. — 1024 с.

- [38] Forsyth J. B., D'Alte Da Veiga I. M. The structure of the  $\sigma$ -phase  $\text{Co}_2\text{Mo}_3$  // *Acta Crystallogr.* — 1963. — V. **16**, No. 6. — P. 509–512.
- [39] Forsyth J. B., D'Alte Da Veiga I. M. The structure of the  $\mu$ -phase  $\text{Co}_7\text{Mo}_6$  // *Acta Crystallogr.* — 1962. — V. **15**, No. 6. — P. 543–546.
- [40] Henglein E., Kohsok H. La détermination de la phase  $\text{Co}_7\text{Mo}_6$  // *Revue de Metallurgie.* — 1949. — V. **46**. — P. 569–571.
- [41] Bibring H., Graf R. Etude des phenomenes de precipitation dans les alliages binaires Co-Mo et Co-W // *Comptes rendus hebdomadaires des seances de l'Academie des sciences.* — 1961. — v. 252, No. 26. — P. 4160-4162.
- [42] Brewer L., Lamoreaux R. H. Atomic Energy Review, Special Issue No.7 Molybdenum: Physico-Chemical Properties of Its Compounds and Alloys. Vienna: International Atomic Energy Agency, 1980. — P. 195–356.
- [43] Диаграммы состояния двойных и многокомпонентных систем на основе железа / Под ред. О. А. Банных. — Москва: Metallurgiya, 1986. — 440 с.
- [44] Davydov A., Kattner U. R. Thermodynamic assessment of the Co–Mo system // *J. Phase Equilibria.* — 1999. — **20**, No. 1. — P. 5–16.
- [45] Davydov A., Kattner U. R. Revised thermodynamic description for the Co–Mo system // *J. Phase Equilibria.* — 2003. — **24**, No. 3. — P. 209–211.
- [46] Heijwegen C. P., Rieck G. D. Determination of the phase diagram of the molybdenum–nickel system using diffusion couples and equilibrated alloys // *Z. Metallkunde.* — 1973. — Bd. **64**, No. 6. — S. 450–453.
- [47] Van Tendeloo G. Short range order consideration and development of long range order in different Ni–Mo alloys // *Mater. Sci. Eng.* — 1976. — V. **26**., No. 2. — P. 209–220.

- [48] Kaufman L., Uhreinius B., Birnie B., Taylor K. Coupled pair potential, thermochemical and phase diagram data for transition metal binary systems-VII // *Calphad*. — 1984. — **8**, No. 1. — P. 25–66.
- [49] Singleton M. F., Nash P. Phase Diagrams of Binary Nickel Alloys, P. Nash, Ed., ASM International, Materials Park, OH, 1991. — P. 207–212.
- [50] Frisk K. A Thermodynamic Evaluation of the Mo–Ni System // *Calphad*. — 1990. — **14**, No. 3. — P. 311–320. No. 29.
- [51] Zhou S. H., Wang Y., Jiang C., Zhu J. Z., Chen L.-Q., Liu Z.-K. First-principles calculations and thermodynamic modelling of the Ni–Mo system // *Materials Science and Engineering A*. — 2005. — Vol. **397**. — P. 288–296.
- [52] Yaqoob K., Crivello J. C., Joubert J. M. Thermodynamic modelling of the Mo–Ni system // *Calphad* — 2005. — Vol. **62**. — P. 215–222.
- [53] Shömaker C. B., Shömaker D. P. The crystal structure of the  $\delta$ -phase, Mo–Ni // *Acta Crystallogr.* — 1963. — V. **16**, No. 10. — P. 997–1009.
- [54] Casselton R. E., Hume-Rothery W. The equilibrium diagram of the system molybdenum–nickel // *J. Less-Common Met.* — 1964. — V. **7**. — P. 212–221.
- [55] Saito S., Beck P. A. The crystal structure of MoNi<sub>3</sub> // *Trans. AIME*. — 1959. — V. **215**, No. 6, — P. 938–941.
- [56] Guthrie R. V., Stansbury E. E. X-ray and metallographic study of the nickel-rich alloys of the nickel–molybdenum system. Part II // US. At. Energy Comm. ORNL–3078. — 1961. — 57 p.
- [57] Gilles P. W., Pollock B. D. The molybdenum–boron system // *Trans. AIME*. — 1953. — V. **197**. — P. 1537–1539.
- [58] Galasso F., Pinto J. The metal borides in boron fiber cores identification of MoB<sub>4</sub> // *Trans. AIME*. — 1968. — V. **242**. — P. 754–755

- [59] Rudy E., Windisch S. // Ternary Phase Equilibria in Transition Metal–Boron–Carbon–Silicon Systems. Part 1. V.3. Systems Mo–B and W–B. AFML-TR-65-2. Air Force Materials. Lab. Wright Patterson Air Force Base: Ohio, 1965.
- [60] Steinitz R., Binder B. D., Moskovitz D. System Molybdenum–Boron and Some Properties of the Molybdenum–Borides // *Trans. AIME.* — 1952. — V. **194**. — P. 983–987.
- [61] Witusiewicz V. T., Bondar A. A., Hecht U., Potazhevskaya O. A., Velikanova T. Ya. Thermodynamic modeling of the ternary B–Mo–Ti system with refined B–Mo description // *J. Alloys Compd.* — 2016. — Vol. **655**. — P. 336–352.
- [62] Lundström T., Rosenberg I. The crystal structure of the molybdenum boride  $\text{Mo}_{1-x}\text{B}_3$  // *J. Solid State Chem.* — 1973. — **6**. — P. 299–305.
- [63] Rogl P. The system B–N–Nb // P. Rogl, J. C. Schuster (Eds.). Phase Diagrams of Ternary Boron Nitride and Silicon Nitride Systems. — Ohio (USA): ASM, Materials Park, 1992. — P. 68–72.
- [64] Omori S., Koyama K., Hashimoto Ya., Yamashita M. Phase relations in Ni–Mo–B and Ni–W–B systems at 1223 K // *J. Japan Inst. Metals.* — 1984. — 48, No. 7. — P. 682–687.
- [65] Kublii V., 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. Ilyenko. — Berlin, Heidelberg: Springer–Verlag, 2010. — **11E2**. — P. 1–18.
- [66] Rogl P. Nb–B–C (niobium–boron–carbon) // Phase Diagrams of Metal–Boron–Carbon Ternary Systems / Ed. G. Effenberg, Ohio (USA): ASM–MSI, International Materials Park, 1998. — P. 202–205.

- [67] Портной К. И., Левинский Ю. В., Ромашов В. М., Мордовин О. А., Левинская М. Х. Диаграмма состояния системы молибден–бор // *Известия Академии наук СССР. Металлы*. — 1967, № 4. — С. 171–176.
- [68] Raghavan V. The B–Fe–Mo (Boron–Iron–Molybdenum) system in phase diagrams of ternary iron alloys // The Indian Institute of Metals, Calcutta. — 1992. — **6A**, No. 8. — P. 365–369.
- [69] Rogl P. The System B–N–Mo // “Phase Diagrams of Ternary Boron Nitride and Silicon Nitride Systems” / P. Rogl, J. Schuster (Eds.), ASM International, Materials Park, Ohio, USA. — P. 64–67. — (1992).
- [70] Koster W., Mulfinger U. W. The binary systems of Co with B, As, Zr, Nb, and Ta // *Z. Metallkd.* — 1938. — **30**. — P. 348–350.
- [71] Schobel J. D., Stadelmaier H. H. The cobalt–boron two-component system // *Z. Metallkd.* — 1966. — **57**. — P. 323–325.
- [72] Liao P. K., Spear K. E. The B–Co (boron–cobalt) system // *Bull. Alloy Phase Diag.* — 1988. — No. 9. — P. 452–457.
- [73] Du Y., Schuster J. C., Chang Y. A., Jin Z., Huang B. A. Thermodynamic description of the B–Co system: modeling and experiment // *Z. Metallkd.* — 2002. — **93**. — P. 1157–1163.
- [74] Башев В. Ф., Мирошниченко И. С., Сергеев Г. А. Новые метастабильные фазы систем Co–B, Fe–B, Ni–B. // *Изв. АН СССР. Неорганические материалы*. — 1981. — Т. **17**, № 7. — С. 1206–1211.
- [75] Kayser G. F., Kayser F. X. Ni<sub>3</sub>B: powder diffraction pattern and lattice parameters // *J. Alloys Comp.* — 1996. — **233**. — P. 74–79.
- [76] Lundström T. Preparation and crystal chemistry of some refractory borides and phosphides // *Arkiv Kemi, Mineral. Geol.* — 1969. — 31(**19**). — P. 227–266.



- [77] Omori S., Hashimoto Y. Eutectoid decomposition of  $\text{Co}_3\text{B}$  and phase diagram of the system  $\text{Co}-\text{Co}_2\text{B}$  // *Trans. Japan Inst. Met.* — 1976. — V. **17**, N. 9. — P. 571–574.
- [78] Lerner C. and Cadeville M. C. The solubility of boron in cobalt // *Scr. Metall.* — 1973. — **7**. — P. 941–944 (in French).
- [79] Эллиот Р. П. Структуры двойных сплавов. — М.: Металлургия, 1970. — Т. 1. — 456 с. — Т. 2. — 472 с.
- [80] Schobel J. D., Stradelmaier H. H. Das zweistoffsystem nickel–bor // *Z. Metallkunde.* — 1965. — Bd. **56**. — S. 856–859.
- [81] Lugscheider E., Knotek O., Riemann H. Das dreistoffsystem nickel–chrom–bor // *Monatsch. Chem.* — 1974. — Bd. **105**, No. 1. — S. 80–90.
- [82] Sun W. H., Du Y., Kong Y., Xu H.-H., Xiong W., Liu Sh.-H. Reassessment of the Ni–B system supported by key experiments and first-principles calculation // *J. Mat. Res.* — 2009. — **100**. — No. 1. — P. 59–67.
- [83] Teppa O., Taskinen P. Thermodynamic assessment of Ni–B phase diagram // *Mat. Sci. Techn.* — 1993. — No. 9. — P. 205–212.
- [84] Campbell C. E., Kattner U. R. A thermodynamic assessment of the Ni–Al–B system // *J. Phase Equilibria.* — 1999. — **20**, No. 5. — P. 485–496.
- [85] Khan Y., Kneller E., Sostarich M. Stability and crystallization of amorphous iron–boron obtained by quenching from the melt // *Z. Metallkd.* — 1981. — **72**, No 8. — P. 553–557.
- [86] Khan Y., Kneller E., Sostarich M. The phase  $\text{Fe}_3\text{B}$  // *Z. Metallkd.* — 1982. — **73**, No. 10. — P. 624–626.
- [87] Callmer B., Lundström T. A single-crystal diffractometry investigation of iron in  $\beta$ -rhombohedral boron // *J. Solid State Chem.* — 1976. — V. **17**, N. 1–2. — P. 165–170.

- [88] Fruchart R. Sur une modification structural du borure de fer FeB // *Comp. Rend. Acad. Sci. Paris.* — 1958. — **247**. — P. 1464–1466.
- [89] Tadahito Kanaizuku. Phase diagram of pseudobinary CrB–MnB and MnB–FeB systems: Crystal structure of the low-temperature modification of FeB // *J. Solid State Chem.* — 1982. — V. **41**, No. 2. — P. 195–204.
- [90] Rades S., Kornowski A., Weller H., Albert B. Wet-chemical synthesis of nanoscale iron boride, XAFS analysis and crystallization to  $\alpha$ -FeB // *Chem-PhysChem* — 2011. — **12** — P. 1756–1760.
- [91] Portnoi K. I., Levinskaya M. K., Romashov V. M. Constitution diagram of the system iron–boron // *Sov. Powder Metall. Met. Ceram.* — 1969. — **8**. — P. 657–659.
- [92] Кубашевская О. Диаграммы состояния двойных систем на основе железа: Пер. с англ. / Под ред. Л. А. Петровой. М.: Metallургия, 1985. — 184 с.
- [93] Krukovich M. G., Prusakov B. A., Sizov I. G. The equilibrium diagram of “Boron–Iron” binary system. *Plasticity of Boronized Layers*, Springer Series in Materials Science, vol. 237, Springer International Publishing, Switzerland, 2016, pp. 23–38.
- [94] Rompaey T., Hari Kumar K. C., Wollants P. Thermodynamic optimization of the B–Fe system // *J. Alloys. Compd.* — 2002. — **334**. — P. 173–181.
- [95] Hallemans B., Wollants P., Roos J. R. Thermodynamic reassessment and calculation of the Fe–B phase diagram // *Z. Metallkd.* — 1994. — **85**, No. 10. — P. 676–682.
- [96] Brown A., Garnish J. D., Honeycombe R. W. K. The distribution of boron in pure iron // *Met. Sci.* — 1974. — v. **8**, N. 10. — P. 317–324.
- [97] Савченко Е. С., Менушенков Е. П., Свиридова Т. А., Савченко А. Г. Формирование структуры и магнитных свойств быстрозакалённых сплавов Fe–B в процессе термической обработки // Горный

информационно-аналитический бюллетень (научно-технический журнал).  
— 2014. — №. 2. — P. 346–353.

- [98] Van Ende M.-A., Jung J.-H. Critical thermodynamic evaluation and optimization of the Fe–B, Fe–Nd, B–Nd and Nd–Fe–B systems // *J. Alloys. Compd.* — 2013. — **548**. — P. 133–154.
- [99] Palumbo M., Cacciamani G., Bosco E., Barrico M. Thermodynamic analysis of glass formation in Fe–B system // *Calphad.* — 2001. — **25**. — P. 625–637.
- [100] Poletti M. G., Battezzati L. Assessment of the ternary Fe–Si–B phase diagram // *Calphad.* — 2013. — **43**. — P. 40–47.
- [101] Szymanski M., Homolova V., Leonowicz M. Thermodynamic assesement of the Fe–B system in the SSOL5 and user databases // *Int. J. Eng. Res Appl.* — 2017. — **7**. — P. 59–62.
- [102] Thermo-Calc Software, SSOL5–SGTE Solution Database, Version 5.0. [https://www.thermocalc.com/media/8160/ssol5\\_extended\\_info\\_2014-02-04.pdf](https://www.thermocalc.com/media/8160/ssol5_extended_info_2014-02-04.pdf)
- [103] Korniyenko K., Bondar A. Boron–Iron–Molybdenum // Landolt–Börnstein, Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology. (New Series) Group IV: Physical Chemistry / Ed. W. Martinsen. — Ternary Alloy Systems. Phase Diagrams, Crystallographic and Thermodynamic Data Critically Evaluated by MSIT / Eds. G. Effenberg, S. Ilyenko. — Berlin, Heidelberg: Springer–Verlag, 2007. — **11D1**. — P. 354–367.
- [104] Гладышевский Е. И., Фёдоров Т. Ф., Кузьма Ю. Б., Сколозdra P. В. Изотермическое сечение системы молибден–железо–бор // *Порошковая металлургия.* — 1966. — №4. — С. 55–60.
- [105] Haschke H., Nowotny H., Benesovsky F. Untersuchungen in den Dreistoffen {Mo, W}–{Fe, Co, Ni}–B // *Monatsh. Chem.* — 1966. — **97**, No. 5. — S. 1459–1468.

- [106] Rieger W., Nowotny H., Benesovsky F. Die Kristallstruktur von  $\text{Mo}_2\text{FeB}_2$  // *Monatsh. Chem.* — 1964. — **95**. — S. 1502–1503.
- [107] Leithe-Jasper A., Klesnar H., Rogl P., Komai M., Takagi K. I. Reinvestigation of isothermal section in  $M(M=\text{Mo}, \text{W})\text{-Fe-B}$  ternary systems at 1323 K (in Japanese) // *J. Jpn. Inst. Met.* — 2000. — **64**, No. 2. — P. 154–162.
- [108] Yang X., Yin F., Hu J., Zhao M., Liu Y. Experimental investigation and thermodynamic calculation of the B–Fe–Mo ternary system. // *Calphad.* — 2017. — Vol. **59**. — P. 189–198.
- [109] Stadelmaler H. H., Davis H. H. Die Kobaltecke im Dreistoffsystem Kobalt–Molybdän–Bor // *Monatsh. Chem.* — 1966. — No. 5. — P. 1489–1493.
- [110] Кузьма Ю. Б., Крип'якевич П. І., Сколоздра Кристалічна структура сполуки  $\text{Mo}_2\text{NiB}_2$  та її аналогів // *ДАН УРСР.* — 1966. — № 10. — С. 1290–1293.
- [111] Ganglberger E., Nowotny H., Benesovsky F. Neue Boride mit  $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$  Struktur // *Monatshefte für Chemie.* — 1965. — **96**. — S. 1144–1146.
- [112] Jeitschko W. The Crystal Structure of  $\text{MoCoB}$  and Related Compounds // *Acta Crystallographica, Section B: Structural Crystallography and Crystal Chemistry* — 1968. — **24**. — S. 930–934.
- [113] Kuz'ma Y. B., Nych O. V., Skolozdra R. V. Molybdenum-cobalt-boron system // *Inorganic Materials (transl. from Neorganicheskie Materialy).* — 1966. — **2**. — S. 1709–1712.
- [114] Jedlicka H., Benesovsky F., Nowotny H. Die Kristallstruktur des  $\text{W}_3\text{CoB}_3$  und der dazu isotypen Phasen  $\text{Mo}_3\text{CoB}_3$ ,  $\text{Mo}_3\text{NiB}_3$  und  $\text{W}_3\text{NiB}_3$  // *Monatsh. Chem.* — 1969. — Vol. **100**. — P. 844–850.
- [115] ICDD Database. Please follow: <https://www.icdd.com/how-to-cite-the-pdf/>

- [116] Коломыцев П. Т., Москалева И. В. Фазовый состав и некоторые свойства сплавов системы молибден–никель–бор // *Порошковая металлургия*. — 1966. — № 8. — С. 86–92.
- [117] Кузьма Ю. Б., Чепига М. В. Рентгеноструктурное исследование систем Ti–Ni–B, Mo–Ni–B и W–Ni–B // *Порошковая металлургия*. — 1969. — № 10. — С. 71–75.
- [118] Ohmori S., Hashimoto Y., Kohyama K. Liquids surface of the Ni–Mo–B system (in Japanese) // *Koon-gakkai-shi*. — 1981. — 7, No. 4. — P. 167–173.
- [119] Волков Н. А., Гузей Л. С., Чунихина Л. Л., Хаюров С. С. Исследование системы Ni–Mo–B в области, богатой никелем // *Вестн. Моск. Ун-та. Сер. 2. Химия*. — 1984. — 25, № 3. — С. 317–319.
- [120] Morishita M., Koyama K., Yagi S., Zhang G. Calculated phase diagram of the Ni–Mo–B ternary system // *J. Alloys Com.* — 2001. — 314. — P. 212–218.
- [121] Koyama K., Morishita M., Zhang G. Calculated phase diagrams of the Ni–Mo–B and Ni–W–B ternary systems on the basis of the data obtained by thermodynamic measurement of the related materials (in Japanese) // *J. Jpn. Soc. Powder Metallurgy*. — 2006. — Vol. 53, No. 5. — P. 419–429.
- [122] Rieger W., Nowotny H., Benesovsky F. Die kristallstruktur von W<sub>2</sub>CoB<sub>2</sub> und isotypenphasen // *Mh. Chem.* — 1966. — 97, H. 2. — P. 378–382.
- [123] Steinitz R., Binder I. New Ternary Boride Compounds // *Powder Met. Bull.* — 1953. — Vol. 6, No. 4. — P. 123–125.
- [124] Kim Y. W., Rabenberg L., Bourell D. L. Identification of an η boride phase as crystallization product of a NiMoFeB amorphous alloy // *J. Mater. Res.* — 1988. — Vol. 3, No. 6. — P. 1336–1341.
- [125] Коломыцев П. Т., Москалёва Н. В. Исследование структуры сплавов системы молибден–никель–бор // *Доклады Академии наук СССР*. — 1964. — 154, № 5. — С. 1120–1122.

- [126] Кочержинский Ю. А., Шишкин Е. А., Василенко В. И. Аппарат для ДТА с термопарным датчиком до 2200 °С // *Диаграммы состояния металлических систем*. Москва: Наука, 1971. — С. 245–249.
- [127] Лабораторные занятия по физике / Под ред. Л. Л. Гольдина. — М.: Наука, 1983. — 704 с.
- [128] Видуев Н. Г., Кондра Г. С. Вероятностно-статистический анализ погрешностей измерений. — Москва: Недра, 1969. — 320 с.
- [129] Берг Л. Г. Введение в термографию. — М.: Наука, 1969. — 396 с.
- [130] Уэндланд У. Термические методы анализа. — М.: Мир, 1978 — 528 с.
- [131] Kocherzhinsky Ju. A. Differential thermocouple up to 2450 °C and thermographic investigation of refractory silisides. / Ju. A. Kocherzhinsky // *Thermal Analysis (vol. 1): Proceeding of Third ICTA (Davos)*. — Basel: Birkhuser Verlag, 1971. — P. 549–559.
- [132] Pirani M., Altermum H. Uber eine Methode zur Schmelzpunktbestimmung an Hochschmelzenden Metallen // *Z. Elektrochem.* — 1923. — V. **29**, No. 1–2. — S. 5–8.
- [133] Еременко В. Н., Третьяченко Л. А., Яхимович Р. И. Диаграмма плавокости Ta–V // *Журн. неорг. химии*. — 1960. — Т. 5, № 10. — С. 2290–2293.
- [134] Еременко В. Н., Листовничий В. Е. Излучательная способность полусферического дна цилиндрической поверхности // *Теплофиз. выс. темп.* — 1965. — Т. 3, № 2. — С. 234–237.
- [135] Липсон Г., Стипл Г. Интерпретация порошковых рентгенограмм (пер. с англ.) / Под ред. Н. В. Белова. — М.: Мир, 1972. — 384 с.
- [136] Недома И. Расшифровка рентгенограмм порошков. — М.: Metallurgia, 1975. — 424 с.
- [137] Русаков А. А. Рентгенография металлов. — М.: Атомиздат, 1977. — 480 с.

- [138] Глазов В. М., Вигдорович В. Н. Микротвёрдость металлов и полупроводников. — М.: Metallurgy, 1969. — 248 с.
- [139] Кауфман Л., Бернштейн Х. Расчёт диаграм состояния с помощью ЭВМ. — М.: Мир, 1972. — 326 с.
- [140] Dinsdale A. T. SGTE data for pure elements // *Calphad*. — 1991. — **15**. — P. 317–425.
- [141] PURE 4 SGTE database
- [142] Sundman B., Jansson B., Anderson J-O. The Thermo-Calc databank system // *Calphad*. — 1985. — **9**. — P. 153–190.
- [143] Chang Y. A., Chen S., Zhang F. et. al. Phase Diagram Calculation: Past, Present and Future // *Progress in Materials Science*. — 2004. — **49**. — P. 313–345.
- [144] Muggianu Y. M., Gambino M., Bros J. P. Enthalpies of formation of liquid alloys bismuth-gallium-tin at 723 deg. K. Choice of an analytical representation of integral and partial excess functions of mixing // *J. Chimie Phys.* — 1975. — Vol. **72**, No. 1. — P. 83–88.
- [145] Hillert M., Staffansson L.-I. The regular solution model for stoichiometric phases and ionic melts // *Acta Chem. Scand.* — 1970. — Vol. **24** — P. 3618–3626.
- [146] Sundman B., Ågren J. A regular solution model for phases with several components and sublattices, suitable for computer applications // *J. Phys. Chem. Solids*. — 1981. — Vol. **42** — P. 297–301.
- [147] Andersson J.-O., Guillermet A. F., Hillert M. et. al. Compound-energy model of ordering in a phase with sites of different coordination numbers // *Acta Metall.* — 1986. — Vol. **34** — P. 437–445.
- [148] Hillert M. The compound energy formalism // *J. Alloys Comp.* — 2001. — Vol. **320**, No. 2. — P. 161–176.

- [149] Кублій В. З., Бондар А. А., Уткін С. В., Петюх В. М., Лисенко С. І., Мініцький А. В., Яковенко Р. В., Маслюк В. А., Великанова Т. Я. Структура та властивості сплавів на основі комплексного бориду  $(\text{Mo}, \text{Ni}, \text{Cr})_3\text{B}_2$  // *Современные проблемы физического материаловедения*, Ин-т проблем материаловедения им. И. Н. Францевича. — 2006. — Вып. 15. — С. 84–92.
- [150] Кублій В. З., Бондар А. А., Уткін С. В., Петюх В. М., Лисенко С. І., Великанова Т. Я. Фазові рівноваги в нікелевому куті системи Mo–Ni–B при близьких до плавлення температур // *Порошковая металлургия*. — 2008. — № 3/4. — С. 69–83.
- [151] Кублій В. З., Уткін С. В., Слепцов С. В., Дума Л. А., Бондар А. А. Структура литих і відпалених сплавів системи Mo–Ni–B з вмістом бору 41 % (ат.) // *Современные проблемы физического материаловедения*, Ин-т проблем материаловедения им. И. Н. Францевича. — 2012. — Вып. 21. — С. 43–50.
- [152] Кублій В. З., Уткін С. В., Слепцов С. В., Довбенко О. І., Бондар А. А. Фазові рівноваги в області багатих на молібден сплавів системи Mo–Ni–B при температурах плавлення-кристалізації // *Современные проблемы физического материаловедения*, Ин-т проблем материаловедения им. И. Н. Францевича. — 2013. — Вып. 23. — С. 10–22.
- [153] Уткін С. В., Кублій В. З., Слепцов С. В., Бондар А. А., Левченко П. П., Осокін Г. А., Великанова Т. Я. Поверхня солідуса системи Mo–Ni–B. // *Надтверді матеріали*. — 2019. — Т. 41, № 5. — С. 3–19.
- [154] Кублій В. З., Уткін С. В., Бондар А. А. Властивості фаз у багатих на молібден сплавах системи Mo–Ni–B та сплавах із вмістом бору 40–43 % (ат.) // *Адгезия расплавов и пайка материалов*, Ин-т проблем материаловедения им. И. Н. Францевича. — 2019. — Вып. 21. — С. 62–75.



- [155] Кублій В. З., Уткін С. В., Бондар А. А., Ремез М. В. Властивості фаз та сплавів системи Мо–Ni–В в області Ni–MoNi–Mo<sub>2</sub>NiB<sub>2</sub>–Ni<sub>2</sub>B // *Фізико-хімічна механіка матеріалів*. — 2020. — Т. 56, № 6. — С. 125–131.
- [156] Кублій В. З., Бондар А. А., Уткін С. В., Петюх В. М., Лисенко С.І., Великанова Т.Я. Фазові рівноваги в нікелевому куті системи Мо–Ni–В при температурах солідуса // Тез. докл. 4-й міжнародної конференції «Матеріали и покриття в екстремальних умовах: дослідження, застосування, екологічно чисті технології виробництва и утилізації виробів», 18–22 вересня 2006 р., с. м. т. Жуковка, Велика Ялта, АР Крим, Україна. — С. 117.
- [157] Уткін С. В., Лисенко С. І., Петюх В. М., Кублій В. З. Структура та мікротвердість сплавів Мо–Ni–В в області Мо–60Mo40B–60Ni40B–Ni // Матеріали IV Всеукраїнської науково-технічної конференції молодих учених та спеціалістів «Зварювання та суміжні технології», 23–25 травня 2007 р., с. м. т. Ворзель, Україна. — С. 193.
- [158] Уткін С. В., Кублій В. З., Петюх В. М., Лисенко С. І., Бондар А. А., Великанова Т. Я. Поверхність ликвідуса системи Мо–Ni–В в області до 40 ат. % бора // Тез. докл. міжнародної конференції «HighMatTech», 15–19 жовтня 2007 г., г. Київ, Україна. — С. 134.
- [159] Уткін С. В., Кублій В. З., Лисенко С. І. Фазові рівноваги в системах Fe–Mo–В та Ni–Mo–В при температурах, близьких до солідуса // Матеріали II міжнародної науково-технічної конференції «Перспективні технології, матеріали и обладнання в литейному виробництві», 7–11 вересня 2009 г., г. Краматорськ, Україна. — С. 199–200.

- [160] Kublii V., Utkin S., Bondar A., Lysenko S., Velikanova T. Phases equilibria in the Mo-corner of the Mo-Ni-B system at subsolidus temperatures // Proceedings of the 3<sup>rd</sup> international conference "HighMatTech", 3–7 October, 2011, Kiev, Ukraine. — P. 182.
- [161] Кублій В. З., Уткін С. В., Слепцов С. В., Бондар А. А., Великанова Т. Я. Борид  $\text{Mo}_2\text{NiB}_2$ : спосіб кристалізації та властивості // Труды III-ей международной самсоновской конференции «Материаловедение тугоплавких соединений», 23–25 мая 2012 г., Киев, Украина. — С. 107.
- [162] Кублій В. З., Уткін С. В., Слепцов С. В., Бондар А. А., Великанова Т. Я. Поверхня солідуса системи Мо–Ni–В в області Мо– $\text{Mo}_2\text{B}$ – $\text{Ni}_2\text{B}$ –Ni // Тез. докл. 7-й Международной конференции «Материалы и покрытия в экстремальных условиях: исследования, применение, экологически чистые технологии производства и утилизации изделий», 24–28 сентября 2012 г., п. г. т. Кацивели, АР Крым, Украина. — С. 95.
- [163] Кублий В. З., Уткин С. В., Слепцов С. В., Бондар А. А., Великанова Т. Я. Структура и свойства сплавов системы Мо–Ni–В, содержащих 40 at. % В // Тезисы докладов конференции ПМ 2012 «Порошковая металлургия: её сегодня и завтра», посвященной 60-летию Института проблем материаловедения им. И. Н. Францевича НАН Украины, 27–30 ноября 2012 г., Киев, Украина.— С. 80.
- [164] Кублій В. З., Уткін С. В., Слепцов С. В., Бондар А. А., Великанова Т. Я. Проекція поверхні ліквідуса системи Мо–Ni–В в області до 50 % (ат.) бору // Материалы IV международной научно-технической конференции «Перспективные технологии, материалы и оборудование в литейном производстве», 30 сентября–4 октября 2013 г., г. Краматорск Донецкой обл., Украина — С. 130–131.

- [165] Kublii V. Z., Utkin S. V., Bondar A. A., Sleptsov S. V., and Velikanova T. Ya. Phase equilibria in the Mo–Ni–B system at melting-crystallization temperatures // Collected Abstracts of «XII International Conference on Crystal Chemistry of Intermetallic Compounds», September 22–26, 2013, Lviv, Ukraine. — P. 60.
- [166] Уткин С. В., Кублій В. З., Слепцов С. В., Бондар А. А., Довбенко А. И., Великанова Т. Я. Способ образования тройных соединений  $\text{Mo}_2\text{NiB}_2$  и  $\text{Mo}_3\text{NiB}_3$  в системе Mo–Ni–B // Материалы V международной научно-технической конференции «Перспективные технологии, материалы и оборудование в литейном производстве», 21–25 сентября 2015 г., г. Краматорск Донецкой обл., Украина. — С. 157–158.
- [167] Уткін С. В., Кублій В.З., Слепцов С. В., Бондар А. А., Довбенко О. І., Тихонова І. Б., Великанова Т. Я. Спільна розчинність бору і нікелю в молібдені // Матеріали VI Міжнародної науково-технічної конференції «Перспективні технології, матеріали та обладнання у ливарному виробництві», 25–28 вересня 2017 р. — м. Краматорськ, Донецької обл., Україна. — С. 128–129.
- [168] Yang C. L., Yang G. C., Lu Y., Chen J. Q., Zhou Y. H. Solidification behaviour and microstructure evolution of  $\text{Fe}_{83}\text{B}_{17}$  eutectic alloy under hyperundercooling // *Acta Metall. Sin.* — 2005. — **41**. — P. 1053–1056.
- [169] Yang C. L., Yang G. C., Liu F., Chen Y. Z., Liu N., Chen D., Zhou Y. H. Metastable phase formation in eutectic solidification of highly undercooled  $\text{Fe}_{83}\text{B}_{17}$  alloy melt // *Physica B.* — 2006. — **373**. — P. 136–141.
- [170] Yang C. L., Yang G. C., Lu Y., Chen Y. Z., Zhou Y. H. Phase selection in highly undercooled Fe–B eutectic alloy melts // *Trans. Nonferrous Metals Soc. China* — 2006. — **16**. — P. 39–43.

- [171] Yang C., Liu F., Yang G., Chen Y., Liu N., Zhou Y. Microstructure and phase selection in bulk undercooled Fe–B eutectic alloys // *J. Alloys Compd.* — 2007. — **441**. — P. 101–106.
- [172] Zhang D., Xu J., Liu F. In situ observation of the competition between metastable and stable phases in solidification of undercooled Fe–17 at. pct. B alloy melt // *Metall. Mater. Trans. A.* — 2015. — **46A**. — P. 5232–5239.
- [173] Xu J., Jian Z., Dang B., Zhang D., Liu F. E. Solidification behavior and cooling curves for hypereutectic Fe–21 at. pct. B alloy // *Metall. Mater. Trans. A.* — 2017. — **48A** — P. 1817–1826.
- [174] Chien C. L., Musser D., Gyorgy E. M., Sherwood R. C., Chen H. S. Magnetic properties of amorphous  $\text{Fe}_x\text{B}_{100-x}$  ( $72 \leq x \leq 86$ ) crystalline  $\text{Fe}_3\text{B}$  // *Phys. Rev. B.* — 1979. — **20**. — P. 283–295.
- [175] Coehoorn R., De Mooij D. B., De Waard C. Melt spun permanent magnet materials containing  $\text{Fe}_3\text{B}$  as the main phase // *J. Magn. Magn. Mater.* — 1989. — **80**. — P. 101–104.
- [176] Kong Y., Li F. Cohesive energy, local magnetic properties, and Curie temperature of  $\text{Fe}_3\text{B}$  studied using the self-consistent LMTO method // *Phys. Rev. B.* — 1997. — **56**. — P. 3153–3158.
- [177] Yang C., Liu F., Yang G., Chen Y., Liu N., Li J., Zhou Y. Non-equilibrium transformation in hypercooled  $\text{Fe}_{83}\text{B}_{17}$  alloy // *Mater. Sci. Eng. A.* — 2007. — **458**. — P. 1–6.
- [178] Yang C., Liu F., Yang G., Zhou Y. Structure evolution upon non-equilibrium solidification of bulk undercooled Fe–B system // *J. Cryst. Growth.* — 2009. — **311**. — P. 404–412.
- [179] Cadeville M.-C. Propriétés magnétiques des phosphures de fer et de borures des métaux de la première série de transition // *Ph.D. thesis.* — Strasbourg: 1965.

- [180] Takacs L., Cadeville M. C., Vincze I., Mössbauer study of the intermetallic compounds  $(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)\text{B}$  and  $(\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x)\text{B}$  // *J. Phys. F Met. Phys.* — 1975. — **5**. — P. 800–811.
- [181] Murphy K. A., Hershkowitz N. Temperature-dependent hyperfine interactions in  $\text{Fe}_2\text{B}$  // *Phys. Rev. B.* — 1973. — **7** — P. 23–31.
- [182] Gorelkin O. S., Dubrovin A. S., Kolesnikova O. D., Chirkov N. A. Measurement of the heat of formation of intermetallic compounds by the sintering method in an isothermal calorimeter (in Russian) // *Russ. J. Phys. Chem.* — 1972. — **46**. — P. 431–432.
- [183] Sato S., Kleppa O. J. Enthalpies of formation of borides of iron, cobalt, and nickel by solution calorimetry in liquid copper // *Metall. Trans. B.* — 1982. — **13**. — P. 251–257.
- [184] Battezzati L., Antonione C., Baricco M. Undercooling of Ni–B and Fe–B alloys and their metastable phase diagrams // *J. Alloys Compd.* — 1997. — **247**. — P. 164–171.
- [185] Zaitsev A. I., Zaitseva N. E. The thermodynamic properties of melts and phase equilibria in the iron-boron system. Transition of liquid Fe–B melts into the amorphous state // *Russ. J. Phys. Chem.* — 2002. — **76**. — P. 24–34.
- [186] Esin Y. O., Baev V. M., Petrushevskii M. S., Gel'd P. V. Enthalpies of formation of liquid binary alloys of cobalt and iron with boron (in Russian) // *Izv. Akad. Nauk. SSSR.* — 1975. — **Met. 3**. — P. 82–86.
- [187] Witusiewicz V. T., Scheretzki A. A., Biletskij A. K., Shumikhin V. S. Enthalpies of formation of melts of the Fe–Si–B system (in Russian) // *Rasplavy.* — 1989. — **4**. — P. 102–105.
- [188] Witusiewicz V. T., Scheretzki A. A., Shumikhin V. S. Enthalpies of formation of melts in system ironboroncarbon (in Russian) // *Rasplavy.* — 1990. — **1**. — P. 82–85.

- [189] Witusiewicz V. T. Thermodynamic of Formation of Binary and Ternary Liquid Alloys of 3d-Transition Metals with Metalloids (In Ukrainian) // *D. Sci. thesis.* — Kiev: 1995. — P. 52–54.
- [190] Witusiewicz V. T., Bondar A. A., Hecht U., Velikanova T. Ya. Phase equilibria in binary and ternary systems with chemical and magnetic ordering // *J. Phase Equilibria and Diffusion.* — 2011. — **32.** — P. 329–349.
- [191] Lukas H. L., Henlg E.-T., Petzow G. 50 years reaction scheme after Erich Scheil // *Z. Metallkde.* — 1986. — **77**, No. 6. — P. 360–367.
- [192] Chart T. G. Commission des Communautés Européennes, CECA, 1981. Research Project No. 7210, CA/3/303.
- [193] Voroshnin L. G., Lyakhovich L. S., Panich G. G., Protasevish G. F. Structure of alloys of the system Fe–B // *Met. Sci. Heat Treat.* — 1970. — **9.** — P. 732–735.
- [194] Sidorenko F. A., Serebrennikov N. N., Budozhanov V. D., Putintsev Y. V., Trushevskii S. N., Korabanova V. D., Gel'd P. V. Thermophysical properties of iron and cobalt monoborides // *High Temp.* — 1977. — **15.** — P. 36–39.
- [195] Zaitsev A. I., Zaitseva N. E., Kodentsov A. Thermodynamic properties and phase quilibria in the iron-boron system. Transition of Fe-B melt into the amorphous sate // *J. Mater. Chem.* — 2003. — **13.** — P. 943–950.
- [196] Cameron T. B., Morral J. E. The solubility of boron in iron // *Metall. Trans. A.* — 1986. — **17A.** — P. 1481–1483.
- [197] Arajs S., Colvin R. V. Ferromagnetic-paramagnetic transition in iron // *J. Appl. Phys.* — 1964. — **35.** — P. 2424–2426.
- [198] Velasco S., Román F. L. Determining the Curie temperature of iron and nickel // *Phys. Trach.* — 2007. — **45.** — P. 387–389.
- [199] Jeffries J. B., Hershkowitz N. Temperature dependence of the hyperfine interactions in FeB // *Phys. Lett.* — 1969. — **30A.** — P. 187–188.

- [200] Lundquist N., Myers H. P., Westin R. The paramagnetic properties of the monoborides of V, Cr, Mn, Fe, Co and Ni // *Phil. Mag.* — 1962. — **79**. — P. 1187–1195.
- [201] DeYoung D. B., Barnes R. G. A Mössbauer effect study of  $^{57}\text{Fe}$  in transition metal monoborides // *J. Chem. Phys.* — 1975. — **62**. — P. 1726–1738.
- [202] Barinov V. A., Dorofeev G. A., Ovechkin L. V., Elsukov E. P., Ermakov A. E., Structure and magnetic properties of the  $\alpha$ -FeB phase obtained by mechanical working // *Phys. Status Solidi A.* — 1991. — **123**. — P. 527–534.
- [203] Palumbo M., Cacciamani G., Bosco E., Baricco M. Driving forces for crystal nucleation in Fe–B liquid and amorphous alloys // *Intermetallics.* — 2003. — **11**. — P. 1293–1299.
- [204] Fries M. Phase Transitions of Borides and Phosphides for Use in Magnetic Energy Conversion, Ph.D. Thesis, Technical University Darmstadt. — 2017. — pp. 37–41.
- [205] Menushenkov V., Savchenko E., Sviridova T., Savchenko A. The effect of heat treatment on the crystal structure and magnetic properties of melt spun  $\text{Fe}_3\text{B}$  based alloys: Conference Proceedings of 21-st International Conference on Metallurgy and Materials METAL–2012, 2012. Brno, Czech Republic, EU.
- [206] Fruchart D., Chaudouet P., Fruchart R., Rouault A., Senateur J. P. Etudes structurales de composés de type cémentite: effet de l'hydrogène sur  $\text{Fe}_3\text{C}$  suivi par diffraction neutronique. Spectrométrie Mössbauer sur  $\text{FeCo}_2\text{B}$  et  $\text{Co}_3\text{B}$  dopés au Fe // *J. Solid State Chem.* — 1984. — **54**. — P. 246–252.
- [207] Zhou G. J., Luo Y., Zhou Y. Thermodynamic reassessment of the Nd–Fe–B ternary system // *J. Electron. Mater.* — 2016. — **45**. — P. 418–425.
- [208] Witusiewicz V. T., Bondar A. A., Hecht U., Theofilatos A., Tsyganenko N. I., Utkin S. V., Tikhonova I. B. Experimental study and thermodynamic re-

modelling of the constituent binaries and ternary B–Fe–Ti system // *J. Alloys Compd.* — 2019. — Vol. **800**. — P. 419–449.

- [209] Menushenkov V. P., Savchenko E. S., Sviridova T. A., Savchenko A. G. Investigation of the structure and magnetic properties of metastable phases in Fe–B alloys melt spun // *Inorg. Mater. Appl. Res.* — 2016. — **7(1)**. — P. 40–44. (transl. from *Materialovedenie* — 2015. — (7) — C. 9–12.
- [210] Pal S. K., Diop L. V. B., Skokov K. P., Gutfleisch O. Magnetic properties of Mo-stabilized bulk Fe<sub>3</sub>B magnet // *Scripta Mater.* — 2017. — **130**. — P. 234-237.
- [211] Andersson J.-O., Helander T., Hoglund L., Shi P. F., Sundman B. ThermoCalc and DICTRA, computational tools for materials science // *Calphad.* — 2002. — **26**, No. 2. — P. 273–312.
- [212] Boettinger W. J., Kattner U. R., Moon K.-W., Perepezko J. H. DTA and heat-flux DSC measurements of alloy melting and freezing. NIST recommended practice guide // *Special publication 960–15*. — 2006. — NIST.
- [213] Wang B., Liu Y., Ye J.-W., Wang J. Electronic, magnetic and elastic properties of Mo<sub>2</sub>FeB<sub>2</sub>: First-principles calculations // *Comp. Mater. Sci.* — 2013. — **70**. — P. 133–139.
- [214] He T. W., Jiang Y. H., Zhou R., Feng J. The electronic structure, mechanical and thermodynamic properties of Mo<sub>2</sub>XB<sub>2</sub> and MoX<sub>2</sub>B<sub>4</sub> (X = Fe, Co, Ni) ternary borides // *J. Appl. Phys.* — 2015. — v. **118**, No. 7. — 075902 — P. 1-13.
- [215] Lin Y. H., Tong C. C., Pan Y., Liu W. Y., Singh A. Elastic properties and electronic structure of Mo<sub>2</sub>FeB<sub>2</sub> alloyed with Cr, Ni and Mn by first-principles calculations // *Mod. Phys. Lett. B* **31**. — 2017. — **12**. — 1750138.
- [216] Shi Zh., Yin H., Xu Zh., Zhang T., Yang G., Zheng Q., Rao R. S., Yang J., Gao F., Wu M., Qu X. Microscopic theory of hardness and optimized hardness



model of MX<sub>1</sub>B and M<sub>2</sub>X<sub>2</sub>B<sub>2</sub> (M = W, Mo; X<sub>1</sub> = Fe, Co, X<sub>2</sub> = Fe, Co, Ni) transition-metal ternary borides by the first-principles calculations and experimental verification. *Intermetallics*. 2019. Vol. 114. P. 106573.

- [217] Кублій В. З., Уткін С. В., Лисенко С. І., Бондар А. А. Структура та фазові перетворення в литих сплавах системи В–Fe–Mo, багатих на залізо // *Современные проблемы физического материаловедения*, Ін-т проблем матеріалознавства ім. І. Н. Францевича. — 2008. — Вып. 17. — С. 1–13.
- [218] Utkin S. V., Bondar A. A., Kublii V. Z., Kapitanchuk L. M., Tikhonova I. B., Solidus surface of the Mo–Fe–B system // *Powder Met. Metal. Ceram.* — 2020. — Vol. 59, No. ½. — P. 89–105.
- [219] Witusiewicz V. T., Bondar A. A., Hecht U., Stryzhyboroda O., Utkin S. V., Kublii V. Z. Thermodynamic re-modelling of the ternary B–Fe–Mo system based on novel experimental data // *J. Alloys Compd.* — 2021. — Vol. 854. — P. 157–173.
- [220] Уткін С. В., Кублій В. З., Петюх В. М., Лисенко С. І., Бондар А. А., Великанова Т. Я. Структура та властивості литих сплавів системи Fe–Mo–B, багатих на залізо // *Материалы международной научно-технической конференции «Перспективные технологии, материалы и оборудование в литейном производстве», 9–12 сентября 2008 г., г. Краматорск, Украина.* — С. 141–142.

## ДОДАТКИ

### ДОДАТОК А

#### ПЕРЕЛІК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

*Статті у фахових виданнях, які розкривають основний зміст дисертації:*

1. Kublii V. Z., Bondar A. A., **Utkin S. V.**, Petyukh V. M., Lysenko S. I., Velikanova T. Ya. Phase equilibria in the nickel corner of the Mo–Ni–B system at temperatures close to melting // *Powder Metall. Met. Ceram.* — 2008. — Vol. **47**, No. ¾. — P. 211–222 (*особистий внесок: участь у виплавці сплавів, приготування шліфів і зразків, обробка даних ДТА, участь в обробці даних СЕМ/ЛРСА, обговоренні і написанні статті*). — **Q3**.

2. Кублій В. З., **Уткін С. В.**, Слепцов С. В., Дума Л. А., Бондар А. А. Структура литих і відпалених сплавів системи Мо–Ni–В з вмістом бору 41 % (ат.) // *Современные проблемы физического материаловедения*, Ин-т проблем материаловедения им. И. Н. Францевича. — 2012. — Вып. 21. — С. 43–50 (*особистий внесок: ідея дослідження, виплавка сплавів, приготування шліфів і зразків, участь в одержанні експериментальних даних*).

3. Кублій В. З., **Уткін С. В.**, Слепцов С. В., Довбенко О. І., Бондар А. А. Фазові рівноваги в області багатих на молібден сплавів системи Мо–Ni–В при температурах плавлення-кристалізації // *Современные проблемы физического материаловедения*, Ин-т проблем материаловедения им. И. Н. Францевича. — 2013. — Вып. 23. — С. 10–22 (*особистий внесок: ідея дослідження, виплавка сплавів, приготування шліфів і зразків*).

4. Witusiewicz V. T., Bondar A. A., Hecht U., Theofilatos A., Tsyganenko N. I., **Utkin S. V.**, Tikhonova I. B. Experimental study and thermodynamic re-modelling of the constituent binaries and ternary B–Fe–Ti system // *J. Alloys Compd.* — 2019. — Vol. **800**. — P. 419–449 (*особистий внесок: виплавка сплавів, приготування шліфів і зразків системи Fe–B, дослідження їх методом ДТА, обробка даних РФА, участь у дослідженні і обробка даних СЕМ/ЛРСА, участь у обговоренні результатів*). — **Q1**.

5. Кублій В. З., Уткін С. В., Бондар А. А. Властивості фаз у багатих на молібден сплавах системи Мо-Ni-B та сплавах із вмістом бору 40–43 % (ат.) // *Адгезия расплавов и пайка материалов*, Ин-т проблем материаловедения им. И. Н. Францевича. — 2019. — Вып. 21. — С. 62–75 (особистий внесок: виплавка сплавів, приготування шліфів, участь в обробці експериментальних даних, участь у написанні статті).

6. Utkin S. V., Kublii V. Z., Sleptsov S. V., Bondar A. A., Levchenko P. P., Osokin G. A., Velikanova T. Ya. Solidus surface of the Mo–Ni–B System // *Journal of Superhard Materials*. — 2019. — Vol. 41, No. 5. — P. 287–301 (особистий внесок: ідея дослідження і планування експерименту, виплавка сплавів, приготування шліфів і зразків, участь у дослідженнях методом ДТА, обробка даних РФА, СЕМ/ЛРСА і пірометрії, написання статті). — Q2.

7. Utkin S. V., Bondar A. A., Kublii V. Z., Kapitanchuk L. M., Tikhonova I. B., Solidus surface of the Mo–Fe–B system // *Powder Met. Metal. Ceram.* — 2020. — Vol. 59, No. ½. — P. 89–105 (особистий внесок: планування експерименту, виплавка сплавів, приготування шліфів і зразків, дослідження методом ДТА, обробка даних РФА і пірометрії, участь у дослідженні і обробка даних СЕМ/ЛРСА, написання статті). — Q3.

8. Witusiewicz V. T., Bondar A. A., Hecht U., Stryzhyboroda O., Utkin S. V., Kublii V. Z. Thermodynamic re-modelling of the ternary B–Fe–Mo system based on novel experimental data // *J. Alloys Compd.* — 2021. — Vol. 854. — P. 157–173. (особистий внесок: ідея дослідження, приготування шліфів і зразків, дослідження методом ДТА, обробка даних РФА, участь в інтерпретації даних СЕМ/ЛРСА і EBSD, участь у співставленні розрахункових і експериментальних даних, участь у підготовці статті). — Q1.

*Наукові статті, які додатково розкривають результати дисертації:*

9. Кублій В. З., Бондар А. А., **Уткін С. В.**, Петюх В. М., Лисенко С. І., Мініцький А. В., Яковенко Р. В., Маслюк В. А., Великанова Т. Я. Структура та властивості сплавів на основі комплексного бориду  $(Mo, Ni, Cr)_3B_2$  // *Современные проблемы физического материаловедения*, Ин-т проблем материаловедения им. И. Н. Францевича. — 2006. — Вып. 15. — С. 84–92 (*особистий внесок: виготовлення зразків, обробка експериментальних даних, участь у написанні статті*).

10. Кублій В. З., **Уткін С. В.**, Лисенко С. І., Бондар А. А. Структура та фазові перетворення в литих сплавах системи В–Fe–Mo, багатих на залізо // *Современные проблемы физического материаловедения*, Ин-т проблем материаловедения им. И. Н. Францевича. — 2008. — Вып. 17. — С. 1–13 (*особистий внесок: участь у виплавці сплавів, приготування шліфів і зразків, дослідження методом ДТА, участь у дослідженні і обробка даних SEM/ЛРСА, участь у написанні статті*).

11. Кублій В. З., **Уткін С. В.**, Бондар А. А., Ремез М. В. Властивості фаз та сплавів системи Mo–Ni–В в області Ni–MoNi–Mo<sub>2</sub>NiB<sub>2</sub>–Ni<sub>2</sub>B // *Фізико-хімічна механіка матеріалів*. — 2020. — Т. 56, № 6. — С. 125–131 (*особистий внесок: виплавка сплавів, приготування зразків, участь у обговоренні і написанні статті*). — **Q2**.

*Тези доповідей:*

12. Кублій В. З., Бондар А. А., **Уткін С. В.**, Петюх В. М., Лисенко С. І., Великанова Т. Я. Фазові рівноваги в нікелевому куті системи Mo–Ni–В при температурах солідуса // Тез. докл. 4-й международной конференции «Материалы и покрытия в экстремальных условиях: исследования, применение, экологически чистые технологии производства и утилизации изделий», 18–22 вересня 2006 р., с. м. т. Жуковка, Велика Ялта, АР Крим, Україна. — С. 117. (*участь у приготуванні зразків і обробці даних*), (*стендова доповідь*).

13. **Уткін С. В.**, Лисенко С. І., Петюх В. М., Кублій В. З. Структура та мікротвердість сплавів Мо–Ni–В в області Мо–60Мо40В–60Ni40В–Ni // Матеріали IV Всеукраїнської науково-технічної конференції молодих учених та спеціалістів «Зварювання та суміжні технології», 23–25 травня 2007 р., с.м.т. Ворзель, Україна. — С.193. *(приготування шліфів, участь в обробці даних, написання тез), (усна доповідь).*

14. **Уткин С. В.**, Кублій В. З., Петюх В. М., Лысенко С. И., Бондар А. А., Великанова Т. Я. Поверхность ликвидуса системы Мо–Ni–В в области до 40 ат. % бора // Тез. докл. международной конференции «HighMatTech», 15–19 октября 2007 г., г. Киев, Украина. — С.134. *(участь у приготуванні зразків і обробці даних) (стендова доповідь).*

15. **Уткін С. В.**, Кублій В. З., Петюх В. М., Лисенко С. І., Бондар А. А., Великанова Т. Я. Структура та властивості литих сплавів системи Fe–Mo–В, багатих на залізо // Матеріали международной научно-технической конференции «Перспективные технологии, материалы и оборудование в литейном производстве», 9–12 сентября 2008 г., г. Краматорск, Украина. — С.141–142. *(участь у приготуванні зразків і обробці даних, дослідження методом ДТА, написання тез) (усна доповідь).*

16. **Уткін С. В.**, Кублій В. З., Лисенко С. І. Фазові рівноваги в системах Fe–Mo–В та Ni–Mo–В при температурах, близьких до солідуса // Матеріали II международной научно-технической конференции «Перспективные технологии, материалы и оборудование в литейном производстве», 7–11 сентября 2009 г., г. Краматорск, Украина. — С.199–200. *(участь у приготуванні зразків і обробці даних, написання тез) (стендова доповідь).*

17. Kublii V., **Utkin S.**, Bondar A., Lysenko S., Velikanova T. Phases equilibria in the Mo-corner of the Mo-Ni-B system at subsolidus temperatures // Proceedings of the 3<sup>rd</sup> international conference "HighMatTech", 3–7 October, 2011, Kiev, Ukraine. — P. 182 *(участь у приготуванні зразків і обробці даних) (стендова доповідь).*

18. Кублій В. З., **Уткін С. В.**, Слепцов С. В., Бондар А. А., Великанова Т. Я. Борид  $\text{Mo}_2\text{NiB}_2$ : спосіб кристалізації та властивості // Труды III-ей международной самсоновской конференции «Материаловедение тугоплавких соединений», 23–25 мая 2012 г., Киев, Украина. — С. 107 (*участь у приготуванні зразків і обробці даних*), (стендова доповідь).

19. Кублій В. З., **Уткін С. В.**, Слепцов С. В., Бондар А. А., Великанова Т. Я. Поверхня солідуса системи  $\text{Mo-Ni-B}$  в області  $\text{Mo-Mo}_2\text{B-Ni}_2\text{B-Ni}$  // Тез. докл. 7-й Международной конференции «Материалы и покрытия в экстремальных условиях: исследования, применение, экологически чистые технологии производства и утилизации изделий», 24–28 сентября 2012 г., п. г. т. Кацивели, АР Крым, Украина. — С. 95. (*участь у приготуванні зразків і обробці даних*) (стендова доповідь).

20. Кублій В. З., **Уткін С. В.**, Слепцов С. В., Бондар А. А., Великанова Т. Я. Структура и свойства сплавов системи  $\text{Mo-Ni-B}$ , содержащих 40 ат. % В // Тезисы докладов конференции ПМ 2012 «Порошковая металлургия: её сегодня и завтра», посвященной 60-летию Института проблем материаловедения им. И. Н. Францевича НАН Украины, 27–30 ноября 2012 г., Киев, Украина.— С. 80. (*участь у приготуванні зразків і обробці даних*) (стендова доповідь).

21. Kublii V. Z., **Utkin S. V.**, Bondar A. A., Sleptsov S. V., and Velikanova T. Ya. Phase equilibria in the  $\text{Mo-Ni-B}$  system at melting-crystallization temperatures // Collected Abstracts of «XII International Conference on Crystal Chemistry of Intermetallic Compounds», September 22–26, 2013, Lviv, Ukraine. — P. 60. (*участь у приготуванні зразків і обробці даних*) (стендова доповідь).

22. Кублій В. З., **Уткін С. В.**, Слепцов С. В., Бондар А. А., Великанова Т. Я. Проекція поверхні ліквідуса системи  $\text{Mo-Ni-B}$  в області до 50% (ат.) бору // Материалы IV международной научно-технической конференции «Перспективные технологии, материалы и оборудование в литейном производстве», 30 сентября–4 октября 2013 г., г. Краматорск

Донецкой обл., Украина — С.130–131. *(участь у приготуванні зразків і обробці даних) (стендова доповідь).*

23. **Уткин С. В.**, Кублій В. З., Слепцов С. В., Бондар А. А., Довбенко А. И., Великанова Т. Я. Способ образования тройных соединений  $\text{Mo}_2\text{NiB}_2$  и  $\text{Mo}_3\text{NiB}_3$  в системе Mo–Ni–B // Материалы V международной научно-технической конференции «Перспективные технологии, материалы и оборудование в литейном производстве», 21–25 сентября 2015 р., г. Краматорск Донецкой обл., Украина. — С. 157–158 *(участь у приготуванні зразків і обробці даних, написання тез), (стендова доповідь).*

24. **Уткін С. В.**, Кублій В.З., Слепцов С. В., Бондар А. А., Довбенко О. І., Тіхонова І. Б., Великанова Т. Я. Спільна розчинність бору і нікелю в молібдені // Матеріали VI Міжнародної науково-технічної конференції «Перспективні технології, матеріали та обладнання у ливарному виробництві», 25–28 вересня 2017 р. — м. Краматорськ, Донецької обл., Україна. — С.128–129 *(участь у приготуванні зразків і обробці даних, написання тез), (усна доповідь).*

## ДОДАТОК Б

Таблиця Б.1 — Результати рентгенівського фазового аналізу сплавів системи Мо–Ni–В.

Сплав		Термообробка	Фазовий склад, % (мас.)		Періоди ґратки			Випромінювання, крок зйомки; R-фактори та примітки
№	склад				a	b	c	
1	2	3	4	5	6	7	8	9
1	Mo <sub>41</sub> Ni <sub>50</sub> B <sub>9</sub>	1180 °С, 11 год	MoNi	71	908,9	910,4	882,0	CuK <sub>α</sub> 0,05°; R <sub>p</sub> = 5,79; R <sub>wp</sub> = 9,07; R <sub>exp</sub> = 23,41
			Mo <sub>2</sub> NiB <sub>2</sub>	29	706,5	455,5	318,0	
2	Mo <sub>35</sub> Ni <sub>56</sub> B <sub>9</sub>	литий	Ni	71	362,4	—	—	CuK <sub>α</sub> 0,05°; R <sub>p</sub> = 6,69; R <sub>wp</sub> = 9,45; R <sub>exp</sub> = 5,44
			MoNi	27	909,9	911,7	880,2	
			Mo	2	311,4	—	—	
		1180 °С, 11 год	Mo <sub>2</sub> NiB <sub>2</sub>	57	705,5	456,1	317,8	CuK <sub>α</sub> 0,05°; R <sub>p</sub> = 11,07; R <sub>wp</sub> = 19,66; R <sub>exp</sub> = 2,15
MoNi	43		909,9	908,4	884,3			
3	Mo <sub>32</sub> Ni <sub>59</sub> B <sub>9</sub>	литий	Ni	85	363,4	—	—	CuK <sub>α</sub> 0,05°; R <sub>p</sub> = 3,57; R <sub>wp</sub> = 5,40; R <sub>exp</sub> = 2,09
			MoNi	11	913,9	910,3	880,8	
			Mo <sub>2</sub> NiB <sub>2</sub>	4	711,3	456,0	317,6	
		1180 °С, 11 год	Ni	80	362,4	—	—	CuK <sub>α</sub> 0,05°; R <sub>p</sub> = 3,87; R <sub>wp</sub> = 5,22; R <sub>exp</sub> = 2,13
			MoNi	14	910,6	909,9	882,8	
			Mo <sub>2</sub> NiB	6	705,2	455,5	317,1	
4	Mo <sub>28</sub> Ni <sub>63</sub> B <sub>9</sub>	литий	Ni	91	363,7	—	—	CuK <sub>α</sub> 0,05°; R <sub>p</sub> = 6,30; R <sub>wp</sub> = 9,33; R <sub>exp</sub> = 5,47
			Mo <sub>2</sub> NiB <sub>2</sub>	9	709,7	456,3	317,4	
		1180 °С, 11 год	Ni	79	363,4	—	—	CuK <sub>α</sub> 0,05°; R <sub>p</sub> = 2,97; R <sub>wp</sub> = 4,30; R <sub>exp</sub> = 2,76
			Mo <sub>2</sub> NiB <sub>2</sub>	21	709,7	456,7	318,3	



Таблиця Б.1 (продовження) — Результати рентгенівського фазового аналізу сплавів системи Мо–Ni–В.

1	2	3	4	5	6	7	8	9			
5	Mo <sub>25</sub> Ni <sub>66</sub> B <sub>9</sub>	литий	Ni	97	362,4	—	—	CuK <sub>α</sub> 0,05°; R <sub>p</sub> = 8,79; R <sub>wp</sub> = 13,89; R <sub>exp</sub> = 5,59			
			Mo <sub>2</sub> NiB <sub>2</sub>	3	706,8	455,6	317,2				
		1180 °C, 11 год	Ni	98	361,4	—	—		CuK <sub>α</sub> 0,05°; R <sub>p</sub> = 7,64; R <sub>wp</sub> = 12,72; R <sub>exp</sub> = 2,11		
			Mo <sub>2</sub> NiB <sub>2</sub>	2	708,7	455,6	328,8				
6	Mo <sub>22</sub> Ni <sub>69</sub> B <sub>9</sub>	литий	Ni	92	360,4	—	—	CuK <sub>α</sub> 0,05°; R <sub>p</sub> = 8,93; R <sub>wp</sub> = 13,69; R <sub>exp</sub> = 5,63			
			Mo <sub>2</sub> NiB <sub>2</sub>	8	708,7	456,4	319,9				
		1180 °C, 11 год	Ni	82	360,0	—	—		CuK <sub>α</sub> 0,05°; R <sub>p</sub> = 8,02; R <sub>wp</sub> = 14,99; R <sub>exp</sub> = 2,18		
			Mo <sub>2</sub> NiB <sub>2</sub>	18	713,0	452,3	319,0				
7	Mo <sub>9</sub> Ni <sub>82</sub> B <sub>9</sub>	литий	Ni	93	357,5	—	—	CuK <sub>α</sub> 0,05°; R <sub>p</sub> = 6,02; R <sub>wp</sub> = 10,16; R <sub>exp</sub> = 2,57; є неописані піки			
			Mo <sub>2</sub> NiB <sub>2</sub>	5	714,3	452,0	319,6				
			Ni <sub>2</sub> B	2	502,2	—	415,8				
		1030 °C, 11 год	Ni	81	354,8	—	—		CuK <sub>α</sub> 0,05°; R <sub>p</sub> = 8,10; R <sub>wp</sub> = 17,21; R <sub>exp</sub> = 2,04		
			Mo <sub>2</sub> NiB <sub>2</sub>	11	710,2	450,0	316,3				
			Ni <sub>2</sub> B	8	495,7	—	424,2				
09b	Mo <sub>41</sub> Ni <sub>50</sub> B <sub>9</sub>	литий	Ni	74	362,4	—	—	CuK <sub>α</sub> 0,05°; R <sub>p</sub> = 4,44; R <sub>wp</sub> = 6,34; R <sub>exp</sub> = 2,51			
			Mo <sub>2</sub> NiB <sub>2</sub>	8	707,8	455,5	317,2				
			MoNi	18	907,6	915,8	880,9				
		1030 °C, 11 год	Ni <sub>2</sub> B	79	520,0	660,0	438,4		CuK <sub>α</sub> 0,05°; R <sub>p</sub> = 4,38; R <sub>wp</sub> = 6,36; R <sub>exp</sub> = 2,73		
			Mo <sub>2</sub> NiB <sub>2</sub>	21	707,3	454,1	316,4				
			Ni	64	359,5	—	—			CuK <sub>α</sub> 0,05°; R <sub>p</sub> = 3,13; R <sub>wp</sub> = 4,43; R <sub>exp</sub> = 2,41	
10	Mo <sub>33</sub> Ni <sub>40</sub> B <sub>27</sub>	литий	Mo <sub>2</sub> NiB <sub>2</sub>	36	708,6	455,8	318,5				
			1180 °C, 11 год	Ni	37	358,0	—	—			CuK <sub>α</sub> 0,05°; R <sub>p</sub> = 3,95; R <sub>wp</sub> = 6,05; R <sub>exp</sub> = 1,91
				Mo <sub>2</sub> NiB <sub>2</sub>	63	701,6	455,6	320,0			

Таблиця Б.1 (продовження) — Результати рентгенівського фазового аналізу сплавів системи Мо–Ni–В.

1	2	3	4	5	6	7	8	9	
11	Mo <sub>53</sub> Ni <sub>38</sub> B <sub>9</sub>	литий, повтор	Mo	30	313,8(1)	—	—	$R_p = 4,48; R_{wp} = 5,74; R_{exp} = 3,20$	
			MoNi	70	915(1)	919(1)	883(1)		
		1180 °C, 5 год	Mo	17	314,8(1)	—	—		$R_p = 6,04; R_{wp} = 7,78; R_{exp} = 3,30$
			MoNi	83	913(1)	917(1)	888(1)		
12	Mo <sub>69</sub> Ni <sub>11</sub> B <sub>20</sub>	литий	Mo	31	314,2(2)	—	—	$R_p = 4,12; R_{wp} = 5,66; R_{exp} = 3,11$	
			Mo <sub>2</sub> B	44	555,1(6)	—	473,7(5)		
			MoNi	12	914(1)	912(1)	881(1)		
			Mo <sub>2</sub> NiB <sub>2</sub>	13	708(1)	457,3(8)	317,5(6)		
		1230 °C, 5 год	Mo	63	314,8(2)	—	—	$R_p = 7,65; R_{wp} = 11,08; R_{exp} = 3,50$	
			Mo <sub>2</sub> B	9	556,1(7)	—	472,2(6)		
			MoNi	19	916(2)	916(2)	886(1)		
			Mo <sub>2</sub> NiB <sub>2</sub>	9	709(1)	456,8(7)	318,3(5)		
13	Mo <sub>56</sub> Ni <sub>27</sub> B <sub>17</sub>	литий	Mo	9	313,8(2)	—	—	$R_p = 4,56; R_{wp} = 5,97; R_{exp} = 3,17$	
			Mo <sub>2</sub> B	45	554,8(6)	—	473,3(5)		
			MoNi	21	910(2)	910(2)	882(1)		
			Mo <sub>2</sub> NiB <sub>2</sub>	24	706,4(8)	454,5(6)	317,8(6)		
		1180 °C, 5 год	Mo	30	314,9(2)	—	—	$R_p = 4,44; R_{wp} = 6,52; R_{exp} = 3,49$	
			MoNi	33	915(1)	914(1)	887(1)		
Mo <sub>2</sub> NiB <sub>2</sub>	37	709,5(7)	456,5(5)	318,7(3)					
14	Mo <sub>3</sub> Ni <sub>68</sub> B <sub>29</sub>	литий	Ni <sub>2</sub> B	63	499,0	—	424,7		$R_p = 3,58; R_{wp} = 5,73; R_{exp} = 2,40$
			Ni <sub>3</sub> B	30	522,7	661,8	439,0		
			Mo <sub>2</sub> NiB <sub>2</sub>	7	709,1	455,6	317,5		
		1030 °C, 5 год	Ni <sub>2</sub> B	84	501,4(7)	—	421,2(6)	$R_p = 4,33; R_{wp} = 6,15; R_{exp} = 3,06$	
			Ni <sub>3</sub> B	11	523(1)	666(1)	440(1)		
			Mo <sub>2</sub> NiB <sub>2</sub>	5	706,5(7)	457,0(5)	319,5(4)		

Таблиця Б.1 (продовження) — Результати рентгенівського фазового аналізу сплавів системи Мо–Ni–В.

1	2	3	4	5	6	7	8	9
15	Mo <sub>31</sub> Ni <sub>59</sub> B <sub>10</sub>	литий	Ni	90	362,4	—	—	$R_p = 3,75$ ; $R_{wp} = 4,86$ ; $R_{exp} = 3,28$ ; MoNi майже забитий
			MoNi	10	905,3	918,3	875,2	
		1180 °C, 5 год	Ni	87	362,4	—	—	$R_p = 3,84$ ; $R_{wp} = 5,74$ ; $R_{exp} = 3,24$
			MoNi	13	909,4	908,7	882,2	
16	Mo <sub>9</sub> Ni <sub>72</sub> B <sub>19</sub>	литий	Ni	71	356,1(1)	—	—	$R_p = 3,12$ ; $R_{wp} = 4,01$ ; $R_{exp} = 2,74$
			Ni <sub>3</sub> B	25	522,5(4)	661,0(5)	439,0(4)	
			Mo <sub>2</sub> NiB <sub>2</sub>	4	707,6(6)	455,3(4)	318,2(3)	
		1030 °C, 5 год	Ni	79	355,3(3)	—	—	$R_p = 6,83$ ; $R_{wp} = 11,93$ ; $R_{exp} = 2,77$ ; Ni <sub>3</sub> B — з текстурою?
			Mo <sub>2</sub> NiB <sub>2</sub>	8	707,4(7)	455,5(5)	318,0(4)	
			Ni <sub>3</sub> B	13	522,1(7)	662,2(7)	440,0(6)	
17	Mo <sub>43</sub> Ni <sub>30</sub> B <sub>27</sub>	литий	MoNi	37	907(1)	911(1)	882(1)	$R_p = 4,21$ ; $R_{wp} = 5,68$ ; $R_{exp} = 3,05$ ; 2 неописані піки
			Mo <sub>2</sub> NiB <sub>2</sub>	63	707,4(5)	455,3(4)	317,6(3)	
		1180 °C, 5 год	MoNi	27	910(1)	911(1)	883(1)	$R_p = 5,56$ ; $R_{wp} = 7,71$ ; $R_{exp} = 3,94$ ; є неописані піки
			Mo <sub>2</sub> NiB <sub>2</sub>	73	708,2(5)	455,8(5)	318,4(3)	
18	Mo <sub>44</sub> Ni <sub>35</sub> B <sub>21</sub>	1180 °C, 5 год	MoNi	60	911(2)	913(2)	884(2)	$R_p = 8,22$ ; $R_{wp} = 11,63$ ; $R_{exp} = 4,60$
			Mo <sub>2</sub> NiB <sub>2</sub>	40	706,8(8)	455,4(5)	317,5(4)	
			ще фаза ???					
19	Mo <sub>45</sub> Ni <sub>39,5</sub> B <sub>15,5</sub>	1180 °C, 5 год	MoNi	79	911(2)	913(2)	883(2)	$R_p = 4,12$ ; $R_{wp} = 5,62$ ; $R_{exp} = 3,27$
			Mo <sub>2</sub> NiB <sub>2</sub>	21	706,0(7)	455,6(5)	317,8(3)	

Таблиця Б.1 (продовження) — Результати рентгенівського фазового аналізу сплавів системи Мо–Ni–В.

1	2	3	4	5	6	7	8	9
25	Mo <sub>52</sub> Ni <sub>8</sub> B <sub>40</sub>	литий	α-MoB	48	310,6(4)	—	1698(2)	CuK <sub>α</sub> 0,05°; R <sub>p</sub> = 4,03; R <sub>wp</sub> = 5,15; R <sub>exp</sub> = 3,11
			Mo <sub>2</sub> NiB <sub>2</sub>	19	709,6(8)	456,5(5)	318,4(4)	
			Mo <sub>2</sub> B	33	555,0(5)	—	474,0(5)	
		1900 °C, 5 год	α-MoB	45	310,6(3)	—	1698(2)	CuK <sub>α</sub> 0,05°; R <sub>p</sub> = 5,77; R <sub>wp</sub> = 7,79; R <sub>exp</sub> = 3,59
			Mo <sub>2</sub> NiB <sub>2</sub>	21	709,2(7)	457,5(5)	318,0(3)	
			Mo <sub>2</sub> B	34	555,0(5)	—	473,6(5)	
26	Mo <sub>52</sub> Ni <sub>8</sub> B <sub>40</sub>	литий	α-MoB	29	311,1(4)	—	1691(2)	R <sub>p</sub> = 4,95; R <sub>wp</sub> = 6,52; R <sub>exp</sub> = 3,42; є неописані піки
			Mo <sub>2</sub> NiB <sub>2</sub>	47	707,7(7)	455,7(4)	318,0(3)	
			Mo <sub>3</sub> NiB <sub>3</sub>	24	317,8(5)	841(1)	1073(2)	
		по Пірані 1740 °C, 1 год	Mo <sub>3</sub> NiB <sub>3</sub>	57	318,1	841,9	1073,8	R <sub>p</sub> = 10,08; R <sub>wp</sub> = 14,49; R <sub>exp</sub> = 3,11
			Mo <sub>2</sub> NiB <sub>2</sub>	19	713,5	453,1	318,0	
			Ni <sub>2</sub> B	14	506,6	—	419,4	
			α-MoB	10	310,9	—	1695,1	
27	Mo <sub>28</sub> Ni <sub>32</sub> B <sub>40</sub>	литий	α-MoB	19	310,8(4)	—	1693(2)	R <sub>p</sub> = 6,58; R <sub>wp</sub> = 9,59; R <sub>exp</sub> = 2,99; є неописані піки?
			β-MoB	25	313,5(4)	862,0(8)	303,6(4)	
			Ni <sub>2</sub> B	23	498,2(5)	—	424,2(4)	
			Mo <sub>3</sub> NiB <sub>3</sub>	33	317,2(4)	842,0(8)	1071,0(1,5)	
		1720 °C, 5 год	Mo <sub>3</sub> NiB <sub>3</sub>	44	318,1(2)	841,4(8)	1074,4(1,5)	R <sub>p</sub> = 6,74; R <sub>wp</sub> = 10,28; R <sub>exp</sub> = 3,45; є неописані та зайві піки
			α-MoB	24	311,7(3)	—	1693(2)	
			Ni <sub>2</sub> B	21	500,1(3)	—	423,8(4)	
			Mo <sub>2</sub> NiB <sub>2</sub>	11	713,6(1,5)	452,5(5)	318,6(5)	
			Mo <sub>2</sub> NiB <sub>2</sub>	8	711,9	452,3	318,0	

Таблиця Б.1 (продовження) — Результати рентгенівського фазового аналізу сплавів системи Мо–Ni–В.

1	2	3	4	5	6	7	8	9
28	Mo <sub>6</sub> Ni <sub>54</sub> B <sub>40</sub>	литий	Ni <sub>4</sub> B <sub>3</sub> -o	72 / Σ	1196,0(7)	298,0(1)	657,5(3)	<i>R<sub>p</sub></i> = 5,79; <i>R<sub>wp</sub></i> = 8,26; <i>R<sub>exp</sub></i> = 2,77; Mo <sub>2</sub> NiB <sub>2</sub> під сумнівом α-MoB предпочтительнее, чем Ni є неописані лінії Σ = 72+12+14+2+ x
			Ni <sub>2</sub> B	12 / Σ	499,2(2)	—	425,0(1)	
			Mo <sub>2</sub> NiB <sub>2</sub>	14 / Σ	722,0(3)	458,0(3)	323,0(2)	
			α-MoB	2 / Σ	311,0(3)	—	1695(1)	
			Mo <sub>3</sub> Ni <sub>10</sub> B <sub>11</sub>	x / Σ				
		1110 °C, 15 год	Ni <sub>4</sub> B <sub>3</sub> -o	74 / Σ	1194(2)	297,5(4)	657,0(7)	<i>R<sub>p</sub></i> = 8,06; <i>R<sub>wp</sub></i> = 12,49; <i>R<sub>exp</sub></i> = 2,88; α-MoB під сумнівом Σ = 74+11+15+ x
			Ni <sub>2</sub> B	11 / Σ	498,8(8)	—	423,7(7)	
			α-MoB	15 / Σ	310,0(3)	—	1692(2)	
Mo <sub>3</sub> Ni <sub>10</sub> B <sub>11</sub>	x / Σ							
29	Mo <sub>8</sub> Ni <sub>60</sub> B <sub>32</sub>	литий	Ni <sub>2</sub> B	79	499,1(5)	—	424,7(4)	<i>R<sub>p</sub></i> = 5,75; <i>R<sub>wp</sub></i> = 8,44; <i>R<sub>exp</sub></i> = 2,76; є неописані невеликі піки
			Mo <sub>3</sub> NiB <sub>3</sub>	10	318,0(5)	842(1)	1073,4(1,5)	
			Mo <sub>2</sub> NiB <sub>2</sub>	11	709,5(1,5)	457(1)	317,3(6)	
			Mo <sub>3</sub> Ni <sub>10</sub> B <sub>11</sub>					
		1050 °C, 15 год	Ni <sub>2</sub> B	76	498,8(4)	—	424,1(4)	<i>R<sub>p</sub></i> = 5,90; <i>R<sub>wp</sub></i> = 9,06; <i>R<sub>exp</sub></i> = 2,93
			Mo <sub>3</sub> NiB <sub>3</sub>	24	317,7(3)	840,5(7)	1074(1)	
30	Mo <sub>16</sub> Ni <sub>64</sub> B <sub>20</sub>	литий	Ni	76	355,6(3)	—	—	<i>R<sub>p</sub></i> = 4,73; <i>R<sub>wp</sub></i> = 6,59; <i>R<sub>exp</sub></i> = 3,04
			Mo <sub>2</sub> NiB <sub>2</sub>	17	707,5(5)	455,6(5)	318,0(2)	
			Ni <sub>3</sub> B	8	522(1)	662,7(8)	439,5(5)	
		1050 °C, 15 год	Ni	72	355,5(2)	—	—	<i>R<sub>p</sub></i> = 3,91; <i>R<sub>wp</sub></i> = 5,22; <i>R<sub>exp</sub></i> = 2,92
			Mo <sub>2</sub> NiB <sub>2</sub>	17	708,9(4)	456,1(3)	318,7(2)	
			Ni <sub>3</sub> B	11	522,5(5)	661,8(5)	439,8(4)	

Таблиця Б.1 (продовження) — Результати рентгенівського фазового аналізу сплавів системи Мо–Ni–В.

1	2	3	4	5	6	7	8	9
31	Mo <sub>75</sub> Ni <sub>5</sub> B <sub>20</sub>	литий	Mo	44	314,2(2)	—	—	CuK <sub>α</sub> , 0,05°; R <sub>p</sub> =4,6 --- R <sub>wp</sub> = 6,17; R <sub>exp</sub> = 3,45
			Mo <sub>2</sub> B	46	554,4(4)	—	473,7(4)	
			MoNi	10	910(2)	910(2)	882(2)	
		1800 °С, 5 год + 1820 °С, 10 год	Mo	40	314,2(2)	—	—	CuK <sub>α</sub> , 0,05°; R <sub>p</sub> = 5,06; R <sub>wp</sub> = 6,97; R <sub>exp</sub> = 4,25
			Mo <sub>2</sub> B	54	554,7(5)	—	473,3(4)	
			Mo <sub>2</sub> NiB <sub>2</sub>	6	706(1,5)	455(1)	317,3(7)	
		ДТА + 1270 °С, 20 год	Mo	53	314,3(1)	—	—	CuK <sub>α</sub> , 0,05°; R <sub>p</sub> = 4,37; R <sub>wp</sub> = 5,7; R <sub>exp</sub> = 5,22
			Mo <sub>2</sub> B	32	554,8(5)	—	473,7(4)	
			Mo <sub>2</sub> NiB <sub>2</sub>	15	708,2(7)	455,6(4)	318,5(3)	
		1320 °С, 50 год	Mo	22	314,0(1)	—	—	CuK <sub>α</sub> , 0,05°; R <sub>p</sub> = 7,34; R <sub>wp</sub> = 10,88; R <sub>exp</sub> = 4,01
			Mo <sub>2</sub> B	72	555,1(5)	—	473,4(4)	
			MoNi	6	911(2)	910(2)	883(2)	
32	Mo <sub>64</sub> Ni <sub>20</sub> B <sub>16</sub>	литий	Mo	19	314,2(2)	—	—	CuK <sub>α</sub> , 0,05°; R <sub>p</sub> = 3,98; R <sub>wp</sub> = 5,33; R <sub>exp</sub> = 3,17
			Mo <sub>2</sub> B	43	555,1(5)	—	473,3(4)	
			MoNi	30	912(1)	911(1)	884(1)	
			Mo <sub>2</sub> NiB <sub>2</sub>	8	707(1)	454,5(6)	318,3(4)	
		1250 °С, 15 год	Mo	41	314,3(1)	—	—	CuK <sub>α</sub> , 0,05°; R <sub>p</sub> = 3,38; R <sub>wp</sub> = 4,26; R <sub>exp</sub> = 3,25
			MoNi	34	913(1)	914(1)	884(1)	
			Mo <sub>2</sub> NiB <sub>2</sub>	25	708,5(3)	455,7(4)	318,1(3)	
		1320 °С, 24 год	Mo	15	314,2(2)	—	—	CoK <sub>α</sub> , 0,1°; R <sub>p</sub> = 9,86; R <sub>wp</sub> = 13,35; R <sub>exp</sub> = 5,13
			Mo <sub>2</sub> B	25	555,4(7)	—	473,5(5)	
			MoNi	41	911(1)	911(1)	884(1)	
			Mo <sub>2</sub> NiB <sub>2</sub>	19	708,0(8)	455,6(5)	318,4(4)	

Таблиця Б.1 (продовження) — Результати рентгенівського фазового аналізу сплавів системи Мо–Ni–В.

1	2	3	4	5	6	7	8	9
33	Mo <sub>35</sub> Ni <sub>55</sub> B <sub>10</sub>	литий	Ni	75	363,8(3)	—	—	$R_p = 3,86; R_{wp} = 4,93; R_{exp} = 3,37$
			MoNi	13	909(2)	907(2)	884(2)	
			Mo <sub>2</sub> NiB <sub>2</sub>	12	708,0(8)	455,3(4)	318,5(3)	
		1180 °С, 15 год	Ni	65	362,5(4)	—	—	$R_p = 3,59; R_{wp} = 4,56; R_{exp} = 3,38$
			Mo <sub>2</sub> NiB <sub>2</sub>	19	708,6(7)	455,6(5)	318,2(2)	
			MoNi	16	911(2)	912(2)	883(2)	
38	Mo <sub>55</sub> Ni <sub>25</sub> B <sub>20</sub>	литий	Mo <sub>2</sub> B	60	554,9(6)	—	473,5(5)	$CoK_{\alpha}, 0,1^{\circ}; R_p = 15,1; R_{wp} = 20,84; R_{exp} = 8,56$
			MoNi	11	912(2)	912(2)	883(1)	
			Mo <sub>2</sub> NiB <sub>2</sub>	29	708,2(8)	455,6(6)	318,2(5)	
		1320 °С, 24 год	Mo <sub>2</sub> B	44	555,0(6)	—	473,5(5)	$CoK_{\alpha}, 0,1^{\circ}; R_p = 10,81; R_{wp} = 15,37; R_{exp} = 7,71$
			MoNi	40	910(1)	912(1)	883(1)	
			Mo <sub>2</sub> NiB <sub>2</sub>	16	708,2(8)	455,6(5)	318,0(4)	
		по Пірані 1230 °С, 1 год	Mo	23	313,5(4)	—	—	$CoK_{\alpha}, 0,1^{\circ}; R_p = 8,89; R_{wp} = 11,25; R_{exp} = 2,66$
			MoNi	42	908(3)	910(3)	886(3)	
			Mo <sub>2</sub> NiB <sub>2</sub>	35	705(2)	455(15)	318(1)	
39	Mo <sub>50,5</sub> Ni <sub>27,5</sub> B <sub>22</sub>	литий	Mo <sub>2</sub> B	31	555,9(6)	—	474,3(5)	$CoK_{\alpha}, 0,1^{\circ}; R_p = 11,82; R_{wp} = 15,53; R_{exp} = 5,52$
			MoNi	28	912(2)	913(2)	884(1)	
			Mo <sub>2</sub> NiB <sub>2</sub>	41	709,5(8)	456,9(5)	318,7(4)	
		1320 °С, 24 год	Mo <sub>2</sub> B	30	554,4(6)	—	472,6(5)	$CoK_{\alpha}, 0,1^{\circ}; R_p = 13,05; R_{wp} = 18,61; R_{exp} = 5,46$
			MoNi	36	912(1)	912(1)	883(1)	
			Mo <sub>2</sub> NiB <sub>2</sub>	34	707,1(8)	455,1(5)	317,9(4)	

Таблиця Б.1 (продовження) — Результати рентгенівського фазового аналізу сплавів системи Мо–Ni–В.

1	2	3	4	5	6	7	8	9		
40	Mo <sub>47</sub> Ni <sub>29,5</sub> B <sub>23,5</sub>	литий	Mo <sub>2</sub> B	20	554,4(6)	—	473,0(5)	CoK <sub>α</sub> , 0,1°; R <sub>p</sub> = 17,94; R <sub>wp</sub> = 23,09; R <sub>exp</sub> = 5,44		
			MoNi	17	911(1)	911(1)	882(1)			
			Mo <sub>2</sub> NiB <sub>2</sub>	63	708,6(7)	455,7(5)	317,8(3)			
		1320 °С, 24 год	Mo <sub>2</sub> B	19	554,8(6)	—	473,3(5)	CoK <sub>α</sub> , 0,1°; R <sub>p</sub> = 11,36; R <sub>wp</sub> = 15,50; R <sub>exp</sub> = 5,81; фазовий склад — у % (об.)		
			MoNi	36	911(1)	912(1)	883(1)			
			Mo <sub>2</sub> NiB <sub>2</sub>	45	707,7(8)	455,4(5)	318,0(4)			
41	Mo <sub>61</sub> Ni <sub>11</sub> B <sub>28</sub>	литий	Mo <sub>2</sub> B	77	554,6(6)	—	473,4(5)	CoK <sub>α</sub> , 0,1°; R <sub>p</sub> = 14,67; R <sub>wp</sub> = 19,87; R <sub>exp</sub> = 4,66		
			MoNi	6	910(2)	910(2)	880(2)			
			Mo <sub>2</sub> NiB	18	708,9(8)	456,6(6)	318,3(4)			
		1320 °С, 24 год	Mo <sub>2</sub> B	74	554,9(6)	—	473,4(6)	CoK <sub>α</sub> , 0,1°; R <sub>p</sub> = 13,65; R <sub>wp</sub> = 19,98; R <sub>exp</sub> = 5,94		
			MoNi	19	911(2)	911(2)	882(1)			
			Mo <sub>2</sub> NiB	7	706,2(8)	455,9(6)	318,3(4)			
		по Пірані 1250 °С, 1 год	Mo	18	314,5(2)	—	—	CoK <sub>α</sub> , 0,1°; R <sub>p</sub> = 7,07; R <sub>wp</sub> = 9,38; R <sub>exp</sub> = 2,08		
			Mo <sub>2</sub> B	44	554,7(6)	—	473,6(5)			
			MoNi	10	912(2)	912(2)	886(2)			
			Mo <sub>2</sub> NiB	28	708,5(8)	456,0(5)	318,1(3)			
		42	Mo <sub>61</sub> Ni <sub>7</sub> B <sub>32</sub>	литий	Mo <sub>2</sub> B	73	554,3(6)	—	473,4(5)	CoK <sub>α</sub> , 0,1°; R <sub>p</sub> = 21,41; R <sub>wp</sub> = 28,17; R <sub>exp</sub> = 7,22
					α-MoB	5	310,2(4)	—	1692(3)	
Mo <sub>2</sub> NiB	22				708,0(8)	456,8(6)	318,0(4)			
1320 °С, 24 год	Mo <sub>2</sub> B			78	555,0(6)	—	473,5(5)	CoK <sub>α</sub> , 0,1°; R <sub>p</sub> = 9,95; R <sub>wp</sub> = 13,59; R <sub>exp</sub> = 5,12		
	MoNi			6	914(2)	914(2)	882(1)			
	Mo <sub>2</sub> NiB			16	708,5(8)	456,0(5)	318,1(4)			



Таблиця Б.2 — Результати рентгенівського фазового аналізу сплавів системи Мо–Fe–В.

Сплав		Термообробка	Фазовий склад, % (мас.)		Періоди ґратки			Випромінювання, крок зйомки; R-фактори та примітки
№	склад				a	b	c	
1	2	3	4	5	6	7	8	9
1	Mo <sub>65</sub> Fe <sub>10</sub> B <sub>25</sub>	литий	(α-Fe)	52	287,9	—	—	CuK <sub>α</sub> , 0,05°; R <sub>p</sub> = 2,89; R <sub>wp</sub> = 3,75; R <sub>exp</sub> = 1,60
			ТП-Fe <sub>3</sub> B (Ti <sub>3</sub> P)	29	871(1)	—	434,5(6)	
			Mo <sub>2</sub> FeB <sub>2</sub>	20	576(1)	—	314,8(6)	
		1070 °C, 5 год	(α-Fe)	28	286,8(3)	—	—	CuK <sub>α</sub> , 0,05°; R <sub>p</sub> = 2,69; R <sub>wp</sub> = 3,56; R <sub>exp</sub> = 2,01; with decomposition
			ТП-Fe <sub>3</sub> B	37	863,5(9)	—	432,7(6)	
			Mo <sub>2</sub> FeB <sub>2</sub>	36	575,5(6)	—	314,2(4)	
			(α-Fe)	43	286,8(3)	—	—	CoK <sub>α</sub> , 0,1°; R <sub>p</sub> = 6,72; R <sub>wp</sub> = 9,92; R <sub>exp</sub> = 2,29
			ТП-Fe <sub>3</sub> B	26	863,6(9)	—	430,8(6)	
			Mo <sub>2</sub> FeB <sub>2</sub>	31	575,1(6)	—	314,2(4)	
2	Mo <sub>40</sub> Fe <sub>20</sub> B <sub>40</sub>	по Пірані, 1880 °C, 1 год	Mo <sub>2</sub> FeB <sub>2</sub>	~ 100	577(1)	—	317,5(6)	CoK <sub>α</sub> , 0,1°; R <sub>p</sub> = 13,69; R <sub>wp</sub> = 16,89; R <sub>exp</sub> = 3,38
4	Mo <sub>6</sub> Fe <sub>82</sub> B <sub>12</sub>	1070 °C, 5 год	(α-Fe)	72	286,3(3)	—	—	CoK <sub>α</sub> , 0,1°; R <sub>p</sub> = 4,40; R <sub>wp</sub> = 6,28; R <sub>exp</sub> = 6,86
			ТП-Fe <sub>3</sub> B	20	863,2(9)	—	430,5(9)	
			Mo <sub>2</sub> FeB <sub>2</sub>	8	576,6(6)	—	314,5(4)	
5	Mo <sub>9</sub> Fe <sub>79</sub> B <sub>12</sub>	1070 °C, 5 год	(α-Fe)	69	287,2(3)	—	—	CoK <sub>α</sub> , 0,1°; R <sub>p</sub> = 4,82; R <sub>wp</sub> = 8,14; R <sub>exp</sub> = 2,33
			Mo <sub>2</sub> FeB <sub>2</sub>	26	577,5(6)	—	314,8(4)	
			ТП-Fe <sub>3</sub> B	5	865(1)	—	438,7(6)	

Таблиця Б.2 (продовження) — Результати рентгенівського фазового аналізу сплавів системи Мо–Fe–В.

1	2	3	4	5	6	7	8	9
6	Mo <sub>12</sub> Fe <sub>76</sub> B <sub>12</sub>	1150 °C, 5 год	(α-Fe)	52	286,9(3)	—	—	CoK <sub>α</sub> , 0,1°; R <sub>p</sub> = 7,01; R <sub>wp</sub> = 10,99; R <sub>exp</sub> = 2,37
			Mo <sub>2</sub> FeB <sub>2</sub>	48	576,7(7)	—	314,4(4)	
7	Mo <sub>15</sub> Fe <sub>73</sub> B <sub>12</sub>	1250 °C, 5 год	(α-Fe)	66	288,4(3)	—	—	CuK <sub>α</sub> , 0,05°; R <sub>p</sub> = 3,48; R <sub>wp</sub> = 4,96; R <sub>exp</sub> = 2,35
			Mo <sub>2</sub> FeB <sub>2</sub>	34	578,3(7)	—	314,6(4)	
			(α-Fe)	59	288,4(3)	—	—	CoK <sub>α</sub> , 0,1°; R <sub>p</sub> = 5,20; R <sub>wp</sub> = 8,00; R <sub>exp</sub> = 2,50
			Mo <sub>2</sub> FeB <sub>2</sub>	41	576,8(7)	—	314,3(4)	
8	Mo <sub>18</sub> Fe <sub>70</sub> B <sub>12</sub>	1250 °C, 5 год	(α-Fe)	52	289,8(4)	—	—	CuK <sub>α</sub> , 0,05°; R <sub>p</sub> = 3,29; R <sub>wp</sub> = 4,81; R <sub>exp</sub> = 2,43
			Mo <sub>2</sub> Fe <sub>3</sub>	29	1093(2)	—	1931(3)	
			Mo <sub>2</sub> FeB <sub>2</sub>	19	579,7(7)	—	314,9(4)	
			(α-Fe)	69	289,5(3)	—	—	CoK <sub>α</sub> , 0,1°; R <sub>p</sub> = 5,11; R <sub>wp</sub> = 7,94; R <sub>exp</sub> = 2,51
			Mo <sub>2</sub> FeB <sub>2</sub>	31	579,1(7)	—	314,5(4)	
9	Mo <sub>25</sub> Fe <sub>63</sub> B <sub>12</sub>	1250 °C, 5 год	(α-Fe)	30	288,6(3)	—	—	CoK <sub>α</sub> , 0,05°; R <sub>p</sub> = 6,63; R <sub>wp</sub> = 10,30; R <sub>exp</sub> = 2,76
			Mo <sub>2</sub> Fe <sub>3</sub>	34	1099(2)	—	1931(3)	
			Mo <sub>2</sub> FeB <sub>2</sub>	36	579,6(7)	—	315,0(4)	
			(α-Fe)	26	288,8(4)	—	—	CuK <sub>α</sub> , 0,05°; R <sub>p</sub> = 4,62; R <sub>wp</sub> = 6,63; R <sub>exp</sub> = 4,27
			Mo <sub>2</sub> Fe <sub>3</sub>	35	1096(2)	—	1937(3)	
			Mo <sub>2</sub> FeB <sub>2</sub>	39	580,2(7)	—	314,3(4)	
10	Mo <sub>32</sub> Fe <sub>56</sub> B <sub>12</sub>	1250 °C, 5 год	(α-Fe)	7	287,8(5)	—	—	CuK <sub>α</sub> , 0,05°; R <sub>p</sub> = 3,96; R <sub>wp</sub> = 5,33; R <sub>exp</sub> = 3,93 (α-Fe) може і нема
			Mo <sub>2</sub> Fe <sub>3</sub>	62	1097(2)	—	1938(3)	
			Mo <sub>2</sub> FeB <sub>2</sub>	31	579,2(8)	—	314,2(4)	
11	Mo <sub>37</sub> Fe <sub>51</sub> B <sub>12</sub>	литий	Mo <sub>6</sub> Fe <sub>7</sub>	67	476,2(5)	—	2573(3)	CuK <sub>α</sub> , 0,05°; R <sub>p</sub> = 3,63; R <sub>wp</sub> = 4,64; R <sub>exp</sub> = 3,51
			Mo <sub>2</sub> FeB <sub>2</sub>	33	581,8(7)	—	314,6(4)	
		1300 °C, 5 год	Mo <sub>6</sub> Fe <sub>7</sub>	63	475,8(6)	—	2571(3)	CuK <sub>α</sub> , 0,05°; R <sub>p</sub> = 4,51; R <sub>wp</sub> = 6,15; R <sub>exp</sub> = 3,20
			Mo <sub>2</sub> FeB <sub>2</sub>	37	580,4(6)	—	314,3	

Таблиця Б.2 (продовження) — Результати рентгенівського фазового аналізу сплавів системи Мо–Fe–В.

1	2	3	4	5	6	7	8	9	
12	Mo <sub>41</sub> Fe <sub>47</sub> B <sub>12</sub>	литий	Mo <sub>6</sub> Fe <sub>7</sub>	67	476,0(5)	—	2573(3)	CuK <sub>α</sub> , 0,05°; R <sub>p</sub> = 3,65; R <sub>wp</sub> = 4,75; R <sub>exp</sub> = 3,46	
			Mo <sub>2</sub> FeB <sub>2</sub>	33	581,7(6)	—	313,9(4)		
		1300 °C, 5 год	Mo <sub>6</sub> Fe <sub>7</sub>	67	476,3(5)	—	2574(3)		CuK <sub>α</sub> , 0,05°; R <sub>p</sub> = 4,29; R <sub>wp</sub> = 5,90; R <sub>exp</sub> = 3,11
			Mo <sub>2</sub> FeB <sub>2</sub>	33	580,5(6)	—	313,9(3)		
13	Mo <sub>47</sub> Fe <sub>41</sub> B <sub>12</sub>	литий	Mo <sub>2</sub> B	18	553,3(7)	—	471,7(6)	CuK <sub>α</sub> , 0,05°; R <sub>p</sub> = 3,58; R <sub>wp</sub> = 22,15; R <sub>exp</sub> = 3,51	
			Mo <sub>6</sub> Fe <sub>7</sub>	32	475,6(6)	—	2582(3)		
			MoFe	34	920(2)	—	480,9(6)		
			Mo <sub>2</sub> FeB <sub>2</sub>	16	581,2(7)	—	313,4(5)		
		1400 °C, 5 год	(Mo)	6	311,9(4)	—	—		CoK <sub>α</sub> , 0,05°; R <sub>p</sub> = 7,51; R <sub>wp</sub> = 10,56; R <sub>exp</sub> = 2,94
			Mo <sub>6</sub> Fe <sub>7</sub>	49	475,4(6)	—	2570(4)		
			MoFe	18	921,5(9)	—	480,4(6)		
			Mo <sub>2</sub> FeB <sub>2</sub>	27	582,7(5)	—	313,4(4)		
14	Mo <sub>56</sub> Fe <sub>32</sub> B <sub>12</sub>	литий	(Mo)	20	312,5(3)	—	—	CuK <sub>α</sub> , 0,05°; R <sub>p</sub> = 4,56; R <sub>wp</sub> = 5,99; R <sub>exp</sub> = 3,72	
			Mo <sub>2</sub> B	22	553,1(7)	—	473,5(6)		
			Mo <sub>6</sub> Fe <sub>7</sub>	23	476(1)	—	2576(5)		
			MoFe	35	910(1)	—	480,0(6)		
		1400 °C, 5 год	(Mo)	27	312,3(2)	—	—		CuK <sub>α</sub> , 0,05°; R <sub>p</sub> = 4,95; R <sub>wp</sub> = 7,04; R <sub>exp</sub> = 3,27
			Mo <sub>6</sub> Fe <sub>7</sub>	32	476,7(5)	—	2571(3)		
			Mo <sub>2</sub> FeB <sub>2</sub>	41	583,8(5)	—	314,1(3)		
15	Mo <sub>63</sub> Fe <sub>13</sub> B <sub>24</sub>	литий	(Mo)	6	312,6(3)	—	—	CuK <sub>α</sub> , 0,05°; R <sub>p</sub> = 4,36; R <sub>wp</sub> = 5,89; R <sub>exp</sub> = 3,40	
			Mo <sub>2</sub> B	67	554,0(7)	—	472,5(5)		
			MoFe	27	919(1)	—	482,4(6)		
		1400 °C, 5 год	(Mo)	46	312,7	—	—		CuK <sub>α</sub> , 0,05°; R <sub>p</sub> = 6,69; R <sub>wp</sub> = 9,21; R <sub>exp</sub> = 3,34
			Mo <sub>2</sub> B	7	554,0(8)	—	472,5(7)		
			Mo <sub>2</sub> FeB <sub>2</sub>	47	584,8(6)	—	313,5(4)		

Таблиця Б.2 (продовження) — Результати рентгенівського фазового аналізу сплавів системи Мо–Fe–В.

1	2	3	4	5	6	7	8	9
28	Mo <sub>26</sub> Fe <sub>67</sub> B <sub>7</sub>	литий, шліф	(α-Fe)	72	289,4(3)	—	—	$R_p = 5,66; R_{wp} = 9,75; R_{exp} = 5,20$
			Mo <sub>2</sub> Fe <sub>3</sub>	11	1103(3)	—	1950(4)	
			Mo <sub>2</sub> FeB <sub>2</sub>	17	577,6(8)	—	314,8(5)	
		1240 °C, 15 год	(α-Fe)	16	288,4(2)	—	—	порошок $R_p = 5,35; R_{wp} = 7,76; R_{exp} = 1,48$
			Mo <sub>2</sub> Fe <sub>3</sub>	76	1098(2)	—	1936(3)	
			Mo <sub>2</sub> FeB <sub>2</sub>	8	579,5(6)	—	315,2(4)	
29	Mo <sub>33</sub> Fe <sub>60</sub> B <sub>7</sub>	литий	(α-Fe)	58	289,2(3)	—	—	$CoK_{\alpha}, 0,1^{\circ};$ $R_p = 6,66; R_{wp} = 9,24; R_{exp} = 3,00$
			Mo <sub>2</sub> Fe <sub>3</sub>	30	1102(3)	—	1930(4)	
			Mo <sub>2</sub> FeB <sub>2</sub>	12	579,5(9)	—	314,6(5)	
		1240 °C, 15 год	(α-Fe)	4	288,5(4)	—	—	$CoK_{\alpha}, 0,1^{\circ};$ $R_p = 6,51; R_{wp} = 8,75; R_{exp} = 1,39$
			Mo <sub>2</sub> Fe <sub>3</sub>	87	1098(2)	—	1939(3)	
			Mo <sub>2</sub> FeB <sub>2</sub>	9	579,1(7)	—	315,4(4)	
30	Mo <sub>45</sub> Fe <sub>48</sub> B <sub>7</sub>	литий	Mo <sub>2</sub> Fe <sub>3</sub>	20	1099(4)	—	1941(7)	$CuK_{\alpha}, 0,05^{\circ}$ , порошок; $R_p = 4,17; R_{wp} = 5,45; R_{exp} = 3,61$
			Mo <sub>6</sub> Fe <sub>7</sub>	45	475,4(6)	—	2576(4)	
			σ-MoFe	32	919,3(1,5)	—	480,3(6)	
			Mo <sub>2</sub> FeB <sub>2</sub>	3	580,7(7)	—	313,5(5)	
		1290 °C, 15 год	Mo <sub>6</sub> Fe <sub>7</sub>	74	477,7 (6)	—	2582(4)	$CoK_{\alpha}, 0,1^{\circ}$ , порошок; $R_p = 4,82; R_{wp} = 6,87; R_{exp} = 1,90$
			σ-MoFe	20	924(2)	—	480,3(8)	
31	Mo <sub>80,5</sub> Fe <sub>12,5</sub> B <sub>7</sub>	литий	(Mo)	92	313,8	—	—	$CoK_{\alpha}, 0,1^{\circ}$ , порошок; $R_p = 15,44; R_{wp} = 21,77; R_{exp} = 4,80$ періоди Mo <sub>2</sub> FeB <sub>2</sub> під сумнівом
			Mo <sub>2</sub> B	4	554(1)	—	474(1)	
			Mo <sub>2</sub> FeB <sub>2</sub>	4	583(2)	—	324(1)	
		1440 °C, 15 год	(Mo)	60	312,8(3)	—	—	$CoK_{\alpha}, 0,05^{\circ}$ , порошок; $R_p = 11,98; R_{wp} = 16,20; R_{exp} = 3,80$
			MoFe	24	924(2)	—	482(2)	
			Mo <sub>2</sub> FeB <sub>2</sub>	16	582,6(6)	—	313,3(4)	

Таблиця Б.2 (продовження) — Результати рентгенівського фазового аналізу сплавів системи Мо–Fe–В.

1	2	3	4	5	6	7	8	9	
32	Mo <sub>6</sub> Fe <sub>76</sub> B <sub>18</sub>	литий	(α-Fe)	48	286,9(3)	—	—	CoK <sub>α</sub> , 0,1°; R <sub>p</sub> = 3,93; R <sub>wp</sub> = 6,54; R <sub>exp</sub> = 2,25	
			o-Fe <sub>3</sub> B (Pnma)	46	552,0(8)	663,6(9)	446,8(6)		
			Mo <sub>2</sub> FeB <sub>2</sub>	6	572,7(7)	—	314,1(4)		
		1090 °C, 15 год	(α-Fe)	70	286,6(3)	—	—		CoK <sub>α</sub> , 0,1°, порошок; R <sub>p</sub> = 5,34; R <sub>wp</sub> = 8,11; R <sub>exp</sub> = 2,16
			o-Fe <sub>3</sub> B	20	537,1(8)	666,7(9)	448,7(6)		
			Mo <sub>2</sub> FeB <sub>2</sub>	10	576,3(7)	—	313,8(4)		
33	Mo <sub>15</sub> Fe <sub>67</sub> B <sub>18</sub>	литий	(α-Fe)	35	287,0(3)	—	—	R <sub>p</sub> = 5,88; R <sub>wp</sub> = 8,31; R <sub>exp</sub> = 2,76	
			ТП-Fe <sub>3</sub> B	7	864,2(9)	—	430,4(6)		
			o-Fe <sub>3</sub> B	30	544,7(8)	668,9(9)	434,0(8)		
			Mo <sub>2</sub> FeB <sub>2</sub>	28	576,2(7)	—	314,0(4)		
		1090 °C, 15 год	(α-Fe)	70	286,6(2)	—	—		CoK <sub>α</sub> , 0,1°, шліф; R <sub>p</sub> = 6,03; R <sub>wp</sub> = 10,46; R <sub>exp</sub> = 4,37
			o-Fe <sub>3</sub> B	7	546,0(8)	675,6(9)	432,9(7)		
Mo <sub>2</sub> FeB <sub>2</sub>	23	576,1(4)	—	314,5(4)					
34	Mo <sub>44</sub> Fe <sub>38</sub> B <sub>18</sub>	1290 °C, 15 год	Mo <sub>2</sub> Fe <sub>3</sub>	15	1078(4)	—	1935(7)	CoK <sub>α</sub> , 0,1°, порошок; R <sub>p</sub> = 7,85; R <sub>wp</sub> = 13,66; R <sub>exp</sub> = 1,54	
			Mo <sub>6</sub> Fe <sub>7</sub>	50	477,5(6)	—	2581(3)		
			Mo <sub>2</sub> FeB <sub>2</sub>	35	581,6(6)	—	314,7(4)		
		1290 °C, 15 год	MoFe	4	920(2)	—	481(4)		CoK <sub>α</sub> , 0,1°, порошок; R <sub>p</sub> = 6,39; R <sub>wp</sub> = 9,40; R <sub>exp</sub> = 3,04
			Mo <sub>6</sub> Fe <sub>7</sub>	61	477,3(6)	—	2576(3)		
			Mo <sub>2</sub> FeB <sub>2</sub>	20	580,8(7)	—	317,3(5)		
			Mo <sub>3</sub> B <sub>2</sub>	15	580,8(7)	—	314,0(5)		

Таблиця Б.2 (продовження) — Результати рентгенівського фазового аналізу сплавів системи Мо–Fe–В.

1	2	3	4	5	6	7	8	9
35	Mo <sub>17</sub> Fe <sub>59</sub> B <sub>18</sub>	литий	( $\alpha$ -Fe)	33	287,3(3)	—	—	шліф, повтор (гладкий) $R_p = 8,97$ ; $R_{wp} = 16,33$ ; $R_{exp} = 2,50$ ;
			$\sigma$ -Fe <sub>3</sub> B	20	552,8(8)	665,0(9)	440,0(6)	
			Mo <sub>2</sub> FeB <sub>2</sub>	47	576,3(7)	—	315,3(4)	
		1090 °C, 15 год	( $\alpha$ -Fe)	42	286,7(3)	—	—	$R_p = 6,74$ ; $R_{wp} = 10,00$ ; $R_{exp} = 1,78$ ; with decomposition
			ТП-Fe <sub>3</sub> B	12	864,4(9)	—	430,0(6)	
			Mo <sub>2</sub> FeB <sub>2</sub>	46	576,4(7)	—	314,1(4)	
		по Пірані, ~1100 °C, 1 год	( $\alpha$ -Fe)	37	287,0(3)	—	—	CoK $\alpha$ , 0,1°; $R_p = 6,20$ ; $R_{wp} = 9,36$ ; $R_{exp} = 1,15$ ; Mo <sub>2</sub> FeB <sub>2</sub> пік <001> ніби роздвоєний
			$\sigma$ -Fe <sub>3</sub> B	14	549,7(8)	669,8(9)	440,3(6)	
			Mo <sub>2</sub> FeB <sub>2</sub>	49	577,5(7)	—	314,3(4)	
36	Mo <sub>35</sub> Fe <sub>41</sub> B <sub>24</sub>	литий	MoFe	57	907(2)	—	485(1)	$R_p = 9,43$ ; $R_{wp} = 15,43$ ; $R_{exp} = 3,19$
			Mo <sub>6</sub> Fe <sub>7</sub>	28	469,9(6)	—	2561(3)	
			Mo <sub>2</sub> FeB <sub>2</sub>	15	583,4(7)	—	314,7(4)	
		1280 °C, 15 год	( $\alpha$ -Fe)	12	288,8(4)	—	—	CoK $\alpha$ , 0,05°; $R_p = 10,21$ ; $R_{wp} = 15,49$ ; $R_{exp} = 2,60$
			Mo <sub>2</sub> Fe <sub>3</sub>	44	1099(2)	—	1931(3)	
			Mo <sub>2</sub> FeB <sub>2</sub>	44	579,5(6)	—	314,2(4)	
37	Mo <sub>6</sub> Fe <sub>64</sub> B <sub>30</sub>	литий	Fe <sub>2</sub> B	77	511,5(6)	—	425,0(5)	$R_p = 4,94$ ; $R_{wp} = 7,54$ ; $R_{exp} = 2,27$ .
			ТП-Fe <sub>3</sub> B	14	862,3(9)	—	430,5(6)	
			Mo <sub>2</sub> FeB <sub>2</sub>	9	573,3(7)	—	315,1(4)	
		1090 °C, 15 год	Fe <sub>2</sub> B	30	517,5(6)	—	425,6(5)	CoK $\alpha$ , 0,1°, порошок; $R_p = 4,92$ ; $R_{wp} = 7,15$ ; $R_{exp} = 1,82$ .
			ТП-Fe <sub>3</sub> B	55	866,7(9)	—	427,2(5)	
			Mo <sub>2</sub> FeB <sub>2</sub>	15	576,4(7)	—	315,5(4)	
		по Пірані, ~1100 °C, 1 год	Fe <sub>2</sub> B	76	511,2(6)	—	425,0(5)	CoK $\alpha$ , 0,1°, порошок; $R_p = 6,05$ ; $R_{wp} = 9,80$ ; $R_{exp} = 2,00$ .
			ТП-Fe <sub>3</sub> B	16	861,5(9)	—	431,0(6)	
			Mo <sub>2</sub> FeB <sub>2</sub>	8	573,1(7)	—	314,7(4)	

Таблиця Б.2 (продовження) — Результати рентгенівського фазового аналізу сплавів системи Мо–Fe–В.

1	2	3	4	5	6	7	8	9
38	Mo <sub>26</sub> Fe <sub>44</sub> B <sub>30</sub>	по Пірані, 1080 °С, 1 год	(α-Fe)	60	286,7(3)	—	—	CoK <sub>α</sub> , 0,1°; порошок; R <sub>p</sub> = 5,15; R <sub>wp</sub> = 7,45; R <sub>exp</sub> = 1,32; невеликі не описані піки
			Mo <sub>2</sub> FeB <sub>2</sub>	41	577,6(7)	—	324,6(4)	
39	Mo <sub>61</sub> Fe <sub>9</sub> B <sub>30</sub>	литий	Mo <sub>2</sub> B	64	553,8(6)	—	472,6(5)	CuK <sub>α</sub> , 0,05°; R <sub>p</sub> = 8,07; R <sub>wp</sub> = 12,52; R <sub>exp</sub> = 3,66;
			MoFe	20	923(2)	—	483(1)	
			Mo <sub>2</sub> FeB <sub>2</sub>	16	583(1)	—	314,5(6)	
		1280 °С, 15 год	(Mo)	10	313,7 (6)	—	—	CoK <sub>α</sub> , 0,05°; R <sub>p</sub> = 11,61; R <sub>wp</sub> = 16,15; R <sub>exp</sub> = 3,90
			Mo <sub>2</sub> B	85	553,7(6)	—	472,4(5)	
			Mo <sub>2</sub> FeB <sub>2</sub>	5	584,5(9)	—	314,0(6)	
40	Mo <sub>17</sub> Fe <sub>43</sub> B <sub>40</sub>	1290 °С, 15 год	Fe <sub>2</sub> B	56	511,0(6)	—	423,5(5)	CoK <sub>α</sub> , 0,1°; R <sub>p</sub> = 8,52; R <sub>wp</sub> = 12,41; R <sub>exp</sub> = 1,96
			α-FeB	10	553,8(7)	294,8(4)	410,2(5)	
			Mo <sub>2</sub> FeB <sub>2</sub>	34	572,1(6)	—	314,5(4)	
41	Mo <sub>55</sub> Fe <sub>5</sub> B <sub>40</sub>	литий	Mo <sub>2</sub> B	33	554,1(6)	—	471,6(5)	CuK <sub>α</sub> , 0,05°; R <sub>p</sub> = 10,32; R <sub>wp</sub> = 17,16; R <sub>exp</sub> = 3,44
			α-MoB	52	319,3(4)	—	1691(2)	
			β-MoB	10	313,5(5)	843(1)	307,8(5)	
			Mo <sub>2</sub> FeB <sub>2</sub>	5	588,3(7)	—	314,1(4)	
		по Пірані, 1880 °С, 1 год	Mo <sub>2</sub> B	11	555,4(7)	—	472,9(6)	CoK <sub>α</sub> , 0,1°; R <sub>p</sub> = 9,92; R <sub>wp</sub> = 13,48; R <sub>exp</sub> = 3,25
			α-MoB	8	311,0(4)	—	1697(3)	
			Mo <sub>2</sub> FeB <sub>2</sub>	81	584,0(9)	—	319,2(5)	

## ДОДАТОК В

Таблиця. В.1 — Температури фазових перетворень у сплавах системи Мо–Ni–В за даними ДТА.  
Позначення фаз:  $\tau_1$  —  $\text{Mo}_2\text{NiB}_2$ ;  $\tau_2$  —  $\text{Mo}_3\text{Ni}_{10}\text{B}_{11}$ ;  $\tau_3$  —  $\text{Mo}_3\text{NiB}_3$ . Жирним шрифтом виділено температури початку плавлення.

Сплав		Термообробка перед ДТА	Температура ефекту, °С		Фазове перетворення		Максимальна температура нагріву, °С, примітки
№	Склад, % (ат.)		на нагріві	при охолодженні	Позначення	Рівняння реакції	
1	2	3	4	5	6	7	8
1	$\text{Mo}_{41}\text{Ni}_{50}\text{B}_9$	литий	870	820		(?)	1500 °С, 50 °С/хв
			<b>1235</b>	1225	$E_1$	$L \rightleftharpoons \tau_1 + \text{MoNi} + (\text{Ni})$	
			1290	1260		(?)	
		1180 °С, 11 год	825	—		(?)	1440 °С, 10 °С/хв
			<b>1225</b>	1235	$E_1$	$L \rightleftharpoons \tau_1 + \text{MoNi} + (\text{Ni})$	
			1285	1265		(?)	
2	$\text{Mo}_{35}\text{Ni}_{56}\text{B}_9$	1180 °С, 11 год	838	847		(?)	1350 °С, 10 °С/хв
			<b>1232</b>	1221	$E_1$	$L \rightleftharpoons \tau_1 + \text{MoNi} + (\text{Ni})$	
			—	1228		(?)	
			—	1254		(?)	
3	$\text{Mo}_{32}\text{Ni}_{59}\text{B}_9$	1180 °С, 11 год	802	859		(?)	1203 °С, 10 °С/хв
			<b>1235</b>	1238	$E_1$	$L \rightleftharpoons \tau_1 + \text{MoNi} + (\text{Ni})$	
4	$\text{Mo}_{28}\text{Ni}_{63}\text{B}_9$	литий	<b>1230</b>	1210		(?)	1400 °С, 50 °С/хв
			1260	1250		(?)	
		1180 °С, 11 год	809	866		(?)	1350 °С, 10 °С/хв
			<b>1232</b>	1217	$E_1$	$L \rightleftharpoons \tau_1 + \text{MoNi} + (\text{Ni})$	
			1244	1240		(?)	
			—	1252		(?)	

Примітки: — ефект відсутній; (?) — не проінтерпретований.



Таблиця. В.1 (продовження) — Температури фазових перетворень у сплавах системи Мо–Ni–В за даними ДТА.

1	2	3	4	5	6	7	8
5	Mo <sub>25</sub> Ni <sub>66</sub> B <sub>9</sub>	литий	620	—		(?)	1400 °C, 50 °C/хв
			<b>1255</b>	1255	$e_3 \text{ max}$	$L \rightleftharpoons \tau_1 + (\text{Ni})$	
		1180 °C, 11 год	812	—		(?)	1325 °C, 10 °C/хв
			<b>1255</b>	1244	$e_3 \text{ max}$	$L \rightleftharpoons \tau_1 + (\text{Ni})$	
		—	1257		(?)		
6	Mo <sub>22</sub> Ni <sub>69</sub> B <sub>9</sub>	литий	815	—		(?)	1380 °C, 50 °C/хв
			<b>1255</b>	1250	$e_3 \text{ max}$	$L \rightleftharpoons \tau_1 + (\text{Ni})$	
		1180 °C, 11 год	844	—		(?)	1315 °C, 10 °C/хв
			<b>1260</b>	1258	$e_3 \text{ max}$	$L \rightleftharpoons \tau_1 + (\text{Ni})$	
7	Mo <sub>9</sub> Ni <sub>82</sub> B <sub>9</sub>	1030 °C, 11 год	<b>1077</b>	1049	$E_3$	$L \rightleftharpoons \tau_1 + (\text{Ni}) + \text{Ni}_3\text{B}$	1355 °C, 10 °C/хв
			1105	—		(?)	
			—	1267		(?)	
9	Mo <sub>5</sub> Ni <sub>68</sub> B <sub>27</sub>	1030 °C, 11 год	—	1055		(?)	1200 °C, 10 °C/хв
			<b>1125</b>	1110	$e_4 \text{ max}$	$L \rightleftharpoons \tau_1 + \text{Ni}_3\text{B}$	
10	Mo <sub>31</sub> Ni <sub>42</sub> B <sub>27</sub>	1180 °C, 11 год	<b>1240</b>	1246	$e_3 \text{ max}$	$L \rightleftharpoons \tau_1 + (\text{Ni})$	1305 °C, 10 °C/хв
11	Mo <sub>53</sub> Ni <sub>38</sub> B <sub>9</sub>	литий	1236	1212	$E_1$	$L \rightleftharpoons \tau_1 + \text{MoNi} + (\text{Ni})$	1355 °C, 40 °C/хв
			1270	1275	$U_4$	$\text{Mo}_2\text{B} + \text{MoNi} \rightleftharpoons \tau_1 + (\text{Mo})$	
			1320	1312	$U_3$	$L + \text{Mo}_2\text{B} \rightleftharpoons \tau_1 + \text{MoNi}$	
12	Mo <sub>69</sub> Ni <sub>11</sub> B <sub>20</sub>	литий	1272	1248	$U_4$	$\text{Mo}_2\text{B} + \text{MoNi} \rightleftharpoons \tau_1 + (\text{Mo})$	1800 °C, 40 °C/хв
			1192	—		(?)	

Таблица. В.1 (продовження) — Температури фазових перетворень у сплавах системи Мо–Ni–В за даними ДТА.

1	2	3	4	5	6	7	8
13	Mo <sub>56</sub> Ni <sub>27</sub> B <sub>17</sub>	литий	1230	1241	$E_1$	$L \rightleftharpoons \tau_1 + \text{MoNi} + (\text{Ni})$	1370 °C, 40 °C/хв
			1282	1262	$U_4$	$\text{Mo}_2\text{B} + \text{MoNi} \rightleftharpoons \tau_1 + (\text{Mo})$	
		1180 °C, 5 год	1291	1251	$U_4$	$\text{Mo}_2\text{B} + \text{MoNi} \rightleftharpoons \tau_1 + (\text{Mo})$	1480 °C, 40 °C/хв
			<b>1326</b>	1274	$U_3$	$L + \text{Mo}_2\text{B} \rightleftharpoons \tau_1 + \text{MoNi}$	
14	Mo <sub>3</sub> Ni <sub>68</sub> B <sub>29</sub>	литий	603	—		(?)	1295 °C, 40 °C/хв
			<b>1086</b>	1025	$E_2$	$L \rightleftharpoons \tau_1 + \text{Ni}_3\text{B} + \text{Ni}_2\text{B}$	
		1030 °C, 5 год	—	1046			
			<b>1100</b>	1058	$E_2$	$L \rightleftharpoons \tau_1 + \text{Ni}_3\text{B} + \text{Ni}_2\text{B}$	
15	Mo <sub>31</sub> Ni <sub>59</sub> B <sub>10</sub>	литий	<b>1229</b>	1208	$E_1$	$L \rightleftharpoons \tau_1 + \text{MoNi} + (\text{Ni})$	1335 °C, 40 °C/хв
		1180 °C, 5 год	798	834		(?)	1375 °C, 40 °C/хв
			<b>1248</b>	1220	$e_{3 \text{ max}}$	$L \rightleftharpoons \tau_1 + (\text{Ni})$	
16	Mo <sub>9</sub> Ni <sub>72</sub> B <sub>19</sub>	литий	609	—		(?)	1160 °C, 40 °C/хв
			—	1055		(?)	
			1056	1068	$E_3$	$L \rightleftharpoons \tau_1 + (\text{Ni}) + \text{Ni}_3\text{B}$	
17	Mo <sub>43</sub> Ni <sub>30</sub> B <sub>27</sub>	литий	1225	1218	$E_1$	$L \rightleftharpoons \tau_1 + \text{MoNi} + (\text{Ni})$	1700 °C, 40 °C/хв
			1270	1262	$U_4$	$\text{Mo}_2\text{B} + \text{MoNi} \rightleftharpoons \tau_1 + (\text{Mo})$	
			1520	1500	$U_1$	$L + \alpha\text{-MoB} \rightleftharpoons \tau_1 + \text{Mo}_2\text{B}$	
			1675	1626	$P_2$	$L + \beta\text{-MoB} + \text{Mo}_2\text{B} \rightleftharpoons \alpha\text{-MoB}$	
		1180 °C, 5 год	1259	1260	$U_4$	$\text{Mo}_2\text{B} + \text{MoNi} \rightleftharpoons \tau_1 + (\text{Mo})$	
			1306	1306			
			<b>1329</b>	—	$U_3$	$L + \text{Mo}_2\text{B} \rightleftharpoons \tau_1 + \text{MoNi}$	
		1558	1546	$U_1$	$L + \alpha\text{-MoB} \rightleftharpoons \tau_1 + \text{Mo}_2\text{B}$		

Таблиця. В.1 (продовження) — Температури фазових перетворень у сплавах системи Мо–Ni–В за даними ДТА.

1	2	3	4	5	6	7	8
18	Mo <sub>44</sub> Ni <sub>35</sub> B <sub>21</sub>	литий	1220	—	$E_1$	$L \rightleftharpoons \tau_1 + \text{MoNi} + (\text{Ni})$	1600 °C, 40 °C/хв
			1270	—	$U_4$	$\text{Mo}_2\text{B} + \text{MoNi} \rightleftharpoons \tau_1 + (\text{Mo})$	
			1292	1224			
			1525	—	$U_1$	$L + \alpha\text{-MoB} \rightleftharpoons \tau_1 + \text{Mo}_2\text{B}$	
		1180 °C, 5 год	1290	1252	$U_4$	$\text{Mo}_2\text{B} + \text{MoNi} \rightleftharpoons \tau_1 + (\text{Mo})$	
			<b>1332</b>	1292	$U_3$	$L + \text{Mo}_2\text{B} \rightleftharpoons \tau_1 + \text{MoNi}$	
19	Mo <sub>45</sub> Ni <sub>39,5</sub> B <sub>15,5</sub>	литий	1225	1218	$E_1$	$L \rightleftharpoons \tau_1 + \text{MoNi} + (\text{Ni})$	1800 °C, 40 °C/хв, зберіг форму
			1282	1243	$U_4$	$\text{Mo}_2\text{B} + \text{MoNi} \rightleftharpoons \tau_1 + (\text{Mo})$	
			—	1293		(?)	
25	Mo <sub>51</sub> Ni <sub>8</sub> B <sub>41</sub>	литий	1278	—	$U_4$	$\text{Mo}_2\text{B} + \text{MoNi} \rightleftharpoons \tau_1 + (\text{Mo})$	1610 °C, 20 °C/хв, зберіг форму
			<b>1540</b>	—	$U_1$	$L + \alpha\text{-MoB} \rightleftharpoons \tau_1 + \text{Mo}_2\text{B}$	
		1900 °C, 5 год	<b>1540</b>	1533	$U_1$	$L + \alpha\text{-MoB} \rightleftharpoons \tau_1 + \text{Mo}_2\text{B}$	
			1690	1657	$P_2$	$L + \beta\text{-MoB} + \text{Mo}_2\text{B} \rightleftharpoons \alpha\text{-MoB}$	
			1725	1693			
26	Mo <sub>39</sub> Ni <sub>20</sub> B <sub>41</sub>	литий	1098	1074			1610 °C, 20 °C/хв, зберіг форму
			1155	—			
			<b>1361</b>	—	$U_2$	$L + (\text{Mo}) \rightleftharpoons \text{Mo}_2\text{B} + \text{MoNi}$	
		1720 °C, 5 год	—	1605	$P_2$	$L + \beta\text{-MoB} + \text{Mo}_2\text{B} \rightleftharpoons \alpha\text{-MoB}$	
			<b>1793</b>	1789	$P_1$	$L + \alpha\text{-MoB} + \tau_1 \rightleftharpoons \tau_3$	

Таблиця. В.1 (продовження) — Температури фазових перетворень у сплавах системи Мо–Ni–В за даними ДТА.

1	2	3	4	5	6	7	8
27	Mo <sub>28</sub> Ni <sub>32</sub> B <sub>40</sub>	після ДТА до 1900 °C	—	960			
			1053	986			
			1097	1060			
			1675	1672			
28	Mo <sub>5</sub> Ni <sub>54</sub> B <sub>41</sub>	литий	<b>1005</b>	995	(?)	$L + \tau_2 + Ni_2B + \sigma-Ni_4B_3$	1320 °C, 20 °C/хв, оплавлений
			1033	1007			
			1135	1077			
		1110 °C, 15 год	—	1005		(?)	
			<b>1010</b>	1026	(?)	$L + \tau_2 + Ni_2B + \sigma-Ni_4B_3$	
1150	1092						
29	Mo <sub>8</sub> Ni <sub>60</sub> B <sub>32</sub>	1050 °C, 15 год	1135	1144	(?)	(?)	
30	Mo <sub>16</sub> Ni <sub>64</sub> B <sub>20</sub>	литий	<b>1089</b>	1065	$E_3$	$L \rightleftharpoons \tau_1 + (Ni) + Ni_3B$	1590 °C, 20 °C/хв, розплавивсь
			1180	1069			
31	Mo <sub>75</sub> Ni <sub>5</sub> B <sub>20</sub>		1294	1276	$U_4$	$Mo_2B + MoNi \rightleftharpoons \tau_1 + (Mo)$	1806 °C, 20 °C/хв, зберіг форму
32	Mo <sub>64</sub> Ni <sub>20</sub> B <sub>16</sub>	литий	<b>1238</b>	1230	$E_1$	$L \rightleftharpoons \tau_1 + MoNi + (Ni)$	1580 °C, 20 °C/хв, зберіг форму
			1285	1269	$U_4$	$Mo_2B + MoNi \rightleftharpoons \tau_1 + (Mo)$	
		1250 °C, 15 год	—	1277	$U_4$	$Mo_2B + MoNi \rightleftharpoons \tau_1 + (Mo)$	
			1330	—	$U_3$	$L + Mo_2B \rightleftharpoons \tau_1 + MoNi$	
			<b>1359</b>	1325	$U_2$	$L + (Mo) \rightleftharpoons Mo_2B + MoNi$	
38	Mo <sub>55</sub> Ni <sub>25</sub> B <sub>20</sub>	литий	1237	1244	$E_1$	$L \rightleftharpoons \tau_1 + MoNi + (Ni)$	1600 °C, 20 °C/хв, зберіг форму
			1281	—	$U_4$	$Mo_2B + MoNi \rightleftharpoons \tau_1 + (Mo)$	
		1320 °C, 24 год	1239	1246	$E_1$	$L \rightleftharpoons \tau_1 + MoNi + (Ni)$	1600 °C, 20 °C/хв, зберіг форму
			1289	1267	$U_4$	$Mo_2B + MoNi \rightleftharpoons \tau_1 + (Mo)$	

Таблиця. В.1 (продовження) — Температури фазових перетворень у сплавах системи Мо–Ni–В за даними ДТА.

1	2	3	4	5	6	7	8
39	Mo <sub>50,5</sub> Ni <sub>27,5</sub> B <sub>22</sub>	литий	1241	1239	$E_1$	$L \rightleftharpoons \tau_1 + \text{MoNi} + (\text{Ni})$	1620 °C, 20 °C / хв, зберіг форму
			1281	1286	$U_4$	$\text{Mo}_2\text{B} + \text{MoNi} \rightleftharpoons \tau_1 + (\text{Mo})$	
			1544	1512	$U_1$	$L + \alpha\text{-MoB} \rightleftharpoons \tau_1 + \text{Mo}_2\text{B}$	
		1320 °C, 24 год	1247	1244	$E_1$	$L \rightleftharpoons \tau_1 + \text{MoNi} + (\text{Ni})$	1620 °C, 20 °C / хв, зберіг форму
			1296	1287	$U_4$	$\text{Mo}_2\text{B} + \text{MoNi} \rightleftharpoons \tau_1 + (\text{Mo})$	
			1554	1535	$U_1$	$L + \alpha\text{-MoB} \rightleftharpoons \tau_1 + \text{Mo}_2\text{B}$	
40	Mo <sub>47</sub> Ni <sub>29,5</sub> B <sub>23,5</sub>	литий	1235	1236	$E_1$	$L \rightleftharpoons \tau_1 + \text{MoNi} + (\text{Ni})$	1600 °C, 20 °C / хв, зберіг форму
			1282	1280	$U_4$	$\text{Mo}_2\text{B} + \text{MoNi} \rightleftharpoons \tau_1 + (\text{Mo})$	
			1537	1512	$U_1$	$L + \alpha\text{-MoB} \rightleftharpoons \tau_1 + \text{Mo}_2\text{B}$	
		1320 °C, 24 год	1240	1236	$E_1$	$L \rightleftharpoons \tau_1 + \text{MoNi} + (\text{Ni})$	1600 °C, 20 °C / хв, зберіг форму
			1291	1281	$U_4$	$\text{Mo}_2\text{B} + \text{MoNi} \rightleftharpoons \tau_1 + (\text{Mo})$	
			1556	1528	$U_1$	$L + \alpha\text{-MoB} \rightleftharpoons \tau_1 + \text{Mo}_2\text{B}$	
41	Mo <sub>61</sub> Ni <sub>11</sub> B <sub>28</sub>	литий	1237	1244	$E_1$	$L \rightleftharpoons \tau_1 + \text{MoNi} + (\text{Ni})$	1590 °C, 20 °C / хв, зберіг форму
			1280	1261	$U_4$	$\text{Mo}_2\text{B} + \text{MoNi} \rightleftharpoons \tau_1 + (\text{Mo})$	
		1320 °C, 24 год	1241	1248	$E_1$	$L \rightleftharpoons \tau_1 + \text{MoNi} + (\text{Ni})$	1600 °C, 20 °C / хв, зберіг форму
			1285	1266	$U_4$	$\text{Mo}_2\text{B} + \text{MoNi} \rightleftharpoons \tau_1 + (\text{Mo})$	
			<b>1365</b>	—	$U_2$	$L + (\text{Mo}) \rightleftharpoons \text{Mo}_2\text{B} + \text{MoNi}$	
42	Mo <sub>61</sub> Ni <sub>7</sub> B <sub>32</sub>	литий	1276	1280	$U_4$	$\text{Mo}_2\text{B} + \text{MoNi} \rightleftharpoons \tau_1 + (\text{Mo})$	1590 °C, 20 °C / хв, зберіг форму
			1546	1488	$U_1$	$L + \alpha\text{-MoB} \rightleftharpoons \tau_1 + \text{Mo}_2\text{B}$	
		1320 °C, 24 год	1278	1279	$U_4$	$\text{Mo}_2\text{B} + \text{MoNi} \rightleftharpoons \tau_1 + (\text{Mo})$	1600 °C, 20 °C / хв, зберіг форму
			—	<b>1345</b>	$U_2$	$L + \text{Mo}_2\text{B} \rightleftharpoons \tau_1 + \text{MoNi}$	
			1546	1505	$U_1$	$L + \alpha\text{-MoB} \rightleftharpoons \tau_1 + \text{Mo}_2\text{B}$	

Таблиця. В.2 — Температури фазових перетворень у сплавах системи Мо–Fe–В за даними ДТА.

Позначення фаз:  $\tau_1$  —  $\text{Mo}_2\text{FeB}_2$ ;  $\tau_2$  —  $\text{Mo}_x\text{Fe}_{3-x}\text{B}$ ; R —  $\text{Mo}_2\text{Fe}_3$ ;  $\mu$  —  $\text{Mo}_6\text{Fe}_7$ ;  $\sigma$  —  $\text{MoFe}$ .

Жирним шрифтом виділено температури початку плавлення.

Сплав		Термообробка перед ДТА	Температура ефекту, °С		Фазове перетворення		Максимальна температура нагріву, °С, примітки
№	Склад, % (ат.)		на нагріві	при охолодженні	Позначення	Рівняння реакції	
1	2	3	4	5	6	7	8
1	$\text{Mo}_{10}\text{Fe}_{65}\text{B}_{25}$	литий	1080	—		екзотермічна релаксація	1790, 40 °С/хв
			<b>1130</b>	1120	$E_1$	$L_{E1} \rightleftharpoons (\gamma\text{-Fe}) + \tau_1 + \tau_2$	
			1313	1215	$U_6$	$L_{U6} + \beta\text{-FeB} \rightleftharpoons \tau_1 + \text{Fe}_2\text{B}$	
			1500	1486		ліквідус	
		1070 °С 5 год	926	—		$(\gamma\text{-Fe}) \rightleftharpoons (\alpha\text{-Fe})$	1635, 40 °С/хв
			—	1110			
			<b>1138</b>	1131	$E_1$	$L_{E1} \rightleftharpoons (\gamma\text{-Fe}) + \tau_1 + \tau_2$	
			1174	1156	$e_3$	$L_{E1} \rightleftharpoons (\gamma\text{-Fe}) + \text{Fe}_2\text{B}$	
		1205	—				
		1377	—		ліквідус		
3	$\text{Mo}_3\text{Fe}_{85}\text{B}_{12}$	литий	731	615		$(\alpha\text{-Fe}) \rightleftharpoons (\alpha\text{-Fe})^f$	1720, 40 °С/хв
			990	—		екзотермічна релаксація	
			<b>1115</b>	1098	$E_1$	$L_{E1} \rightleftharpoons (\gamma\text{-Fe}) + \tau_1 + \tau_2$	
			—	1113			
		1070 °С 5 год	1255	1232		ліквідус	1480, 40 °С/хв
			767	—		$(\alpha\text{-Fe}) \rightleftharpoons (\alpha\text{-Fe})^f$	
			937	—		$(\gamma\text{-Fe}) \rightleftharpoons (\alpha\text{-Fe})$	
			—	1096			
		—	1134				
		<b>1146</b>	1142	$E_1$	$L_{E1} \rightleftharpoons (\gamma\text{-Fe}) + \tau_1 + \tau_2$		
		1285	1255		ліквідус		

Примітки: — ефект відсутній; (?) — не проінтерпретований.

Таблиця. В.2 (продовження) — Температури фазових перетворень у сплавах системи Мо–Fe–В за даними ДТА.

1	2	3	4	5	6	7	8
4	Mo <sub>6</sub> Fe <sub>82</sub> B <sub>12</sub>	литий	730	—		( $\alpha$ -Fe) $\rightleftharpoons$ ( $\alpha$ -Fe) <sup>f</sup>	1700, 40 °C/хв
			915	—		( $\gamma$ -Fe) $\rightleftharpoons$ ( $\alpha$ -Fe)	
			<b>1165</b>	1085	<i>P</i> <sub>2</sub>	<i>L</i> <sub><i>P</i>2</sub> + $\tau$ <sub>1</sub> + Fe <sub>2</sub> B $\rightleftharpoons$ $\tau$ <sub>2</sub>	
			1191	1151			
			1345	1214		ліквідус	
		1070 °C 5 год	768	666		( $\alpha$ -Fe) $\rightleftharpoons$ ( $\alpha$ -Fe) <sup>f</sup>	1400, 40 °C/хв
			932	—		( $\alpha$ -Fe) $\rightleftharpoons$ ( $\gamma$ -Fe)	
			<b>1146</b>	1102	<i>E</i> <sub>1</sub>	<i>L</i> <sub><i>E</i>1</sub> $\rightleftharpoons$ $\gamma$ -Fe + $\tau$ <sub>1</sub> + $\tau$ <sub>2</sub>	
			1215	1212			
			1253	1238		плавлення	
5	Mo <sub>9</sub> Fe <sub>79</sub> B <sub>12</sub>	литий	720	—		( $\alpha$ -Fe) $\rightleftharpoons$ ( $\alpha$ -Fe) <sup>f</sup>	1710, 40 °C/хв
			893	—		( $\gamma$ -Fe) $\rightleftharpoons$ ( $\alpha$ -Fe)	
			<b>1105</b>	1061		початок плавлення	
			1198	—			
			1220	1202			
			1246	—	<i>U</i> <sub>9</sub>	<i>L</i> <sub><i>U</i>9</sub> + ( $\delta$ -Fe) $\rightleftharpoons$ $\tau$ <sub>1</sub> + ( $\gamma$ -Fe)	
		1312	—		ліквідус		
		1070 °C 5 год	766	740		( $\alpha$ -Fe) $\rightleftharpoons$ ( $\alpha$ -Fe) <sup>f</sup>	1540, 40 °C/хв
			923	—		( $\gamma$ -Fe) $\rightleftharpoons$ ( $\alpha$ -Fe)	
			<b>1145</b>	1099	<i>E</i> <sub>1</sub>	<i>L</i> <sub><i>E</i>1</sub> $\rightleftharpoons$ ( $\gamma$ -Fe) + $\tau$ <sub>1</sub> + $\tau$ <sub>2</sub>	
1238	—		<i>U</i> <sub>9</sub>	<i>L</i> <sub><i>U</i>9</sub> + ( $\delta$ -Fe) $\rightleftharpoons$ $\tau$ <sub>1</sub> + ( $\gamma$ -Fe)			
		1261	1259		плавлення		

Таблиця. В.2 (продовження) — Температури фазових перетворень у сплавах системи Мо–Fe–В за даними ДТА.

1	2	3	4	5	6	7	8
6	Mo <sub>12</sub> Fe <sub>76</sub> B <sub>12</sub>	литий	745	765		( $\alpha$ -Fe) $\rightleftharpoons$ ( $\alpha$ -Fe) <sup>f</sup>	1550, 40 °C/хв
			985	—		екзотермічна релаксація	
			1245	1135	U <sub>9</sub>	L <sub>U9</sub> + ( $\delta$ -Fe) $\rightleftharpoons$ $\tau_1$ + ( $\gamma$ -Fe)	
			1315	1287			
		1150 °C 5 год	767	747		( $\alpha$ -Fe) $\rightleftharpoons$ ( $\alpha$ -Fe) <sup>f</sup>	1520, 40 °C/хв
			953	—		( $\gamma$ -Fe) $\rightleftharpoons$ ( $\alpha$ -Fe)	
			<b>1230</b>	1133		початок плавлення	
			1260	1288		плавлення	
7	Mo <sub>15</sub> Fe <sub>73</sub> B <sub>12</sub>	литий	742	730		( $\alpha$ -Fe) $\rightleftharpoons$ ( $\alpha$ -Fe) <sup>f</sup>	1720, 40 °C/хв
			1000	—		екзотермічна релаксація	
			<b>1278</b>	1303	U <sub>8</sub>	L <sub>U8</sub> + R $\rightleftharpoons$ ( $\delta$ -Fe) + $\tau_1$	
			1504	—		ліквідус ?	
		1250 °C 5 год	753	735		( $\alpha$ -Fe) $\rightleftharpoons$ ( $\alpha$ -Fe) <sup>f</sup>	1610, 40 °C/хв
			<b>1284</b>	1295	U <sub>8</sub>	L <sub>U8</sub> + R $\rightleftharpoons$ ( $\delta$ -Fe) + $\tau_1$	
			1540	—		ліквідус ?	
			<b>1302</b>	1290	U <sub>8</sub>	L <sub>U8</sub> + R $\rightleftharpoons$ ( $\delta$ -Fe) + $\tau_1$	
8	Mo <sub>18</sub> Fe <sub>70</sub> B <sub>12</sub>	литий		1390		ліквідус ?	1680, 40 °C/хв
			720			( $\alpha$ -Fe) $\rightleftharpoons$ ( $\alpha$ -Fe) <sup>f</sup>	
		1250 °C 5 год	<b>1303</b>	1296	U <sub>8</sub>	L <sub>U8</sub> + R $\rightleftharpoons$ ( $\delta$ -Fe) + $\tau_1$	1530, 40 °C/хв
			1070	—		екзотермічна релаксація	
9	Mo <sub>25</sub> Fe <sub>63</sub> B <sub>12</sub>	литий	—	1280		?	1800, 40 °C/хв
			<b>1300</b>	1293	U <sub>8</sub>	L <sub>U8</sub> + R $\rightleftharpoons$ ( $\delta$ -Fe) + $\tau_1$	
			1355	1380	U <sub>4</sub>	L <sub>U4</sub> + $\sigma$ $\rightleftharpoons$ $\mu$ + $\tau_1$	
			—	1276		?	
		1250 °C 5 год	<b>1296</b>	1287	U <sub>8</sub>	L <sub>U8</sub> + R $\rightleftharpoons$ ( $\delta$ -Fe) + $\tau_1$	1740, 40 °C/хв
			—	1445	U <sub>4</sub>	L <sub>U4</sub> + (Mo) $\rightleftharpoons$ $\sigma$ + $\tau_1$	
			1565	—		ліквідус	



Таблиця. В.2 (продовження) — Температури фазових перетворень у сплавах системи Мо–Fe–В за даними ДТА.

1	2	3	4	5	6	7	8
10	Mo <sub>32</sub> Fe <sub>56</sub> B <sub>12</sub>	литий	—	1282		?	1660, 40 °C/хв
			<b>1295</b>	1295	U <sub>8</sub>	L <sub>U8</sub> + R ⇌ (δ-Fe) + τ <sub>1</sub>	
			1338	1335	U <sub>7</sub>	L <sub>U7</sub> + μ ⇌ R + τ <sub>1</sub>	
			1370	1356	U <sub>5</sub>	L <sub>U5</sub> + σ ⇌ μ + τ <sub>1</sub>	
		1250 °C 5 год	—	1275		?	1510, 40 °C/хв
			<b>1298</b>	1288	U <sub>8</sub>	L <sub>U8</sub> + R ⇌ (δ-Fe) + τ <sub>1</sub>	
			1339	—	U <sub>7</sub>	L <sub>U7</sub> + μ ⇌ R + τ <sub>1</sub>	
			<i>1360</i>	1369	U <sub>5</sub>	L <sub>U5</sub> + σ ⇌ μ + τ <sub>1</sub>	
11	Mo <sub>37</sub> Fe <sub>51</sub> B <sub>12</sub>	литий	—	1281		?	1630, 20 °C/хв
			1281	1290	U <sub>8</sub>	L <sub>U8</sub> + μ ⇌ R + τ <sub>1</sub>	
			1336	—	U <sub>7</sub>	L <sub>U7</sub> + μ ⇌ R + τ <sub>1</sub>	
			1377	1360	U <sub>5</sub>	L <sub>U5</sub> + σ ⇌ μ + τ <sub>1</sub>	
			—	1379	P <sub>1</sub>	L <sub>P2</sub> + σ + R ⇌ μ	
			<i>1427</i>	1413	U <sub>4</sub>	L <sub>U4</sub> + (Mo) ⇌ σ + τ <sub>1</sub>	
			<i>1545</i>	—			
		1300 °C 5 год	1301	1282	U <sub>7</sub>	L <sub>U7</sub> + R ⇌ (δ-Fe) + τ <sub>1</sub>	1610, 20 °C/хв
			1339	1291	U <sub>6</sub>	L <sub>U6</sub> + μ ⇌ R + τ <sub>1</sub>	
			1382	1370	U <sub>5</sub>	L <sub>U5</sub> + σ ⇌ μ + τ <sub>1</sub>	
			1423	1402	U <sub>4</sub>	L <sub>U4</sub> + (Mo) ⇌ σ + τ <sub>1</sub>	

Таблиця. В.2 (продовження) — Температури фазових перетворень у сплавах системи Мо–Fe–В за даними ДТА.

1	2	3	4	5	6	7	8
12	Mo <sub>41</sub> Fe <sub>47</sub> B <sub>12</sub>	литий	—	1282		?	1690, 20 °C/хв
			—	1292	U <sub>8</sub>	L <sub>U8</sub> + μ ⇌ R + τ <sub>1</sub>	
			1336	—	U <sub>7</sub>	L <sub>U7</sub> + μ ⇌ R + τ <sub>1</sub>	
			1365	1362	U <sub>5</sub>	L <sub>U5</sub> + σ ⇌ μ + τ <sub>1</sub>	
			1383	1384	P <sub>1</sub>	L <sub>P1</sub> + σ + R ⇌ μ	
			1457	1426	U <sub>4</sub>	L <sub>U4</sub> + (Mo) ⇌ σ + τ <sub>1</sub>	
			1505	1502			
		1300 °C 5 год	—	1285		?	1630, 20 °C/хв
			—	1293	U <sub>8</sub>	L <sub>U8</sub> + R ⇌ (δ-Fe) + τ <sub>1</sub>	
			1327	—	U <sub>7</sub>	L <sub>U7</sub> + μ ⇌ R + τ <sub>1</sub>	
			1370	1361	U <sub>5</sub>	L <sub>U5</sub> + σ ⇌ μ + τ <sub>1</sub>	
			1384	1387	P <sub>1</sub>	L <sub>P1</sub> + σ + R ⇌ μ	
1455	1421		U <sub>4</sub>	L <sub>U4</sub> + (Mo) ⇌ σ + τ <sub>1</sub>			
13	Mo <sub>47</sub> Fe <sub>41</sub> B <sub>12</sub>	литий	—	1226		?	1650, 20 °C/хв
			1239	1249	U <sub>9</sub>	L <sub>U9</sub> + (δ-Fe) ⇌ τ <sub>1</sub> + (γ-Fe)	
			—	1283		?	
			—	1293	U <sub>8</sub>	L <sub>U8</sub> + μ ⇌ R + τ <sub>1</sub>	
			1369	1367	U <sub>5</sub>	L <sub>U5</sub> + σ ⇌ μ + τ <sub>1</sub>	
			1386	—	P <sub>1</sub>	L <sub>P1</sub> + σ + R ⇌ μ	
			1460	1436	U <sub>4</sub>	L <sub>U4</sub> + (Mo) ⇌ σ + τ <sub>1</sub>	
		1400 °C 5 год	1566	1489	U <sub>3</sub>	L <sub>U3</sub> + Mo <sub>2</sub> B ⇌ (Mo) + τ <sub>1</sub>	1670, 20 °C/хв
			1295	1280	U <sub>8</sub>	L <sub>U8</sub> + R ⇌ (δ-Fe) + τ <sub>1</sub>	
			1333	1290	U <sub>7</sub>	L <sub>U7</sub> + μ ⇌ R + τ <sub>1</sub>	
			1353	1362	U <sub>5</sub>	L <sub>U5</sub> + σ ⇌ μ + τ <sub>1</sub>	
			1382	—	P <sub>1</sub>	L <sub>P1</sub> + σ + R ⇌ μ	
1450	1428		U <sub>4</sub>	L <sub>U4</sub> + (Mo) ⇌ σ + τ <sub>1</sub>			
1576	1548	U <sub>3</sub>	L <sub>U3</sub> + Mo <sub>2</sub> B ⇌ (Mo) + τ <sub>1</sub>				

Таблиця. В.2 (продовження) — Температури фазових перетворень у сплавах системи Мо–Fe–В за даними ДТА.

1	2	3	4	5	6	7	8
14	Mo <sub>56</sub> Fe <sub>32</sub> B <sub>12</sub>	литий	1040	1042		?	1680, 20 °C/хв
			1296	—	U <sub>8</sub>	L <sub>U8</sub> + R ⇌ (δ-Fe) + τ <sub>1</sub>	
			—	1344	U <sub>7</sub>	L <sub>U7</sub> + μ ⇌ R + τ <sub>1</sub>	
			1371	—	U <sub>5</sub>	L <sub>U5</sub> + μ ⇌ R + τ <sub>1</sub>	
			<b>1449</b>	1435	U <sub>4</sub>	L <sub>U4</sub> + (Mo) ⇌ σ + τ <sub>1</sub>	
			1572	1486	U <sub>3</sub>	L <sub>U3</sub> + Mo <sub>2</sub> B ⇌ (Mo) + τ <sub>1</sub>	
			—	1573		?	
			—	1641		?	
		1400 °C 5 год	1303	—	U <sub>8</sub>	L <sub>U8</sub> + R ⇌ (δ-Fe) + τ <sub>1</sub>	1690, 20 °C/хв
			1339	—	U <sub>7</sub>	L <sub>U7</sub> + μ ⇌ R + τ <sub>1</sub>	
			1370	1368	U <sub>5</sub>	L <sub>U5</sub> + σ ⇌ μ + τ <sub>1</sub>	
			<b>1445</b>	1433	U <sub>4</sub>	L <sub>U4</sub> + (Mo) ⇌ σ + τ <sub>1</sub>	
			1573	1480	U <sub>3</sub>	L <sub>U3</sub> + Mo <sub>2</sub> B ⇌ (Mo) + τ <sub>1</sub>	
15	Mo <sub>63</sub> Fe <sub>13</sub> B <sub>24</sub>	литий	1330	1304	U <sub>7</sub>	L <sub>U7</sub> + μ ⇌ R + τ <sub>1</sub>	1690, 20 °C/хв
			1365	1351	U <sub>5</sub>	L <sub>U5</sub> + σ ⇌ μ + τ <sub>1</sub>	
			1442	1433	U <sub>4</sub>	L <sub>U4</sub> + (Mo) ⇌ σ + τ <sub>1</sub>	
			1532	1501	U <sub>3</sub>	L <sub>U3</sub> + Mo <sub>2</sub> B ⇌ (Mo) + τ <sub>1</sub>	
		1400 °C 5 год	1357	—	U <sub>7</sub>	L <sub>U7</sub> + σ ⇌ μ + τ <sub>1</sub>	1690, 20 °C/хв
			1430	1436	U <sub>4</sub>	L <sub>U4</sub> + (Mo) ⇌ σ + τ <sub>1</sub>	
			<b>1542</b>	1501	U <sub>3</sub>	L <sub>U3</sub> + Mo <sub>2</sub> B ⇌ (Mo) + τ <sub>1</sub>	

Таблиця. В.2 (продовження) — Температури фазових перетворень у сплавах системи Мо–Fe–В за даними ДТА.

1	2	3	4	5	6	7	8		
27	Mo <sub>11</sub> Fe <sub>82</sub> B <sub>7</sub>	литий	736	716		( $\alpha$ -Fe) $\leftrightarrow$ ( $\alpha$ -Fe) <sup>f</sup>	1570, 20 °C/хв		
			<b>1180</b>	1262		початок плавлення			
			1298	1291	U <sub>8</sub>	L <sub>U8</sub> + R $\rightleftharpoons$ ( $\delta$ -Fe) + $\tau_1$			
28	Mo <sub>26</sub> Fe <sub>67</sub> B <sub>7</sub>	литий	—	1270	U <sub>9</sub>	L <sub>U9</sub> + $\delta$ -Fe $\rightleftharpoons$ $\tau_1$ + ( $\gamma$ -Fe)	1680, 40 °C/хв		
			<b>1297</b>	1297	U <sub>8</sub>	L <sub>U8</sub> + R $\rightleftharpoons$ ( $\delta$ -Fe) + $\tau_1$			
			1328	1355	U <sub>7</sub>	L <sub>U7</sub> + $\mu$ $\rightleftharpoons$ R + $\tau_1$			
			1365	—					
			1384	1395					
			1440	—		ліквідус			
		1240 °C 15 год			744	739		( $\alpha$ -Fe) $\leftrightarrow$ ( $\alpha$ -Fe) <sup>f</sup>	1450, 20 °C/хв
					<b>1304</b>	1277	U <sub>8</sub>	L <sub>U8</sub> + R $\rightleftharpoons$ ( $\delta$ -Fe) + $\tau_1$	
					—	1331	U <sub>7</sub>	L <sub>U7</sub> + $\mu$ $\rightleftharpoons$ R + $\tau_1$	
		29	Mo <sub>33</sub> Fe <sub>67</sub> B <sub>7</sub>	литий	<b>1296</b>	1263	U <sub>8</sub>	L <sub>U8</sub> + R $\rightleftharpoons$ ( $\alpha$ -Fe) + $\tau_1$	1495, 40 °C/хв
1340	1338				U <sub>7</sub>	L <sub>U7</sub> + $\mu$ $\rightleftharpoons$ R + $\tau_1$			
1240 °C 15 год					<b>1299</b>	1281	U <sub>8</sub>	L <sub>U8</sub> + R $\rightleftharpoons$ ( $\alpha$ -Fe) + $\tau_1$	1515, 20 °C/хв, розпл. випав
					1319	—			
					1345	1308	U <sub>7</sub>	L <sub>U7</sub> + $\mu$ $\rightleftharpoons$ R + $\tau_1$	
					1380	1361	U <sub>5</sub>	L <sub>U5</sub> + $\sigma$ $\rightleftharpoons$ $\mu$ + $\tau_1$	
					—	1408			
1532	—		ліквідус						

Таблиця. В.2 (продовження) — Температури фазових перетворень у сплавах системи Мо–Fe–В за даними ДТА.

1	2	3	4	5	6	7	8	
30	Mo <sub>45</sub> Fe <sub>48</sub> B <sub>7</sub>	литий	—	1277		просто зубець?	1740, 40 °C/хв	
			<b>1335</b>	1287	U <sub>7</sub>	L <sub>U7</sub> + μ ⇌ R + τ <sub>1</sub>		
			1383	—	U <sub>5</sub>	L <sub>U5</sub> + σ ⇌ μ + τ <sub>1</sub>		
			1409	1363				
			1445	—				
			1492	1472				
		1290 °C 15 год	—	1285				1620, 20 °C/хв, розпл., відлип
			—	1294	U <sub>8</sub>	L <sub>U8</sub> + R ⇌ (α-Fe) + τ <sub>1</sub>		
			<b>1340</b>	—	U <sub>7</sub>	L <sub>U7</sub> + μ ⇌ R + τ <sub>1</sub>		
			1380	—	U <sub>5</sub>	L <sub>U5</sub> + σ ⇌ μ + τ <sub>1</sub>		
			1388	1375	P <sub>1</sub>	L <sub>P1</sub> + σ + R ⇌ μ		
			1420	1395				
			1445	—	U <sub>4</sub>	L <sub>U4</sub> + (Mo) ⇌ σ + τ <sub>1</sub>		
			1465	—				
1485	1462							
31	Mo <sub>80,5</sub> Fe <sub>12,5</sub> B <sub>7</sub>	литий	1442	1430	U <sub>4</sub>	L <sub>U4</sub> + (Mo) ⇌ σ + τ <sub>1</sub>	1675, зберіг форму	
			1537	1488	U <sub>3</sub>	L <sub>U3</sub> + Mo <sub>2</sub> B ⇌ (Mo) + τ <sub>1</sub>		
			1562	—				
		1440 °C 20 год	1451	1431	U <sub>4</sub>	L <sub>U4</sub> + (Mo) ⇌ σ + τ <sub>1</sub>	1650, зберіг форму	
			1536	1482	U <sub>3</sub>	L <sub>U3</sub> + Mo <sub>2</sub> B ⇌ (Mo) + τ <sub>1</sub>		
		1760 °C 15 год	1277	—			1670, зберіг форму	
			1290	—	U <sub>3</sub>	L <sub>U3</sub> + R ⇌ (δ-Fe) + τ <sub>1</sub>		
			1334	—	U <sub>7</sub>	L <sub>U7</sub> + μ ⇌ R + τ <sub>1</sub>		
			1374	—	U <sub>5</sub>	L <sub>U5</sub> + σ ⇌ μ + τ <sub>1</sub>		
			1452	1441	U <sub>4</sub>	L <sub>U4</sub> + (Mo) ⇌ σ + τ <sub>1</sub>		
1542	1521	U <sub>3</sub>	L <sub>U3</sub> + Mo <sub>2</sub> B ⇌ (Mo) + τ <sub>1</sub>					

Таблиця. В.2 (продовження) — Температури фазових перетворень у сплавах системи Мо–Fe–В за даними ДТА.

1	2	3	4	5	6	7	8
32	Mo <sub>6</sub> Fe <sub>76</sub> B <sub>18</sub>	литий	—	620			1340, 40 °C/хв розпл., випав
			<b>1143</b>	1122	$E_1$	$L_{E1} \rightleftharpoons (\gamma\text{-Fe}) + \tau_1 + \tau_2$	
			1234	1163	$U_9$	$L_{U9} + (\delta\text{-Fe}) \rightleftharpoons \tau_1 + (\gamma\text{-Fe})$	
			1252	—		лівквідус	
		1090 °C 15 год	933	—		$(\gamma\text{-Fe}) \leftrightarrow (\alpha\text{-Fe})$	1335, 20 °C/хв розпл., випав
			—	1120			
			<b>1146</b>	1140		$L_{E1} \rightleftharpoons (\gamma\text{-Fe}) + \tau_1 + \tau_2$	
			—	1170			
33	Mo <sub>15</sub> Fe <sub>67</sub> B <sub>18</sub>	литий	765	677		$(\alpha\text{-Fe}) \leftrightarrow (\alpha\text{-Fe})^f$	1480, 40 °C/хв
			<b>1145</b>	1093	$E_1$	$L_{E1} \rightleftharpoons (\gamma\text{-Fe}) + \tau_1 + \tau_2$	
			1215	1186			
			1246	1266	$U_9$	$L_{U9} + (\delta\text{-Fe}) \rightleftharpoons \tau_1 + (\gamma\text{-Fe})$	
33	Mo <sub>15</sub> Fe <sub>67</sub> B <sub>1</sub>	1090 °C 15 год	769	757		$(\alpha\text{-Fe}) \leftrightarrow (\alpha\text{-Fe})^f$	1410, 20 °C/хв оплавлений трохи
			930	—		$(\gamma\text{-Fe}) \leftrightarrow (\alpha\text{-Fe})$	
			<b>1145</b>	1093	$E_1$	$L_{E1} \rightleftharpoons (\gamma\text{-Fe}) + \tau_1 + \tau_2$	
			1222	1196			
			1243	1273	$U_9$	$L_{U9} + (\delta\text{-Fe}) \rightleftharpoons \tau_1 + (\gamma\text{-Fe})$	
			1321	—			
34	Mo <sub>44</sub> Fe <sub>38</sub> B <sub>18</sub>	литий	—	1272			1720, 40 °C/хв
			1329	1287			
			<b>1352</b>	1345	$U_6$	$L_{U6} + \sigma \rightleftharpoons \tau_1 + R$	
			1380	1352	$U_5$	$L_{U5} + \sigma \rightleftharpoons \mu + \tau_1$	
			1455	1413	$U_4$	$L_{U4} + (\text{Mo}) \rightleftharpoons \sigma + \tau_1$	
			1560	1480			

Таблиця. В.2 (продовження) — Температури фазових перетворень у сплавах системи Мо–Fe–В за даними ДТА.

1	2	3	4	5	6	7	8
34	Mo <sub>44</sub> Fe <sub>38</sub> B <sub>18</sub>	1290 °C 15 год	—	1282			1615, 20 °C/хв розпл., випав
			<b>1345</b>	1297	U <sub>7</sub>	L <sub>U7</sub> + σ ⇌ τ <sub>1</sub> + R	
			1380	—	U <sub>5</sub>	L <sub>U5</sub> + σ ⇌ μ + τ <sub>1</sub>	
			1425	1365			
			1465	1425	U <sub>4</sub>	L <sub>U4</sub> + (Mo) ⇌ σ + τ <sub>1</sub>	
35	Mo <sub>17</sub> Fe <sub>59</sub> B <sub>24</sub>	литий	—	690		(α-Fe) ↔ (α-Fe) <sup>f</sup>	1720, 40 °C/хв
			951	—		(γ-Fe) ↔ (α-Fe)	
			<b>1146</b>	1088	E <sub>1</sub>	L <sub>E1</sub> ⇌ (γ-Fe) + τ <sub>1</sub> + τ <sub>2</sub>	
			1214	1211			
			—	1427			
		1090 °C 15 год	773	691		(α-Fe) ↔ (α-Fe) <sup>f</sup>	1445, 20 °C/хв зберіг форму
			921	—		(γ-Fe) ↔ (α-Fe)	
			<b>1145</b>	1102	E <sub>1</sub>	L <sub>E1</sub> ⇌ (γ-Fe) + τ <sub>1</sub> + τ <sub>2</sub>	
			1182	—			
			1198	—			
36	Mo <sub>35</sub> Fe <sub>41</sub> B <sub>24</sub>	литий	1293	1288	U <sub>8</sub>	L <sub>U8</sub> + R ⇌ (δ-Fe) + τ <sub>1</sub>	1730, 20 °C/хв, зберіг оплавле- ність, випав
			1327	1326	U <sub>7</sub>	L <sub>U7</sub> + σ ⇌ τ <sub>1</sub> + R	
		1210 °C 15 год	<b>1303</b>	1300	U <sub>8</sub>	L <sub>U8</sub> + R ⇌ (δ-Fe) + τ <sub>1</sub>	1635, 20 °C/хв, зберіг форму
			1318	—			
			1342	1328	U <sub>7</sub>	L <sub>U7</sub> + σ ⇌ τ <sub>1</sub> + R	
			1376	1345	U <sub>5</sub>	L <sub>U5</sub> + σ ⇌ μ + τ <sub>1</sub>	
			1490	—	U <sub>4</sub>	L <sub>U4</sub> + (Mo) ⇌ σ + τ <sub>1</sub>	
		1280 °C 25 год	<b>1303</b>	1294	U <sub>8</sub>	L <sub>U8</sub> + R ⇌ (δ-Fe) + τ <sub>1</sub>	1670, 20 °C/хв трохи оплавлен.
			1342	1328	U <sub>7</sub>	L <sub>U7</sub> + σ ⇌ τ <sub>1</sub> + R	
			1542	—	U <sub>3</sub>	L <sub>U3</sub> + Mo <sub>2</sub> B ⇌ (Mo) + τ <sub>1</sub>	

Таблиця. В.2 (продовження) — Температури фазових перетворень у сплавах системи Мо–Fe–В за даними ДТА.

1	2	3	4	5	6	7	8
37	Mo <sub>6</sub> Fe <sub>64</sub> B <sub>30</sub>	литий	1140	1115	$E_1$	$L_{E1} \rightleftharpoons (\gamma\text{-Fe}) + \tau_1 + \tau_2$	1520, 40 °C/хв розпл., випав
			<b>1162</b>	1133	$U_{10}$	$L_{U10} + (\gamma\text{-Fe}) \rightleftharpoons \tau_1 + \tau_2$	
			1328	1224	$U_6$	$L_{U1} + \text{FeB} \rightleftharpoons \tau_1 + \text{Fe}_2\text{B}$	
		1090 °C 15 год	1149	1125	$E_1$	$L_{E1} \rightleftharpoons (\gamma\text{-Fe}) + \tau_1 + \tau_2$	1485, 20 °C/хв розпл., випав
			<b>1160</b>	1141	$U_{10}$	$L_{U10} + (\gamma\text{-Fe}) \rightleftharpoons \tau_1 + \tau_2$	
			1308	1264			
38	Mo <sub>26</sub> Fe <sub>44</sub> B <sub>30</sub>	литий	—	630		$(\alpha\text{-Fe}) \leftrightarrow (\alpha\text{-Fe})^f?$	1680, 20 °C/хв, сидить в установці
			945	—		$(\gamma\text{-Fe}) \leftrightarrow (\alpha\text{-Fe})$	
			<b>1130</b>	1070	$E_1$	$L_{E1} \rightleftharpoons (\gamma\text{-Fe}) + \tau_1 + \tau_2$	
			1180	1235			
		1090 °C 15 год	775	750		$(\alpha\text{-Fe}) \leftrightarrow (\alpha\text{-Fe})^f$	1630, зберіг форму
			940	—		$(\gamma\text{-Fe}) \leftrightarrow (\alpha\text{-Fe})$	
			<b>1153</b>	1113	$E_1$	$L_{E1} \rightleftharpoons (\gamma\text{-Fe}) + \tau_1 + \tau_2$	
			1185	1250			
39	Mo <sub>61</sub> Fe <sub>9</sub> B <sub>30</sub>	литий	1250	—			1675, 20 °C/хв, зберіг форму
			1442	—	$U_4$	$L_{U4} + (\text{Mo}) \rightleftharpoons \sigma + \tau_1$	
			1453	—		зворотній зубець	
		1280 °C 25 год	<b>1525</b>	1518	$U_3$	$L_{U3} + \text{Mo}_2\text{B} \rightleftharpoons (\text{Mo}) + \tau_1$	1670, 20 °C/хв, зберіг форму
			1363	1357			
			1441	1425	$U_4$	$L_{U4} + (\text{Mo}) \rightleftharpoons \sigma + \tau_1$	
40	Mo <sub>17</sub> Fe <sub>43</sub> B <sub>40</sub>	литий	<b>1357</b>	1350	$U_6$	$L_{U6} + \text{FeB} \rightleftharpoons \tau_1 + \text{Fe}_2\text{B}$	1720, 40 °C/хв
			1431	1395			
		1290 °C 15 год	<b>1363</b>	1358	$U_6$	$L_{U6} + \text{FeB} \rightleftharpoons \tau_1 + \text{Fe}_2\text{B}$	1610, 20 °C/хв, оплавивсь середньо, випав
			1413	1420			
41	Mo <sub>55</sub> Fe <sub>5</sub> B <sub>40</sub>	литий	1340	—	$U_7$	$L_{U7} + \sigma \rightleftharpoons \tau_1 + \text{R}$	1670, зберіг форму
			1527	—	$U_3$	$L_{U3} + \text{Mo}_2\text{B} \rightleftharpoons (\text{Mo}) + \tau_1$	



## ДОДАТОК Г

### Оптимізовані термодинамічні параметри для подвійної обмежуючої системи Fe–V і потрійної Mo–Fe–V

Термодинамічний опис кожної з систем розпочинаються із блока, який визначає елементи (ELEMENT) та складові (SPECIES) системи. Далі йдуть блоки із термодинамічними параметрами, які описують температурні та концентраційні залежності енергій Гіббса всіх фаз обох вказаних систем.

Всі величини приведені в одиницях СІ на одну формульну одиницю. Функції мають температурний інтервал достовірності  $298,15 < T < 6000$  К, якщо не вказано інше.

Параметри унарних твердих і рідких фаз запозичені із бази даних SGTE Unary (Pure Elements) TDB v5.1: PURE5 – Version 5.1 (with modifications in June 2010). Developed by SGTE and TCSAB [Sept 2002 – June 2010]. Producer: SGTE (Scientific Group Thermodata Europe).

Термодинамічний опис потрійної системи Mo–Fe–V включає отримані в рамках цієї роботи оптимізовані термодинамічні параметри подвійної обмежуючої системи Fe–V. Описи двох інших подвійних обмежуючих систем запозичені із літератури: Mo–V — з роботи Вітусевича та ін. [61] , а Mo–Fe — з роботи Райкумара та Харі Кумара [34].

## Г.1. Термодинамічні параметри системи Fe–B

ELEMENT	SER	MASS	H298-H0	S298
VA	VACUUM	0.0000E+00	0.0000E+00	0.0000E+00
B	BETA_RHOMBO_B	1.0811E+01	1.2220E+03	5.9000E+00
FE	BCC_A2	5.5847E+01	4.4890E+03	2.7280E+01

### LIQUID

CONSTITUENTS: B, FE

$G(\text{LIQUID}, \text{B}; 0) - H_{298}(\text{BETA\_RHOMBO\_B}, \text{B}; 0) = + \text{GLIQB}$

$G(\text{LIQUID}, \text{FE}; 0) - H_{298}(\text{BCC\_A2}, \text{FE}; 0) = + \text{GLIQFE}$

$L(\text{LIQUID}, \text{B}, \text{FE}; 0) = -143907 + 44.467 * T$

$L(\text{LIQUID}, \text{B}, \text{FE}; 1) = +10780 - 1.234 * T$

$L(\text{LIQUID}, \text{B}, \text{FE}; 2) = +78151 - 35.315 * T$

$L(\text{LIQUID}, \text{B}, \text{FE}; 3) = - 14356$

$L(\text{LIQUID}, \text{B}, \text{FE}; 4) = -31378 + 12.85 * T$

### BCC\_A2

2 SUBLATTICES, SITES 1: 3

CONSTITUENTS: FE : B, VA

$G(\text{BCC\_A2}, \text{FE}; \text{B}; 0) - 3 H_{298}(\text{BETA\_RHOMBO\_B}, \text{B}; 0) - H_{298}(\text{BCC\_A2}, \text{FE}; 0) = + \text{GHSERFE} + 3 * \text{GBBCC} - 611 + 97.048 * T$

$G(\text{BCC\_A2}, \text{FE}; \text{VA}; 0) - H_{298}(\text{BCC\_A2}, \text{FE}; 0) = + \text{GHSERFE}$

$\text{TC}(\text{BCC\_A2}, \text{FE}; \text{VA}; 0) = +1043$

$\text{BMAGN}(\text{BCC\_A2}, \text{FE}; \text{VA}; 0) = +2.22$

### FCC\_A1

2 SUBLATTICES, SITES 1: 1

CONSTITUENTS: FE : B, VA

$G(\text{FCC\_A1}, \text{FE}; \text{B}; 0) - H_{298}(\text{BETA\_RHOMBO\_B}, \text{B}; 0) - H_{298}(\text{BCC\_A2}, \text{FE}; 0) = + \text{GFCCFE} + \text{GBFCC} - 60180 + 52.683 * T$

$G(\text{FCC\_A1}, \text{FE}; \text{VA}; 0) - H_{298}(\text{BCC\_A2}, \text{FE}; 0) = + \text{GFCCFE}$

$\text{TC}(\text{FCC\_A1}, \text{FE}; \text{VA}; 0) = -201$

$\text{BMAGN}(\text{FCC\_A1}, \text{FE}; \text{VA}; 0) = -2.1$

### BETA\_RHOMBO\_B

CONSTITUENTS: B, FE

$G(\text{BETA\_RHOMBO\_B}, \text{B}; 0) - H_{298}(\text{BETA\_RHOMBO\_B}, \text{B}; 0) = + \text{GHSERBB}$

$G(\text{BETA\_RHOMBO\_B}, \text{FE}; 0) - H_{298}(\text{BCC\_A2}, \text{FE}; 0) = + \text{GHSERFE} + 5000$

$L(\text{BETA\_RHOMBO\_B}, \text{B}, \text{FE}; 0) = +13276$

### TP\_FE3B

2 SUBLATTICES, SITES .75: .25

CONSTITUENTS: FE : B

$\text{TC}(\text{TP\_FE3B}, \text{FE}; \text{B}; 0) = + 723$

$\text{BMAGN}(\text{TP\_FE3B}, \text{FE}; \text{B}; 0) = + 2$

$G(\text{TP\_FE3B}, \text{FE}; \text{B}; 0) - 0.25 H_{298}(\text{BETA\_RHOMBO\_B}, \text{B}; 0) - 0.75 H_{298}(\text{BCC\_A2}, \text{FE}; 0) = +.75 * \text{GHSERFE} + .25 * \text{GHSERBB} - 7655 - 4.81 * T$

### BCT\_FE3B

2 SUBLATTICES, SITES .75: .25  
CONSTITUENTS: FE : B  
TC(BCT\_FE3B,FE:B;0) = + 789  
BMAGN(BCT\_FE3B,FE:B;0) = +1.99  
G(BCT\_FE3B,FE:B;0) - 0.25 H298(BETA\_RHOMBO\_B,B;0) - 0.75  
H298(BCC\_A2,FE;0) = + .75\*GHSEFE + .25\*GHSEBB - 18950 - 3.1\*T  
+ 1.04\*T\*LN(T)

### FE2B

2 SUBLATTICES, SITES 2: 1  
CONSTITUENTS: FE : B  
G(FE2B,FE:B;0) - H298(BETA\_RHOMBO\_B,B;0) - 2 H298(BCC\_A2,FE;0) = - 95113 +  
500.492\*T - 81.307\*T\*LN(T) - .007071\*T\*\*2 + 731991\*T\*\*(-1)  
TC(FE2B,FE:B;0) = +1015  
BMAGN(FE2B,FE:B;0) = +1.91

### MB\_B27

2 SUBLATTICES, SITES 1: 1  
CONSTITUENTS: B,FE : B,FE  
G(MB\_B27,B:B;0) - 2 H298(BETA\_RHOMBO\_B,B;0) = +2\*GHSEBB + 65000  
G(MB\_B27,FE:B;0) - H298(BETA\_RHOMBO\_B,B;0) - H298(BCC\_A2,FE;0) =  
-84530 + 321.971\*T - 50\*T\*LN(T) - .005\*T\*\*2 + 530000\*T\*\*(-1)  
TC(MB\_B27,FE:B;0) = +580  
BMAGN(MB\_B27,FE:B;0) = +1.09  
G(MB\_B27,B:FE;0) - H298(BETA\_RHOMBO\_B,B;0) - H298(BCC\_A2,FE;0) =  
+GHSEBB + GHSEFE + 40000  
G(MB\_B27,FE:FE;0) - 2 H298(BCC\_A2,FE;0) = + 2\*GHSEFE + 30000

### MB\_B33

2 SUBLATTICES, SITES 1: 1  
CONSTITUENTS: B,FE : B,FE  
G(MB\_B33,B:B;0) - 2 H298(BETA\_RHOMBO\_B,B;0) = + 2\*GHSEBB + 65000  
G(MB\_B33,FE:B;0) - H298(BETA\_RHOMBO\_B,B;0) - H298(BCC\_A2,FE;0) =  
-84530 + 321.971\*T - 50\*T\*LN(T) - .005\*T\*\*2 + 530000\*T\*\*(-1) - 3527 + 2.375\*T  
TC(MB\_B33,FE:B;0) = +580  
BMAGN(MB\_B33,FE:B;0) = +1.09  
G(MB\_B33,B:FE;0) - H298(BETA\_RHOMBO\_B,B;0) - H298(BCC\_A2,FE;0) =  
+ GHSEBB + GHSEFE + 40000  
G(MB\_B33,FE:FE;0) - 2 H298(BCC\_A2,FE;0) = + 2\*GHSEFE + 30000

## Г.2. Термодинамічні параметри системи Мо–Fe–В

ELEMENT	SER	MASS	H298-H0	S298
VA	VACUUM	0.0000E+00	0.0000E+00	0.0000E+00
B	BETA_RHOMBO_B	1.0811E+01	1.2220E+03	5.9000E+00
FE	BCC_A2	5.5847E+01	4.4890E+03	2.7280E+01
MO	BCC_A2	9.5940E+01	4.5890E+03	2.8560E+01

### LIQUID

CONSTITUENTS: B,FE,MO

$G(\text{LIQUID},\text{B};0)-H_{298}(\text{BETA\_RHOMBO\_B},\text{B};0) = +\text{GLIQB}$

$G(\text{LIQUID},\text{FE};0)-H_{298}(\text{BCC\_A2},\text{FE};0) = +\text{GLIQFE}$

$G(\text{LIQUID},\text{MO};0)-H_{298}(\text{BCC\_A2},\text{MO};0) = 298.15 < T < 5000.00: +\text{GLIQMO}$

$L(\text{LIQUID},\text{B},\text{FE};0) = -143907+44.467*T$

$L(\text{LIQUID},\text{B},\text{FE};1) = +10780-1.234*T$

$L(\text{LIQUID},\text{B},\text{FE};2) = +78151-35.315*T$

$L(\text{LIQUID},\text{B},\text{FE};3) = -14356$

$L(\text{LIQUID},\text{B},\text{FE};4) = -31378+12.85*T$

$L(\text{LIQUID},\text{B},\text{FE},\text{MO};0) = 298.15 < T < 4000.00: +247000-233*T$

$L(\text{LIQUID},\text{B},\text{FE},\text{MO};1) = 298.15 < T < 4000.00: -91301-123*T$

$L(\text{LIQUID},\text{B},\text{FE},\text{MO};2) = 298.15 < T < 4000.00: +584000-298*T$

$L(\text{LIQUID},\text{B},\text{MO};0) = -181658+24.187*T$

$L(\text{LIQUID},\text{B},\text{MO};1) = +22000-16.103*T$

$L(\text{LIQUID},\text{B},\text{MO};2) = +29223$

$L(\text{LIQUID},\text{FE},\text{MO};0) = -11712+2.917*T$

### BCC\_A2

2 SUBLATTICES, SITES 1: 3

CONSTITUENTS: FE,MO : B,VA

$G(\text{BCC\_A2},\text{FE};\text{B};0) - 3 H_{298}(\text{BETA\_RHOMBO\_B},\text{B};0) - H_{298}(\text{BCC\_A2},\text{FE};0) = +\text{GHSERFE} + 3 * \text{GBBCC} - 611 + 97.048 * T$

$G(\text{BCC\_A2},\text{MO};\text{B};0) - 3 H_{298}(\text{BETA\_RHOMBO\_B},\text{B};0) - H_{298}(\text{BCC\_A2},\text{MO};0) = +\text{GHSERMO} + 3 * \text{GBBCC} - 240000 + 100 * T$

$G(\text{BCC\_A2},\text{FE};\text{VA};0) - H_{298}(\text{BCC\_A2},\text{FE};0) = +\text{GHSERFE}$

$\text{TC}(\text{BCC\_A2},\text{FE};\text{VA};0) = +1043$

$\text{BMAGN}(\text{BCC\_A2},\text{FE};\text{VA};0) = +2.22$

$G(\text{BCC\_A2},\text{MO};\text{VA};0) - H_{298}(\text{BCC\_A2},\text{MO};0) = +\text{GHSERMO}$

$L(\text{BCC\_A2},\text{FE},\text{MO};\text{B},\text{VA};0) = +300000$

$L(\text{BCC\_A2},\text{MO};\text{B},\text{VA};0) = -150000 + 75 * T$

$L(\text{BCC\_A2},\text{FE},\text{MO};\text{VA};0) = +38849 - 9.539 * T$

$L(\text{BCC\_A2},\text{FE},\text{MO};\text{VA};1) = -8988$

$\text{TC}(\text{BCC\_A2},\text{FE},\text{MO};\text{VA};0) = +334$

$\text{TC}(\text{BCC\_A2},\text{FE},\text{MO};\text{VA};1) = +531$

## FCC\_A1

2 SUBLATTICES, SITES 1: 1  
CONSTITUENTS: FE,MO : B,VA  
G(FCC\_A1,FE:B;0)-H298(BETA\_RHOMBO\_B,B;0)-H298(BCC\_A2,FE;0)  
=+GFCCFE+GBFCC-60180+52.683\*T  
G(FCC\_A1,MO:B;0)-H298(BETA\_RHOMBO\_B,B;0)-H298(BCC\_A2,MO;0) =  
+GFCCMO+GBFCC+10000  
G(FCC\_A1,FE:VA;0)-H298(BCC\_A2,FE;0) = +GFCCFE  
TC(FCC\_A1,FE:VA;0) = -201  
BMAGN(FCC\_A1,FE:VA;0) = -2.1  
G(FCC\_A1,MO:VA;0)-H298(BCC\_A2,MO;0) = 298.15<T< 5000.00: +GFCCMO  
L(FCC\_A1,FE,MO:VA;0) = +20978-11.843\*T

## BETA\_RHOMBO\_B

EXCESS MODEL IS REDLICH-KISTER\_MUGGIANU  
CONSTITUENTS: B,FE,MO  
G(BETA\_RHOMBO\_B,B;0)-H298(BETA\_RHOMBO\_B,B;0) = +GHSERBB  
G(BETA\_RHOMBO\_B,FE;0)-H298(BCC\_A2,FE;0) = +GHSERFE + 5000  
G(BETA\_RHOMBO\_B,MO;0)-H298(BCC\_A2,MO;0) = +GHSERMO +5000  
L(BETA\_RHOMBO\_B,B,FE;0) = +13276  
L(BETA\_RHOMBO\_B,B,MO;0) = -27457  
L(BETA\_RHOMBO\_B,FE,MO;0) = +5000

## M2B

2 SUBLATTICES, SITES 2: 1  
CONSTITUENTS: FE,MO,VA : B,VA  
TC(M2B,FE:B;0) = +1015  
BMAGN(M2B,FE:B;0) = + 1.91  
G(M2B,FE:B;0)-H298(BETA\_RHOMBO\_B,B;0)- 2 H298(BCC\_A2,FE;0) = -  
95113+500.492\*T  
-81.307\*T\*LN(T)-.007071\*T\*\*2+731991\*T\*\*(-1)  
G(M2B,MO:B;0)-H298(BETA\_RHOMBO\_B,B;0)- 2 H298(BCC\_A2,MO;0)  
=+2\*GHSERMO+GHSERBB  
-130159+26.286\*T-3.6\*T\*LN(T)+.0045\*T\*\*2  
G(M2B,VA:B;0)-H298(BETA\_RHOMBO\_B,B;0) = +GHSERBB+36438  
TC(M2B,FE:VA;0) = +1043  
BMAGN(M2B,FE:VA;0) = +2.22  
G(M2B,FE:VA;0)- 2 H298(BCC\_A2,FE;0) = +2\*GHSERFE+22000  
G(M2B,MO:VA;0)- 2 H298(BCC\_A2,MO;0) = +2\*GHSERMO+11793+16.374\*T  
G(M2B,VA:VA;0) = +12.375\*T  
TC(M2B,FE,MO:B;0) = -2000  
L(M2B,FE,MO:B;0) = +16480-13.16\*T  
L(M2B,FE,MO:B;1) = -9798+21.73\*T  
L(M2B,FE,VA:B;0) = +96\*T  
L(M2B,FE:B,VA;0) = +96\*T  
L(M2B,MO:B,VA;0) = +11646

MB\_B27

2 SUBLATTICES, SITES 1: 1  
 CONSTITUENTS: B,FE,MO : B,FE  
 $G(\text{MB\_B27},\text{B};\text{B};0) - 2 \text{H298}(\text{BETA\_RHOMBO\_B},\text{B};0) = +2*\text{GHSERBB}+65000$   
 $G(\text{MB\_B27},\text{FE};\text{B};0) - \text{H298}(\text{BETA\_RHOMBO\_B},\text{B};0) - \text{H298}(\text{BCC\_A2},\text{FE};0) = -84530$   
 $+321.971*T - 50*T*\text{LN}(T) - .005*T**2 + 530000*T**(-1)$   
 $\text{TC}(\text{MB\_B27},\text{FE};\text{B};0) = +580$   
 $\text{BMAGN}(\text{MB\_B27},\text{FE};\text{B};0) = +1.09$   
 $G(\text{MB\_B27},\text{MO};\text{B};0) - \text{H298}(\text{BETA\_RHOMBO\_B},\text{B};0) - \text{H298}(\text{BCC\_A2},\text{MO};0) =$   
 $+\text{GHSERBB}+\text{GHSERMO}+10000$   
 $G(\text{MB\_B27},\text{B};\text{FE};0) - \text{H298}(\text{BETA\_RHOMBO\_B},\text{B};0) - \text{H298}(\text{BCC\_A2},\text{FE};0) =$   
 $+\text{GHSERBB}+\text{GHSERFE}+40000$   
 $G(\text{MB\_B27},\text{FE};\text{FE};0) - 2 \text{H298}(\text{BCC\_A2},\text{FE};0) = +2*\text{GHSERFE}+30000$   
 $G(\text{MB\_B27},\text{MO};\text{FE};0) - \text{H298}(\text{BCC\_A2},\text{FE};0) - \text{H298}(\text{BCC\_A2},\text{MO};0) =$   
 $+\text{GHSERFE}+\text{GHSERMO}+10000$   
 $\text{L}(\text{MB\_B27},\text{FE},\text{MO};\text{B};0) = -125726 - 14.5*T$

MB\_B33

2 SUBLATTICES, SITES 1: 1  
 CONSTITUENTS: B,FE,MO,VA : B,FE,VA  
 $G(\text{MB\_B33},\text{B};\text{B};0) - 2 \text{H298}(\text{BETA\_RHOMBO\_B},\text{B};0) = +2*\text{GHSERBB}+65000$   
 $G(\text{MB\_B33},\text{FE};\text{B};0) - \text{H298}(\text{BETA\_RHOMBO\_B},\text{B};0) - \text{H298}(\text{BCC\_A2},\text{FE};0) = -84530$   
 $+321.971*T - 50*T*\text{LN}(T) - .005*T**2 + 530000*T**(-1) - 3527 + 2.375*T$   
 $\text{TC}(\text{MB\_B33},\text{FE};\text{B};0) = +580$   
 $\text{BMAGN}(\text{MB\_B33},\text{FE};\text{B};0) = +1.09$   
 $G(\text{MB\_B33},\text{MO};\text{B};0) - \text{H298}(\text{BETA\_RHOMBO\_B},\text{B};0) - \text{H298}(\text{BCC\_A2},\text{MO};0) =$   
 $+\text{GHSERMO}+\text{GHSERBB} - 104634 + 1.894*T$   
 $G(\text{MB\_B33},\text{VA};\text{B};0) - \text{H298}(\text{BETA\_RHOMBO\_B},\text{B};0) = +\text{GHSERBB}+42000$   
 $G(\text{MB\_B33},\text{B};\text{FE};0) - \text{H298}(\text{BETA\_RHOMBO\_B},\text{B};0) - \text{H298}(\text{BCC\_A2},\text{FE};0) =$   
 $+\text{GHSERBB}+\text{GHSERFE}+40000$   
 $G(\text{MB\_B33},\text{FE};\text{FE};0) - 2 \text{H298}(\text{BCC\_A2},\text{FE};0) = +2*\text{GHSERFE}+30000$   
 $G(\text{MB\_B33},\text{MO};\text{FE};0) - \text{H298}(\text{BCC\_A2},\text{FE};0) - \text{H298}(\text{BCC\_A2},\text{MO};0) =$   
 $+\text{GHSERMO}+\text{GHSERFE}+10000$   
 $G(\text{MB\_B33},\text{VA};\text{FE};0) - \text{H298}(\text{BCC\_A2},\text{FE};0) = +\text{GHSERFE}+75000$   
 $G(\text{MB\_B33},\text{B};\text{VA};0) - \text{H298}(\text{BETA\_RHOMBO\_B},\text{B};0) = +\text{GHSERBB}+42000$   
 $G(\text{MB\_B33},\text{FE};\text{VA};0) - \text{H298}(\text{BCC\_A2},\text{FE};0) = +\text{GHSERFE}+75000$   
 $G(\text{MB\_B33},\text{MO};\text{VA};0) - \text{H298}(\text{BCC\_A2},\text{MO};0) = +\text{GHSERMO}+48000$   
 $G(\text{MB\_B33},\text{VA};\text{VA};0) = +30*T$   
 $\text{L}(\text{MB\_B33},\text{FE},\text{VA};\text{B};0) = +150000$   
 $\text{L}(\text{MB\_B33},\text{FE},\text{MO};\text{B};0) = +10583 - 175*T + 34*T*\text{LN}(T) - .116*T**2 + 3.6E-05*T**3 -$   
 $1.14E-19*T**7$   
 $\text{L}(\text{MB\_B33},\text{FE},\text{MO};\text{B};1) = +60000$   
 $\text{L}(\text{MB\_B33},\text{FE};\text{B},\text{VA};0) = +150000$   
 $\text{L}(\text{MB\_B33},\text{MO};\text{B},\text{VA};0) = +6000$   
 $\text{L}(\text{MB\_B33},\text{B},\text{VA};\text{FE};0) = +150000$   
 $\text{L}(\text{MB\_B33},\text{B};\text{FE},\text{VA};0) = +150000$

MOB\_A

2 SUBLATTICES, SITES .5: .5  
 CONSTITUENTS: FE,MO,VA : B,VA  
 $G(\text{MOB\_A,FE:B;0}) - 0.5 \text{ H298}(\text{BETA\_RHOMBO\_B,B;0}) - 0.5 \text{ H298}(\text{BCC\_A2,FE;0})$   
 $= +.5 * \text{GHSE RFE} + .5 * \text{GHSE RBB} - 20000$   
 $G(\text{MOB\_A,MO:B;0}) - 0.5 \text{ H298}(\text{BETA\_RHOMBO\_B,B;0}) - 0.5 \text{ H298}(\text{BCC\_A2,MO;0})$   
 $= +.5 * \text{GHSE RMO} + .5 * \text{GHSE RBB} - 54990 - .098 * T + .3 * T * \text{LN}(T)$   
 $G(\text{MOB\_A,VA:B;0}) - 0.5 \text{ H298}(\text{BETA\_RHOMBO\_B,B;0}) = +.5 * \text{GHSE RBB} + 28579$   
 $G(\text{MOB\_A,FE:VA;0}) - 0.5 \text{ H298}(\text{BCC\_A2,FE;0}) = +.5 * \text{GHSE RFE} + 5000$   
 $G(\text{MOB\_A,MO:VA;0}) - 0.5 \text{ H298}(\text{BCC\_A2,MO;0}) = +.5 * \text{GHSE RMO} + 88805$   
 $G(\text{MOB\_A,VA:VA;0}) = +1000000$   
 $L(\text{MOB\_A,FE,MO:B;0}) = +61435$   
 $L(\text{MOB\_A,FE,MO:B;1}) = +62000 + 20.7 * T$   
 $L(\text{MOB\_A,MO:B,VA;0}) = -75000$

MO2B5

2 SUBLATTICES, SITES .32: .68  
 CONSTITUENTS: FE,MO,VA : B,VA  
 $G(\text{MO2B5,FE:B;0}) - 0.68 \text{ H298}(\text{BETA\_RHOMBO\_B,B;0}) - 0.32 \text{ H298}(\text{BCC\_A2,FE;0}) =$   
 $+ .32 * \text{GHSE RFE} + .68 * \text{GHSE RBB} + 75000$   
 $G(\text{MO2B5,MO:B;0}) - 0.68 \text{ H298}(\text{BETA\_RHOMBO\_B,B;0}) - 0.32 \text{ H298}(\text{BCC\_A2,MO;0})$   
 $= + .32 * \text{GHSE RMO} + .68 * \text{GHSE RBB} - 43973 - 1.328 * T + .35 * T * \text{LN}(T)$   
 $G(\text{MO2B5,VA:B;0}) - 0.68 \text{ H298}(\text{BETA\_RHOMBO\_B,B;0}) =$   
 $+ .68 * \text{GHSE RBB} + 8946 + 2.486 * T$   
 $G(\text{MO2B5,FE:VA;0}) - 0.32 \text{ H298}(\text{BCC\_A2,FE;0}) = + .32 * \text{GHSE RFE} + 75000$   
 $G(\text{MO2B5,MO:VA;0}) - 0.32 \text{ H298}(\text{BCC\_A2,MO;0}) = + .32 * \text{GHSE RMO} + 9133$   
 $G(\text{MO2B5,VA:VA;0}) = +19.827 * T$   
 $L(\text{MO2B5,FE,MO:B;0}) = -97227 - 9.5 * T$

MOB2

2 SUBLATTICES, SITES 1: 2  
 CONSTITUENTS: B,FE,MO : B,MO  
 $G(\text{MOB2,B:B;0}) - 3 \text{ H298}(\text{BETA\_RHOMBO\_B,B;0}) = +3 * \text{GHSE RBB} + 89628$   
 $G(\text{MOB2,FE:B;0}) - 2 \text{ H298}(\text{BETA\_RHOMBO\_B,B;0}) - \text{H298}(\text{BCC\_A2,FE;0})$   
 $= + \text{GHSE RFE} + 2 * \text{GHSE RBB} + 15000$   
 $G(\text{MOB2,MO:B;0}) - 2 \text{ H298}(\text{BETA\_RHOMBO\_B,B;0}) - \text{H298}(\text{BCC\_A2,MO;0}) = +$   
 $\text{GHSE RMO} + 2 * \text{GHSE RBB} - 110325 - 7.281 * T$   
 $G(\text{MOB2,B:MO;0}) - \text{H298}(\text{BETA\_RHOMBO\_B,B;0}) - 2 \text{ H298}(\text{BCC\_A2,MO;0})$   
 $= + 2 * \text{GHSE RMO} + \text{GHSE RBB} - 29580$   
 $G(\text{MOB2,FE:MO;0}) - \text{H298}(\text{BCC\_A2,FE;0}) - 2 \text{ H298}(\text{BCC\_A2,MO;0})$   
 $= + \text{GHSE RFE} + 2 * \text{GHSE RMO} + 15000$   
 $G(\text{MOB2,MO:MO;0}) - 3 \text{ H298}(\text{BCC\_A2,MO;0}) = +3 * \text{GHSE RMO} + 165000$   
 $L(\text{MOB2,B,MO:B;0}) = +1848975$   
 $L(\text{MOB2,FE,MO:B;0}) = -82000 - 10 * T$   
 $L(\text{MOB2,MO:B,MO;0}) = -588240 + 118.881 * T$

## MOB4

2 SUBLATTICES, SITES 2: 8

CONSTITUENTS: FE,MO,VA : B,VA

G(MOB4,FE:B;0)-0.8 H298(BETA\_RHOMBO\_B,B;0)-0.2 H298(BCC\_A2,FE;0)  
=+.2\*GHSERFE+.8\*GHSERBB+20000

G(MOB4,MO:B;0)-0.8 H298(BETA\_RHOMBO\_B,B;0)-0.2 H298(BCC\_A2,MO;0)  
=+.2\*GHSERMO+.8\*GHSERBB - 29800 + 1.876\*T

G(MOB4,VA:B;0)-0.8 H298(BETA\_RHOMBO\_B,B;0) =  
+.8\*GHSERBB+515+4.136\*T

G(MOB4,FE:VA;0)-0.2 H298(BCC\_A2,FE;0) = +.2\*GHSERFE+20000

G(MOB4,MO:VA;0)-0.2 H298(BCC\_A2,MO;0) = +.2\*GHSERMO+96313

G(MOB4,VA:VA;0) = +33.705\*T

## MU\_PHASE

4 SUBLATTICES, SITES 6: 2: 4: 1

CONSTITUENTS: FE,MO : FE,MO : MO : FE,MO

G(MU\_PHASE,FE:FE:MO:FE;0)- 9 H298(BCC\_A2,FE;0)- 4 H298(BCC\_A2,MO;0) =  
+ 9\*GHSERFE+4\*GHSERMO + 74090-76.677\*T

G(MU\_PHASE,MO:FE:MO:FE;0)- 3 H298(BCC\_A2,FE;0)- 10 H298(BCC\_A2,MO;0)  
=+3\*GHSERFE+10\*GHSERMO + 445950

G(MU\_PHASE,FE:MO:MO:FE;0)- 7 H298(BCC\_A2,FE;0)- 6 H298(BCC\_A2,MO;0) =  
+ 7\*GHSERFE+6\*GHSERMO-68875+8.955\*T

G(MU\_PHASE,MO:MO:MO:FE;0)-H298(BCC\_A2,FE;0)- 12 H298(BCC\_A2,MO;0) =  
+GHSERFE+12\*GHSERMO+340960

G(MU\_PHASE,FE:FE:MO:MO;0)- 8 H298(BCC\_A2,FE;0)- 5 H298(BCC\_A2,MO;0) =  
+8\*GHSERFE+5\*GHSERMO+100890

G(MU\_PHASE,MO:FE:MO:MO;0)- 2 H298(BCC\_A2,FE;0)- 11 H298(BCC\_A2,MO;0)  
= +2\*GHSERFE+11\*GHSERMO + 484770

G(MU\_PHASE,FE:MO:MO:MO;0)- 6 H298(BCC\_A2,FE;0)- 7 H298(BCC\_A2,MO;0)  
= + 6\*GHSERFE+7\*GHSERMO+23550

G(MU\_PHASE,MO:MO:MO:MO;0)- 13 H298(BCC\_A2,MO;0) = + 13\*GHSERMO +  
394940

L(MU\_PHASE,FE:FE,MO:MO:FE;0) = -137510+105.096\*T

## R\_PHASE

3 SUBLATTICES, SITES 32: 18: 3

CONSTITUENTS: FE : MO : FE,MO

G(R\_PHASE,FE:MO:FE;0)- 35 H298(BCC\_A2,FE;0)- 18 H298(BCC\_A2,MO;0) =  
+35\*GHSERFE+18\*GHSERMO+50909-177.308\*T

G(R\_PHASE,FE:MO:MO;0)- 32 H298(BCC\_A2,FE;0)- 21 H298(BCC\_A2,MO;0) =  
+32\*GHSERFE+21\*GHSERMO-91498-83.151\*T



## FE2MO\_LAMBDA

2 SUBLATTICES, SITES 2: 1

CONSTITUENTS: FE,MO : FE,MO

$G(\text{FE2MO\_LAMBDA,FE:FE;0}) - 3 \text{H298}(\text{BCC\_A2,FE;0}) = +3*\text{GHSERFE} + 15000$

$G(\text{FE2MO\_LAMBDA,MO:FE;0}) - \text{H298}(\text{BCC\_A2,FE;0}) - 2 \text{H298}(\text{BCC\_A2,MO;0}) =$   
 $+ 2*\text{GHSERMO} + \text{GHSERFE} + 50443 - 7.289*T$

$G(\text{FE2MO\_LAMBDA,FE:MO;0}) - 2 \text{H298}(\text{BCC\_A2,FE;0}) - \text{H298}(\text{BCC\_A2,MO;0})$   
 $= +\text{GHSERMO} + 2*\text{GHSERFE} - 20443 + 7.289*T$

$G(\text{FE2MO\_LAMBDA,MO:MO;0}) - 3 \text{H298}(\text{BCC\_A2,MO;0}) = +15000 + 3*\text{GHSERMO}$

$L(\text{FE2MO\_LAMBDA,FE:FE,MO;0}) = +70000$

$L(\text{FE2MO\_LAMBDA,FE,MO:MO;0}) = +59450$

## SIGMA

2 SUBLATTICES, SITES 1: 2

CONSTITUENTS: FE,MO : FE,MO

$G(\text{SIGMA,FE:FE;0}) - 3 \text{H298}(\text{BCC\_A2,FE;0}) = +22650 + 3*\text{GHSERFE}$

$G(\text{SIGMA,MO:FE;0}) - 2 \text{H298}(\text{BCC\_A2,FE;0}) - \text{H298}(\text{BCC\_A2,MO;0}) =$   
 $+ 2*\text{GHSERFE} + \text{GHSERMO} + 48790$

$G(\text{SIGMA,FE:MO;0}) - \text{H298}(\text{BCC\_A2,FE;0}) - 2 \text{H298}(\text{BCC\_A2,MO;0}) =$   
 $+ \text{GHSERFE} + 2*\text{GHSERMO} + 3140.7 - 4.3882*T$

$G(\text{SIGMA,MO:MO;0}) - 3 \text{H298}(\text{BCC\_A2,MO;0}) = +48690 + 3*\text{GHSERMO}$

$L(\text{SIGMA,FE:FE,MO;0}) = -4811.4$

## T1\_MO15M29B56

3 SUBLATTICES, SITES .15: .29: .56

CONSTITUENTS: MO : FE,MO : B

$G(\text{T1\_MO15M29B56,MO:FE:B;0}) - 0.56 \text{H298}(\text{BETA\_RHOMBO\_B,B;0}) - 0.29$   
 $\text{H298}(\text{BCC\_A2,FE;0}) - 0.15 \text{H298}(\text{BCC\_A2,MO;0}) =$

$+ .15*\text{GHSERMO} + .29*\text{GHSERFE} + .56*\text{GHSERBB} - 42900 + 4.5*T$

$G(\text{T1\_MO15M29B56,MO:MO:B;0}) - 0.56 \text{H298}(\text{BETA\_RHOMBO\_B,B;0}) - 0.44$   
 $\text{H298}(\text{BCC\_A2,MO;0}) = +.44*\text{GHSERMO} + .56*\text{GHSERBB} - 45000$

$L(\text{T1\_MO15M29B56,MO:FE,MO:B;0}) = +3446 - 14.45*T$

## T2\_MO2FEB2

3 SUBLATTICES, SITES 2: 1: 2

CONSTITUENTS: FE,MO : FE,MO : B

$G(\text{T2\_MO2FEB2,FE:FE:B;0}) - 2 \text{H298}(\text{BETA\_RHOMBO\_B,B;0}) - 3$   
 $\text{H298}(\text{BCC\_A2,FE;0}) = +3*\text{GHSERFE} + 2*\text{GHSERBB} + 25000$

$G(\text{T2\_MO2FEB2,MO:FE:B;0}) - 2 \text{H298}(\text{BETA\_RHOMBO\_B,B;0}) -$   
 $\text{H298}(\text{BCC\_A2,FE;0}) - 2 \text{H298}(\text{BCC\_A2,MO;0}) = -231155 + 506*T - 98*T*\text{LN}(T)$

$G(\text{T2\_MO2FEB2,FE:MO:B;0}) - 2 \text{H298}(\text{BETA\_RHOMBO\_B,B;0}) - 2$   
 $\text{H298}(\text{BCC\_A2,FE;0}) - \text{H298}(\text{BCC\_A2,MO;0}) =$

$+ \text{GHSERMO} + 2*\text{GHSERFE} + 2*\text{GHSERBB} - 25000$

$G(\text{T2\_MO2FEB2,MO:MO:B;0}) - 2 \text{H298}(\text{BETA\_RHOMBO\_B,B;0}) - 3$   
 $\text{H298}(\text{BCC\_A2,MO;0}) = +3*\text{GHSERMO} + 2*\text{GHSERBB} - 25000$

$L(\text{T2\_MO2FEB2,FE,MO:FE:B;0}) = +102800 - 157*T$

$L(\text{T2\_MO2FEB2,MO:FE,MO:B;0}) = -276000 + 32.6*T$

TP\_T3

2 SUBLATTICES, SITES .75: .25

CONSTITUENTS: FE,MO : B

TC(TP\_T3,FE:B;0) = +723

BMAGN(TP\_T3,FE:B;0) = +2

$G(TP\_T3,FE:B;0) - 0.25 H298(BETA\_RHOMBO\_B,B;0) - 0.75 H298(BCC\_A2,FE;0) =$   
 $+ .75 * GHSEFE + .25 * GHSEBB - 7655 - 4.81 * T$

$G(TP\_T3,MO:B;0) - 0.25 H298(BETA\_RHOMBO\_B,B;0) - 0.75 H298(BCC\_A2,MO;0) =$   
 $+ .75 * GHSEMO + .25 * GHSEBB + 5000$

L(TP\_T3,FE,MO:B;0) = +297000

L(TP\_T3,FE,MO:B;1) = -559869 + 456 \* T - 65 \* T \* LN(T) + .1 \* T \*\* 2

BCT\_T3

2 SUBLATTICES, SITES .75: .25

CONSTITUENTS: FE,MO : B

TC(BCT\_T3,FE:B;0) = +789

BMAGN(BCT\_T3,FE:B;0) = +1.99

$G(BCT\_T3,FE:B;0) - 0.25 H298(BETA\_RHOMBO\_B,B;0) - 0.75 H298(BCC\_A2,FE;0) =$   
 $+ .75 * GHSEFE + .25 * GHSEBB - 18950 - 3.1 * T + 1.04 * T * LN(T)$

$G(BCT\_T3,MO:B;0) - 0.25 H298(BETA\_RHOMBO\_B,B;0) - 0.75$   
 $H298(BCC\_A2,MO;0) = +.75 * GHSEMO + .25 * GHSEBB + 5000$

L(BCT\_T3,FE,MO:B;0) = +297000

L(BCT\_T3,FE,MO:B;1) = -290250 - 1030 \* T + 130.15 \* T \* LN(T)