

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

УТКІН СЕРГІЙ ВІКТОРОВИЧ



УДК 541.1:669.017.1:[]

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

Спеціальність 02.00.04 — фізична хімія

Автореферат
дисертації на здобуття наукового ступеня
кандидата хімічних наук

Київ — 2021

Дисертацією є рукопис.

Робота виконана в Інституті проблем матеріалознавства ім. І. М. Францевича НАН України, м. Київ.

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

Офіційні опоненти: доктор хімічних наук, професор кафедри технології
та обладнання ливарного виробництва
Турчанін Михайло Анатолійович,
Донбаська державна машинобудівна академія
МОН України, м. Краматорськ,
проректор з наукової роботи, управління
розвитком та міжнародних зв'язків

доктор хімічних наук, професор
Томашик Василь Миколайович,
Інститут фізики напівпровідників
ім. В. Є. Лашкарьова НАН України, м. Київ,
завідувач відділу фізичної хімії
напівпровідникових матеріалів

Захист відбудеться «14» грудня 2021 р. о 14:00 годині на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 26.207.02 при Інституті проблем матеріалознавства ім. І. М. Францевича НАН України, що знаходиться за адресою: 03142, м. Київ, вул. Кржижановського, 3.

Із дисертацією можна ознайомитись у бібліотеці Інституту проблем матеріалознавства ім. І. М. Францевича НАН України за адресою: 03142, м. Київ, вул. Кржижановського, 3.

Автореферат розіслано «12» листопада 2021 р.

Вчений секретар
спеціалізованої вченої ради Д 26.207.02,
доктор хімічних наук

О. В. Дуднік

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

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 карбідовмісними. 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 (Юрченко О. С., 1971).

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-феромагнетиків 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 (Ide et al., 1989, 1992; Takagi, 2001; Ren et al., 2016), 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 багатокомпонентних систем, утворених *3d*- та *4d*-металами і алюмінієм з бором, вуглецем, оловом, рідкісноземельними та іншими елементами як наукових засад розробки нових багатокомпонентних матеріалів: композиційних на основі наноламінітів (МАХ-фаз); титан-алюмінідів та інших металідів і багатокомпонентних твердих розчинів як конструкційних та функціональних матеріалів з особливими властивостями» (2016–2018 рр., № 0116U003506); III-10-19 «Дослідження стабільності фаз і фазових перетворень у багатокомпонентних системах на основі *3d*- і *4d*-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 Мо–Ni–В та Мо–Fe–В при вмісті бору до ~50% (ат.) на основі своїх експериментальних результатів та критично проаналізованих даних літературних джерел; створити термодинамічний опис системи Мо–Fe–В; оцінити рівень фізико-механічних властивостей металоборидних сплавів зазначених систем і сформулювати рекомендації щодо їх застосування; виявити закономірності будови діаграм стану трикомпонентних систем Мо–{Fe, Co, Ni}–В.

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

1. На основі аналізу даних літератури про системи Мо–Ni–В і Мо–Fe–В 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 Mo_2NiB_2 і Mo_2FeB_2 .

6. Виявити закономірності будови діаграм стану трикомпонентних систем $\text{Mo}-M^{\text{VIII}}-\text{B}$, де M^{VIII} — метал групи заліза (Fe, Co або Ni). Дати прогноз будови діаграми стану системи $\text{Mo}-\text{Co}-\text{B}$ 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 $\text{Mo}-\text{Ni}-\text{B}$, $\text{Mo}-\text{Fe}-\text{B}$ і $\text{Fe}-\text{B}$, термодинамічні описи систем $\text{Mo}-\text{Fe}-\text{B}$ та $\text{Fe}-\text{B}$, а також діаграми стану систем $\text{Mo}-M^{\text{VIII}}-\text{B}$ та $\text{Fe}-\text{B}$.

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 (SEM) з локальним рентгеноспектральним аналізом (ЛРСА) і зворотною дифракцією електронів (EBSD); 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 $\text{Mo}-\text{Fe}-\text{B}$ при вмісті бору до 50 % (ат.), а в системі $\text{Mo}-\text{Ni}-\text{B}$ — 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 Mo_2NiB_2 , Mo_2FeB_2 , $\text{Mo}_3\text{Ni}_{10}\text{B}_{11}$, $\text{Mo}_x\text{Fe}_{3-x}\text{B}$ та Mo_3NiB_3 є стабільними на поверхні солідуса і плавляться інконгруентно. Вперше надійно виміряно ширину області гомогенності τ_1 -боридів Mo_2NiB_2 та Mo_2FeB_2 за вмістом металів при субсолідусних температурах. У системі $\text{Mo}-\text{Ni}-\text{B}$ 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 $\text{Fe}-\text{B}$ триферумборид Fe_3B є метастабільною фазою. Доведено, що у потрійній системі $\text{Mo}-\text{Fe}-\text{B}$ тернарна сполука на його основі — $\text{Mo}_x\text{Fe}_{3-x}\text{B}$ (τ_2) є стабільною та існує у вигляді двох модифікацій.

4. Вперше створено термодинамічні описи систем $\text{Fe}-\text{B}$ і $\text{Mo}-\text{Fe}-\text{B}$, в яких враховано поліморфне перетворення в монобориді FeB та фазові переходи 2-го роду (феромагнітні перетворення) у боридях заліза. За методами CALPHAD уточнено стабільну та розраховано метастабільну діаграму стану системи $\text{Fe}-\text{B}$. 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 ІПМ 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 «Матеріали 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 «ІПМ-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 квартилів і 2 — третього квартилю), 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.

ЗМІСТ РОБОТИ

У **вступі** обґрунтовано актуальність теми дисертації, сформульовано мету та основні завдання роботи, вказано методи дослідження, показано наукову новизну результатів та їх практичне значення.

У **першому розділі** проведено аналіз даних літературних джерел про фазові рівноваги у потрійних системах Mo–M^{VIII}–B, фізико-хімічні властивості їх компонентів, кристалічну структуру фаз, а також відомості про діаграми стану подвійних обмежуючих систем.

Діаграми стану систем Ni–B, Co–B і Mo–B, а також Mo–Fe і Mo–Co побудовані надійно і прийняті нами за останніми термодинамічними оптимізаціями, відомими з літератури. Металічна система Mo–Ni вивчена загалом добре, але існують деякі розбіжності щодо температури перитектичної реакції $l + (\text{Mo}) \leftrightarrow \text{MoNi}$, що є критичним при побудові нами діаграми плавкості системи Mo–Ni–B, тому потрібне додаткове експериментальне уточнення цієї температури.

У системі Fe–B існує неоднозначність стосовно стабільності / метастабільності бориду Fe₃B, що призводить до суперечливих версій її діаграми стану (Komraue et al., 2002 та Лякішев, 1996). Тому ми взялися проаналізувати відому інформацію про фазові рівноваги і термодинамічні властивості фаз у цій системі, створити її уточнений термодинамічний опис і отримати надійнішу діаграму стану.

На початок нашої роботи фазові рівноваги у трикомпонентних системах Mo–{Ni, Fe}–B були вивчені недостатньо. Фазові рівноваги в системі Mo–Ni–B добре вивчені в твердому стані, але результати для області, багатій на молібден, суперечливі. Відомі з літератури дослідження хоча і виконано для досить близьких температур 800, 950 і 1000 °C (відповідно Кузьма та ін., 1969; Omori et al., 1984; Коломыцев та ін., 1966), але їхні результати мають кардинальні відмінності. Тому потрібні експерименти для встановлення напряму двофазної рівноваги в чотирикутнику Mo–MoB_{1,0}–Mo₂NiB₂–MoNi. Дані про поверхню солідуса системи Mo–Ni–B у літературі відсутні. Експериментальні відомості про поверхню ліквідуса опубліковані лише для нікелевого кута. Результати термодинамічних розрахунків (Morishita et al., 2001; Koyama et al., 2006) в області, багатій на молібден,

потребують експериментальної перевірки. Для системи Mo–Ni–V поставлено завдання отримати масив експериментальних даних про фазові рівноваги та перетворення при температурах плавлення/кристалізації для побудови діаграми плавкості.

Систему Mo–Fe–V досліджено в твердому стані за температур 1000 °C (Гладишевський та ін., 1966) і 1050 °C (Haschke et al., 1966; Leithe-Jasper et al., 2000). Результати для молібденового кута суперечливі, що вказує на необхідність експериментального визначення напрямів двофазних рівноваг у чотирикутнику Mo–MoV_{1,0}–Mo₂FeV₂–Mo₂Fe₃. Відомості про поверхню солідуса в літературі відсутні. Під час виконання нашого дослідження з'явилася публікація про фрагмент поверхні ліквідуса для області, багатой на залізо, побудований експериментально (Yang et al., 2017). Потрібні експериментальні дані в широкому інтервалі температур і концентрацій для побудови діаграми плавкості системи Mo–Fe–V.

Для систем Mo–{Fe, Ni}–V були відсутні дані про спосіб кристалізації тернарних сполук, що є важливою інформацією. При виконанні дослідження системи Mo–Fe–V було знайдено, що в ній переважають чотирифазні рівноваги перехідного (*U* — *Übergangsreaktion*) та перитектичного (*P*) типів, для котрих склад розплаву в інваріантній точці важко визначити експериментально. Тому доцільно створити її термодинамічний опис, який би забезпечував адекватне відтворення наявних експериментальних даних і дозволив розрахувати надійну діаграму стану в широкому концентраційному та повному температурному інтервалах.

Для оцінки перспективи практичного використання потрібно дослідити мікротвердість при кімнатній температурі та міцність на стиск в інтервалі температур від кімнатної до 700 °C вибраного сплаву в металоборидній області системи Mo–Ni–V і сформулювати рекомендації щодо застосування.

У другому розділі описано методи приготування, атестації та дослідження сплавів. Вихідними матеріалами були залізо карбонільне особливо чисте, нікель електролітичний марки «Н-1» у пластинах, молібден високої чистоти (99,97% (мас.)) у прутках 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 з домішками (% за масою): 1,4 O, 0,02 C, <0,03 N, <0,03 H), а також молібден і нікель у вигляді порошків. Для того, щоб позбутися оксидів і легких домішок, металічні компоненти перед приготуванням сплавів та інтерметалідних лігатур переплавляли. Порошок бору пресували і сплавляли в електродуговій печі безпосередньо з металічними компонентами. Плавку проводили дугою постійного струму у лабораторній печі ДВП-П200-500 із невитратним вольфрамовим електродом та мідним водоохолоджуваным подом, у середовищі аргону, доочищеного плавленням титанового гетера 3–5 хв.

Як визначено хроматографічно після відновлення в нікелевій ванні, вміст кисню у лігатурах і металічних компонентах складав 0,02–0,08% (мас.), азоту і водню не перевищував 0,001% (мас.) — порогу чутливості методу. Вміст вуглецю, визначений титруванням залишку луку після поглинання CO₂, утвореного при спалюванні подрібненої проби, становив 0,01–0,06% (мас.). Склад лігатур визначали хімічним аналізом. Втрати за масою в ході плавлення переважно були невеликими та складали 0,1–0,5% (мас.), тому склад сплавів приймали за складом шихти.

Отримані зливки розрізали електроерозійним способом на зразки для дослідження в литому стані, термообробки і подальшого дослідження у відпаленому стані.

Температури фазових перетворень у сплавах визначали в установці високотемпературного диференційного термічного аналізу «ВДТА-3», створеній у відділі фізичної хімії неорганічних матеріалів (№ 6) ІПМ. Використано датчик конструкції (Ю. А. Кочержинський і співр., 1971), який складається із молібденового блоку на вольфрамівій ніжці та струнних термопар ВР-20/вольфрам. Захисне середовище — гелій високої чистоти марки «А» при тискові близько 110 кПа, напущений після відкачування камери дифузійним насосом. Калібрування термопар проводили за набором первинних і вторинних реперів, рекомендованих для відтворення МПТШ-90: Al, Ag, Au, Pd, Pt, а допоміжними реперами слугували Fe і Al₂O₃ (сапфір). Зразки поміщали у керамічні тигельки із Al₂O₃ або Sc₂O₃. Швидкість нагріву і охолодження становила 20 або 40 °С/хв. Температуру початку плавлення також вимірювали за методом Пірані–Альтертума (Pirani M., Altertum H., 1923) на установці «Солідус-1», сконструйованій у відділі № 6 ІПМ. Температуру на дні глухого отвору зразка, затиснутого між двома вольфрамівими електродами, який нагрівався прямим пропусканням електричного струму, вимірювали пірометром «ЭОП-66».

Сплави досліджували в литому стані та після субсолідусних відпалів (на 30–50 °С нижче від температури початку плавлення) тривалістю від 5 до 50 год, які проводили в печах опору СШВЛ 0,6.2/16 та 0,6.2/25 з вольфрамівим нагрівачем у середовищі аргону, гетерованого, залежно від їх температури, титановою, цирконієвою або гафнієвою стружкою. Зразки охолоджувалися разом з піччю зі швидкістю ~3 °С/с. Температуру печі контролювали термопарою ВР-5/ВР-20.

Дифрактограми знімали на апараті ДРОН-3 у поточковому режимі за методом порошку, використовуючи фільтроване CuK_α- або CoK_α-випромінювання; діапазон кутів 2θ і крок сканування становили відповідно 20–85° та 0,05° при використанні першого, та 20–110° і 0,1° при застосуванні другого. 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 0,2–0,5 пм, а для тетрагональних і ромбічних — 0,3–2 пм. Якщо зразок сплаву було неможливо подрібнити на порошок, зйомку рентгенограм проводили від металографічного шліфа.

Шліфи сплавів готували за стандартною методикою. Вивчення мікроструктури сплавів і визначення складу фаз та евтектик проводили на нетравлених шліфах методом растрової (сканувальної) електронної мікроскопії (СЕМ) і локального рентгеноспектрального аналізу (ЛРСА) на растровому електронному мікроскопі «Superprobe-8200» із хвиледисперсійним мікроаналізатором (WDX) та приладі JAMP 9500 F фірми «Jeol» з енергодисперсійним мікроаналізатором (EDX). В якості *in situ* еталону вмісту бору використали бориди Fe₂B, FeB і Ni₃B. Для кожної фази склад вимірювали не менше 3–5 разів. Корекцію вимірювань проведено за стандартною ZAF-процедурою. Для ідентифікації модифікацій триферумбориду Fe₃B і тернарної фази Mo_xFe_{3-x}B (τ₂) на його основі застосували метод зворотної дифракції електронів (EBSD).

Мікротвердість фаз та структурних складових вимірювали на приладі ПМТ-3 за кімнатної температури при навантаженнях 0,196, 0,49 або 0,98 Н і витримці 15 с.

Міцність на стиск при температурах від кімнатної до 700 °С вимірювали на апараті «CeramTest».

Для термодинамічного моделювання методом CALPHAD використали пакет програм «Thermo-Calc». Енергії Гіббса для структурних модифікацій чистих елементів взято із бази SGTE (Scientific Group Thermodata Europe). Параметри термодинамічних моделей всіх індивідуальних фаз оптимізовані пошуком найкращої відповідності розрахунку експериментальним даним по фазових рівновагах і термодинаміці за допомогою модуля PARROT. Температурно-концентраційну залежність надлишкової енергії Гіббса рідкої фази та твердих розчинів заміщення описано за допомогою поліномів Редліха–Кістера–Муджіану, застосовуючи модель з однією підграткою. Для твердих розчинів на основі ОЦК металів використали двопідграткову модель Хіллера і Стаффансона, для фаз R-(Mo₂Fe₃) та Mo₂FeB₂ — трипідграткову, а для фази μ-(Mo₆Fe₇) — чотирипідграткову модель.

В третьому розділі наведено результати дослідження фазових рівноваг у системі Mo–Ni–B. За результатами експериментів вперше побудовано проекцію поверхні солідуса і діаграму плавкості (рис. 1) та схему реакцій за Шайлем (рис. 2) при кристалізації сплавів у області до 50 % (ат.) бору. Виявлено, що бориди Mo₂NiB₂ (τ₁), Mo₃Ni₁₀B₁₁ (τ₂) і Mo₃NiB₃ (τ₃), є стабільними на поверхні солідуса і плавляться інконгруентно. Фаза τ₁ утворюється з розплаву за температури не нижче 1793 °С як результат квазібінарної перитектичної реакції $L_{p2\max} + \alpha\text{-MoB} \leftrightarrow \text{Mo}_2\text{NiB}_2$, а фаза τ₃ — за перитектичною реакцією $L_{P2} + \alpha\text{-MoB} + \text{Mo}_2\text{NiB}_2 \leftrightarrow \text{Mo}_3\text{NiB}_3$ при 1790 ± 10 °С.

У трикомпонентній системі Mo–Ni–B твердий розчин на основі низькотемпературної модифікації бінарного бориду молібдену α-MoB утворюється за перитектичною реакцією $L_{P1} + \beta\text{-MoB} + \text{Mo}_2\text{B} \leftrightarrow \alpha\text{-MoB}$. В області, багатій на молібден, при зниженні температури відбувається каскад перехідних (перитектико-евтектичних) перетворень U₁–U₃, який завершується кристалізацією трифазної евтектики при 1231 ± 10 °С за реакцією $L_{E1} \leftrightarrow \text{MoNi} + \text{Mo}_2\text{NiB}_2 + (\text{Ni})$.

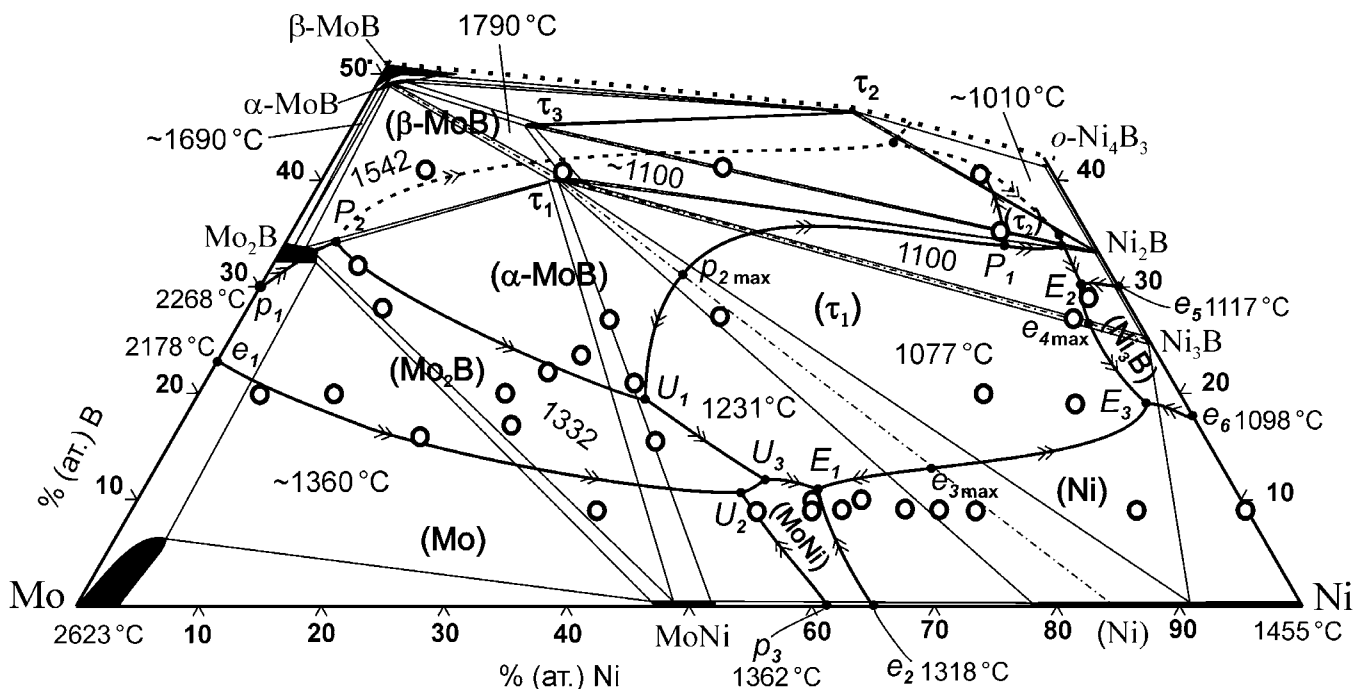


Рис. 1 — Діаграма плавкості системи Mo–Ni–B

Вперше встановлено існування на поверхні солідуса двофазної рівноваги $\text{Mo}_2\text{B} + \text{MoNi}$, яка при зниженні температури змінюється на альтернативну $(\text{Mo}) + \text{Mo}_2\text{NiB}_2$ внаслідок перехідного (перитектоїдно-евтектоїдного) перетворення U_4 в твердому стані $\text{Mo}_2\text{B} + \text{MoNi} \leftrightarrow (\text{Mo}) + \text{Mo}_2\text{NiB}_2$ при $1293 \pm 10^\circ\text{C}$, зафіксованого методами РФА, ДТА і металографії. У сплавах з чотирикутника $(\text{Mo})\text{--}\text{Mo}_2\text{B}\text{--}\text{Mo}_2\text{NiB}_2\text{--}\text{MoNi}$, відпалених при 1180 або 1270°C , на місці зерен гемібориду Mo_2B , який первинно кристалізувався з розплаву (рис. 3, а), утворилася високодисперсна структурна складова $(\text{Mo}) + \text{Mo}_2\text{NiB}_2$ евтектоїдного вигляду (рис. 3, б). Вперше виявлено аномально високу спільну розчинність бору і нікелю у фазі на основі молібдену (Mo) , яка при субсолідусних температурах доходить до 6% (ат.) бору при одночасному вмісті нікелю 3,0% (ат.).

В області, багатій на нікель, уточнено температури і склад (табл. 1) трифазних евтектик. 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 локальними максимумами на поверхні солідуса при температурах 1260°C і 1116°C , яким відповідають квазібінарні евтектики та сідловинні точки $e_{3\text{max}}$ і $e_{4\text{max}}$ на поверхні ліквідуса.

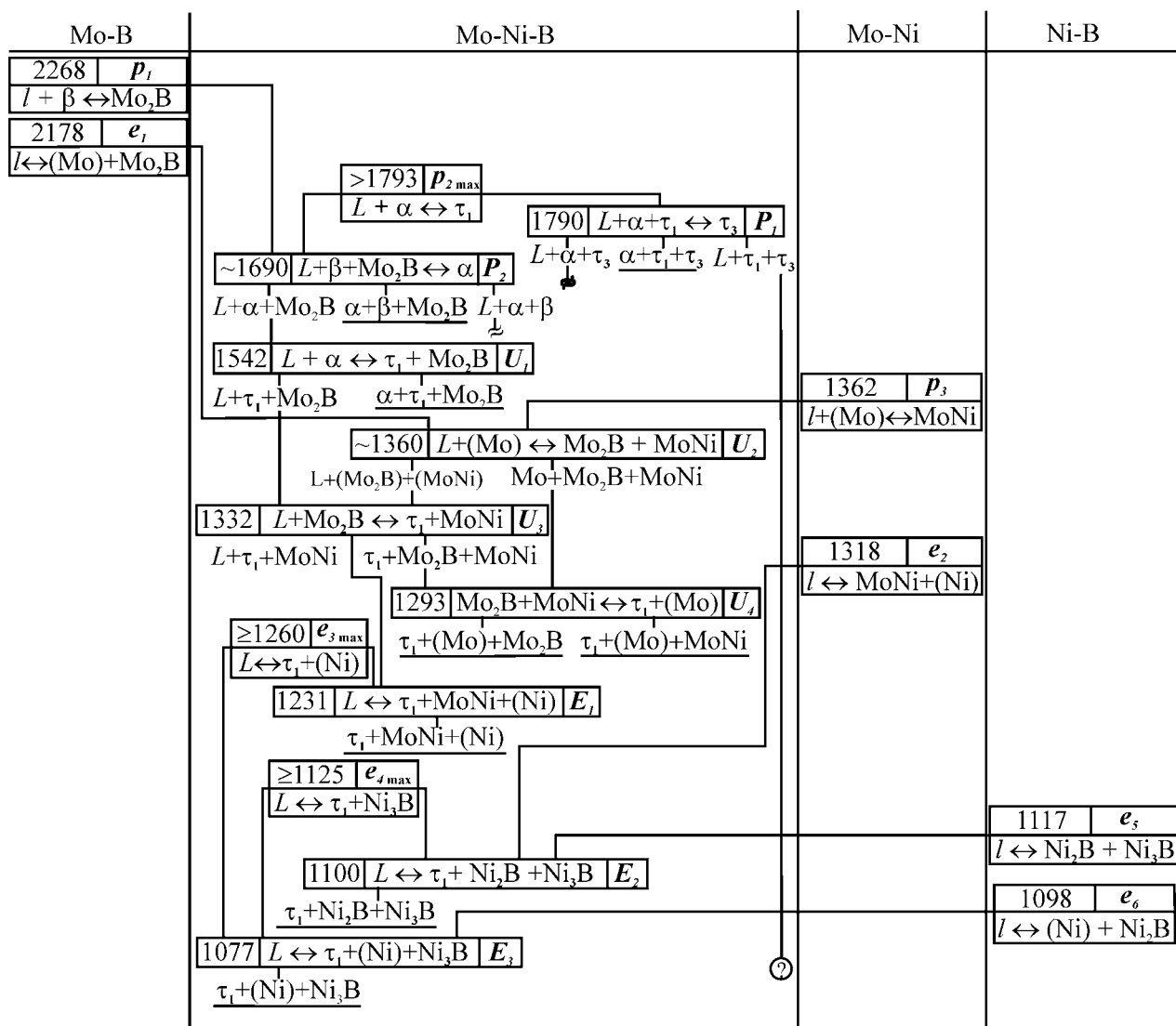


Рис. 2 — Схема реакцій при температурах плавлення / кристалізації сплавів системи $\text{Mo}\text{--}\text{Ni}\text{--}\text{B}$ у концентраційній області $\text{Mo}\text{--}\text{MoB}\text{--}\text{Ni}_2\text{B}\text{--}\text{Ni}$.

Позначення фаз: τ_1 — Mo_2NiB_2 ; τ_3 — Mo_3NiB_3 ; α — $\alpha\text{-MoB}$; β — $\beta\text{-MoB}$

Табл. 1 — Параметри евтектичних рівноваг у системі Мо–Ni–В

Позначення	Реакція	Температура, °С	Склад розплаву, % (ат.)		
			Мо	Ni	В
$e_{3 \max}$	$L \leftrightarrow \text{Mo}_2\text{NiB}_2 + (\text{Ni})$	≥ 1260	22	67	11
E_1	$L \leftrightarrow \text{Mo}_2\text{NiB}_2 + \text{MoNi} + (\text{Ni})$	1231 ± 10	33	57	10
$e_{4 \max}$	$L \leftrightarrow \text{Mo}_2\text{NiB}_2 + \text{Ni}_3\text{B}$	≥ 1125	~3	~71	~26
E_2	$L \leftrightarrow \text{Mo}_2\text{NiB}_2 + \text{Ni}_3\text{B} + \text{Ni}_2\text{B}$	1100 ± 10	—	—	—
E_3	$L \leftrightarrow \text{Mo}_2\text{NiB}_2 + (\text{Ni}) + \text{Ni}_3\text{B}$	1077 ± 10	3,3	35,8	10,9

Встановлено, що при субсолідусних температурах ширина області гомогенності бориду Mo_2NiB_2 (τ_1) складає від 20,0 до 21,4% (ат.) Ni. Розчинність нікелю в гемібориді Mo_2B доходить до 3% (ат.), а у монобориді $\alpha\text{-MoB}$ — до 6% (ат.) Розчинність молібдену в боридах нікелю порівняно невелика — до 0,4% (ат.) у тринікельбориді Ni_3B та до 0,1% (ат.) — в гемібориді Ni_2B .

Тернарний тугоплавкий борид Mo_2NiB_2 (τ_1) — термодинамічно найбільш стабільна фаза системи Мо–Ni–В, 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 важливими з точки зору перспектив використання є двофазні доевтектичні сплави зі складом, наближеним до лінії спільної кристалізації тернарного бориду Mo_2NiB_2 (τ_1) і металічної фази на основі нікелю (абразивностійкі матеріали і покриття). Значна ширина цієї двофазної області за вмістом металів, дозволяє керувати співвідношенням Мо/Ni і проводити легування іншими *d*-металами. Области складів, наближені до трифазних евтектик E_1 та E_3 , перспективні для розробки твердих припоїв і заповнюючих матеріалів для з'єднань деталей із жароміцних сплавів.

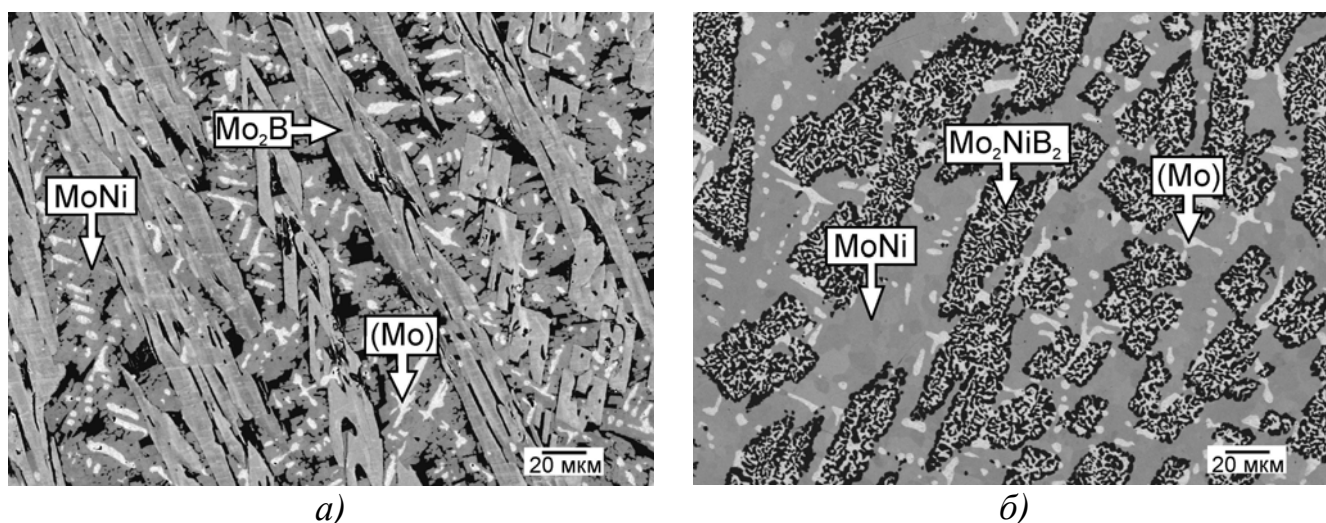


Рис. 3 — Мікроструктура (СЕМ, у відбитих електронах) сплаву $\text{Mo}_{56}\text{Ni}_{27}\text{B}_{17}$:
 а) — у литому стані; б) — після відпалу при 1180 °С протягом 5 год

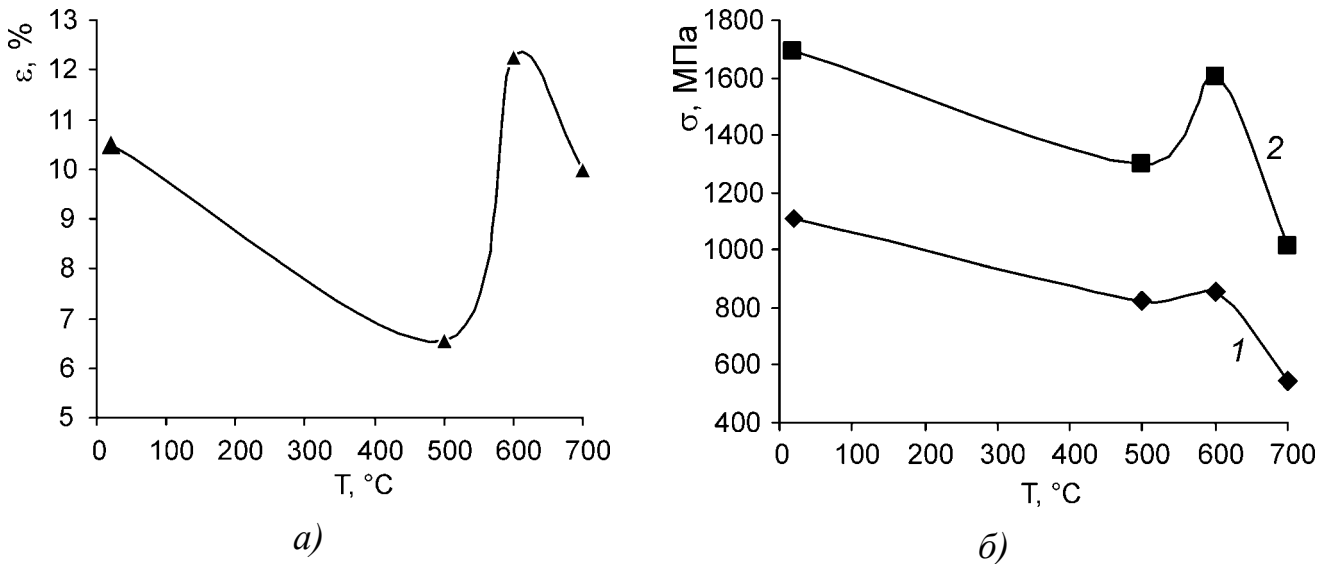


Рис. 4 — Температурна залежність властивостей литого доевтектичного сплаву $\text{Ni}_{81}\text{Mo}_{13}\text{V}_6$ при тестуванні на стиск: а) — пластичність (відносне видовження до руйнування); б) — границя плинності $\sigma_{0,2}$ (1) та границя міцності σ_{max} (2).

Для оцінки потенціалу механічних властивостей сплавів на основі нікелю (Ni), зміцнених тернарною фазою Mo_2FeV_2 (τ_1) було виплавлено доевтектичний сплав складу $\text{Mo}_{13}\text{Ni}_{81}\text{V}_6$. При визначенні його міцності на стиск в інтервалі температур від 20 до 700 °C деформація зразків ϵ при 20 °C до їх руйнування є невеликою і складає 10,5%, зменшуючись до 6,5% при підвищенні температури до 500 °C (рис. 4, а). Міцність на стиск залишається на рівні понад 800 МПа до температури 600 °C (рис. 4, б). Отже, сплав відноситься до жароміцних і зазнає суттєвого знеміцнення лише за температур 600–700 °C та вище.

Шляхом реакційного спікання при 1260 °C 0,5 год нами з порошків Mo, Ni, Ni_3V та CrV_2 в області складів $\text{Mo}_{20,5-28}\text{Ni}_{39,5-32}\text{Cr}_{10}\text{V}_{30}$ було отримано зразки твердих сплавів на основі комплексного бориду $(\text{Mo, Ni, Cr})_3\text{V}_2$, твердість яких становить 81–84 HRA, а густина — 7,8 г/см³.

У четвертому розділі наведено результати ключових експериментів у вивченні системи Fe–V, за результатом чого удосконалено її термодинамічний опис.

Методом високочутливої ДСК/ДТА було уточнено температуру 1211 ± 3 °C поліморфного перетворення $\alpha\text{-FeV} \leftrightarrow \beta\text{-FeV}$, а також визначено температури феромагнітно-парамагнітних перетворень (рис. 5) у сплавах системи Fe–V. Встановлено, що вони дорівнюють 307 ± 1 °C та 744 ± 1 °C відповідно для боридів $\alpha\text{-FeV}$ і Fe_2V , та 770 ± 1 °C для насиченої бором фази ($\alpha\text{-Fe}$).

Показано, що відпал сплаву $\text{Fe}_{72}\text{V}_{28}$ при 1190 °C 20 хв проходив у рідко-твердому стані $l + \text{Fe}_2\text{V}$ (рис. 6). Якби версія діаграми стану зі стабільним Fe_3V (Лякішев, 1996) була правильною, цей зразок був би відпалений у двофазній області $\text{Fe}_3\text{V} + \text{Fe}_2\text{V}$. Отже, у подвійній системі Fe–V триферумборид Fe_3V є метастабільною фазою, яка може утворюватися лише при нерівноважній кристалізації.

Вперше створено термодинамічний опис системи Fe–V, який враховує розчинність заліза у ромбоєдричній фазі ($\beta\text{-V}$), наявність двох структурних модифікацій бориду FeV та протяжність його області гомогенності, а також феромагнітні пере-

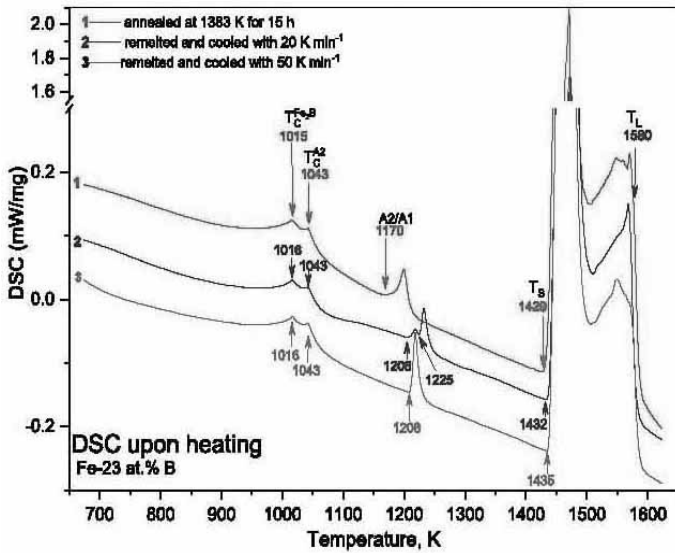


Рис. 5 — Криві ДСК при циклічному нагріві зразка сплаву Fe₇₇B₂₃

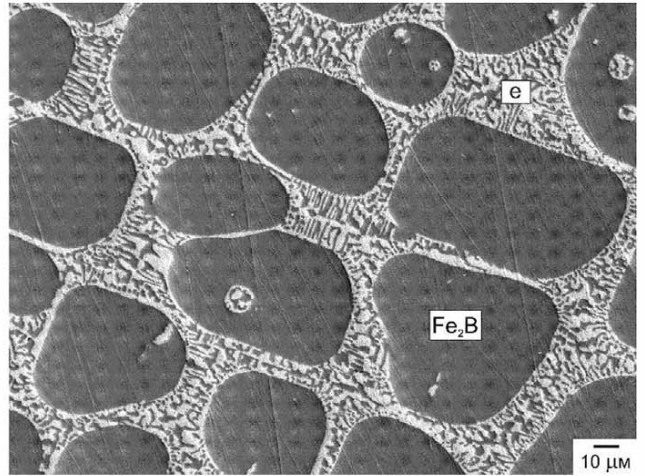


Рис. 6 — Мікроструктура сплаву Fe₇₂B₂₈, відпаленого при 1190 °С 20 хв; *e* — евтектика (γ-Fe) + Fe₂B, при охолодженні фаза (γ-Fe) перетворилася на (α-Fe)

творення як фазові переходи 2-го роду. Для твердого розчину на основі заліза застосовано модель впровадження, а для рідкої фази — модель заміщення. Результатом стало уточнення стабільної діаграми стану системи Fe–B (рис. 7, *a*). Шляхом усунення фази Fe₂B із розгляду було розраховано метастабільну діаграму стану (рис. 7, *б*), яка містить триферумборид Fe₃B та евтектику Fe₃B + (α-Fe).

У п'ятому розділі наведено результати експериментального і розрахункового дослідження фазових рівноваг у системі Mo–Fe–B. За результатами експериментів вперше побудовано проекцію поверхні солідуса і діаграму плавкості (рис. 8) в області до 50 % (ат.) бору.

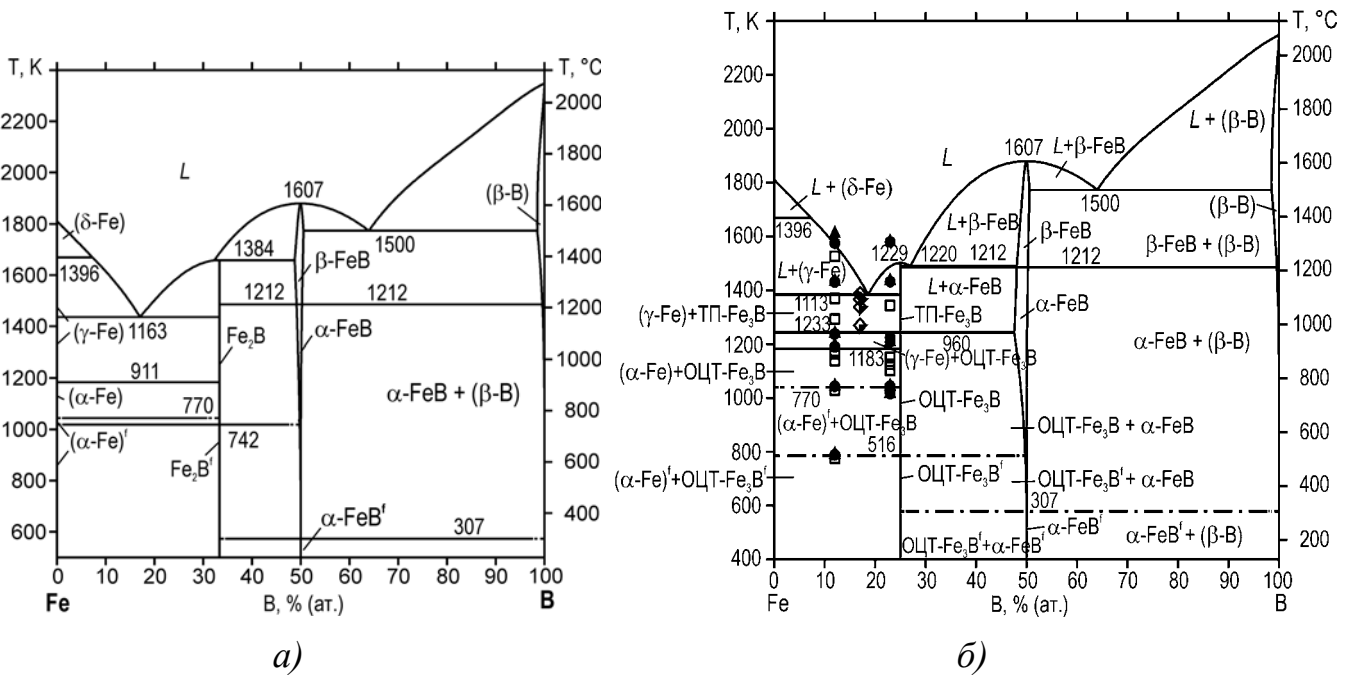


Рис. 7 — Стабільна (*a*) та метастабільна (*б*) діаграми стану системи Fe–B, розраховані за нашим термодинамічним описом

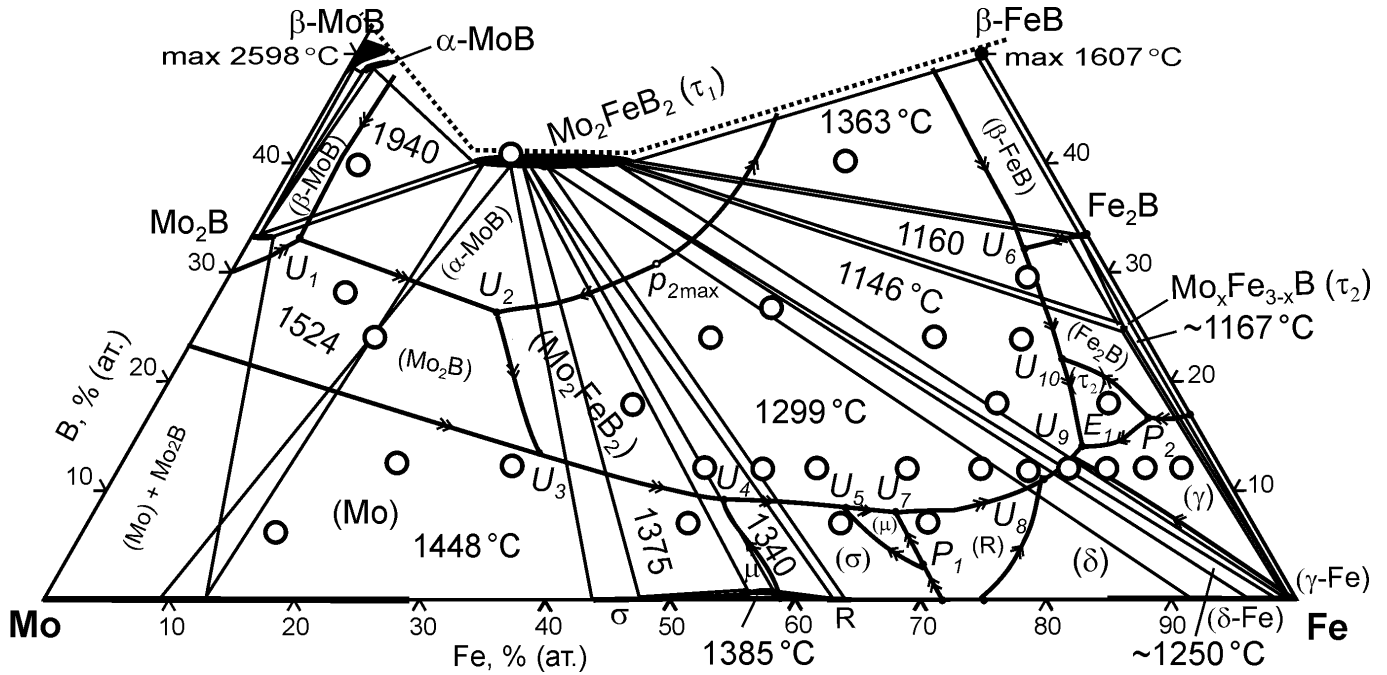


Рис. 8 — Діаграма плавкості системи Мо–Fe–В за результатами експериментів (кружки — склад досліджених сплавів)

Показано, що тернарний борид Mo_2FeB_2 (τ_1) є стабільним при субсолідусних температурах і має значну область гомогенності за вмістом металів: від 14 до 27% (ат.) Fe. Він утворюється з розплаву за квазібінарною перитектичною реакцією $L_{p2\text{max}} + \alpha\text{-MoB} \leftrightarrow \text{Mo}_2\text{FeB}_2$ за температури понад 1940°C , а при нижчих температурах бере участь у перетвореннях перехідного (U) та перитектичного (P) типів.

Система Мо–Fe–В характеризується протяжним каскадом (рис. 9) чотирифазних реакцій, який починається виділенням твердого розчину на основі низькотемпературної модифікації монобориду молібдену $\alpha\text{-MoB}$ за реакцією $L_{U1} + \beta\text{-MoB} \leftrightarrow \alpha\text{-MoB} + \text{Mo}_2\text{FeB}_2$ при $1940 \pm 15^\circ\text{C}$, а завершується кристалізацією трифазної евтектики $L_{E1} \leftrightarrow \text{Mo}_2\text{FeB}_2 + \text{Mo}_x\text{Fe}_{3-x}\text{B} + (\gamma\text{-Fe})$ при $1146 \pm 4^\circ\text{C}$. У ході перехідних (перитектико-евтектичних) перетворень при взаємодії розплаву з бінарними фазами із подвійних обмежуючих систем Мо–В та Мо–Fe послідовно ви-

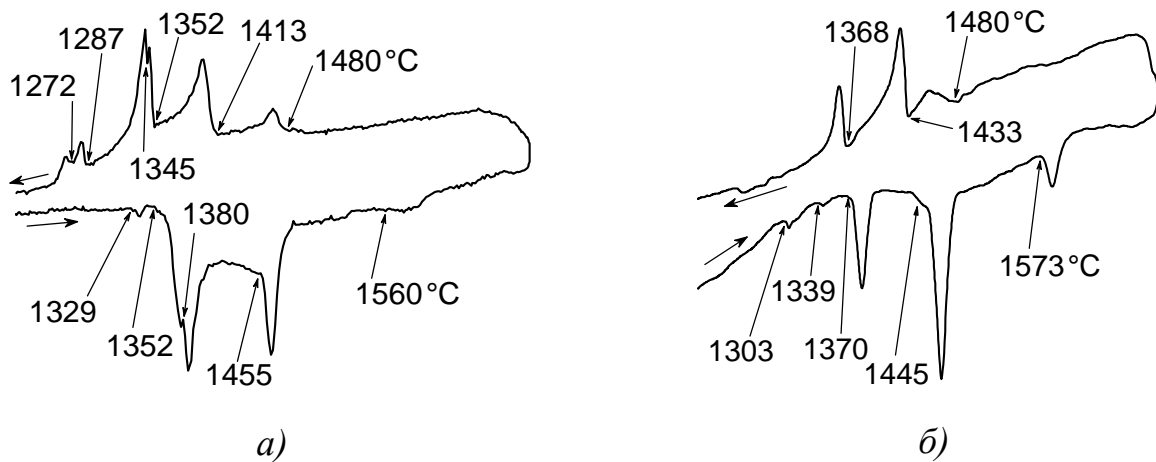


Рис. 9 — Криві ДТА-нагріву і охолодження сплавів системи Мо–Fe–В: а) — $\text{Mo}_{44}\text{Fe}_{38}\text{B}_{18}$, литий; б) — $\text{Mo}_{56}\text{Fe}_{32}\text{B}_{12}$, відпалений при 1400°C 5 год

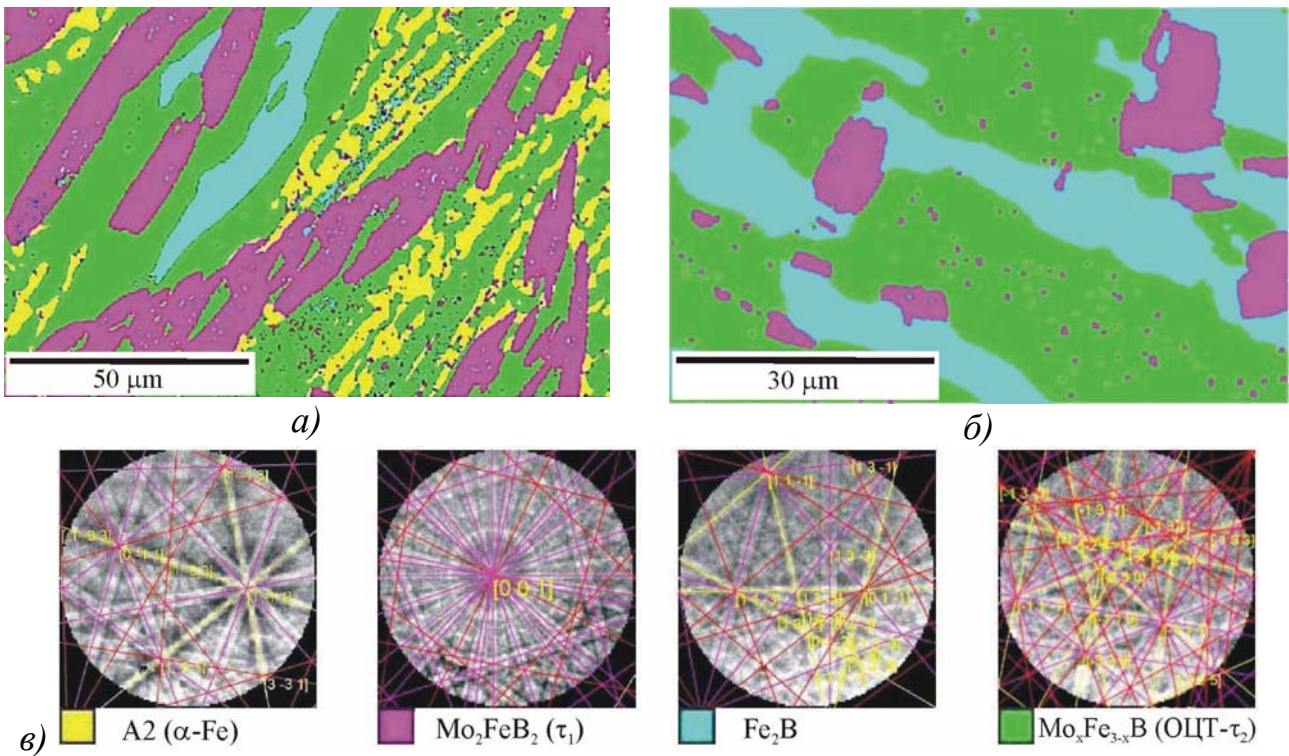


Рис. 10 — EBSD-картографування мікроструктур зразків Mo₁₀Fe₆₅B₂₅ (a) та Mo₆Fe₆₄B₃₀ (б), відпалених при 1070 °С 5 год і при 1090 °С 15 год відповідно, та дифрактограми Кікучі окремих фаз і їх забарвлення на мікроструктурах (в)

діляються тверді розчини на основі бінарних боридів α-MoB, Mo₂B, фаза на основі молібдену (Mo), інтерметаліди σ-(MoFe), μ-(Mo₆Fe₇) та R-(Mo₆Fe₇), і високотемпературна фаза (δ-Fe) на основі ОЦК-заліза. На кожній із стадій U₁-U₅ та U₇-U₉ цього каскаду (рис. 8) продовжується кристалізація тернарної фази τ₁ на основі складу Mo₂FeB₂, ширина області гомогенності якої простягається від 14 до 27 % (ат.) Fe.

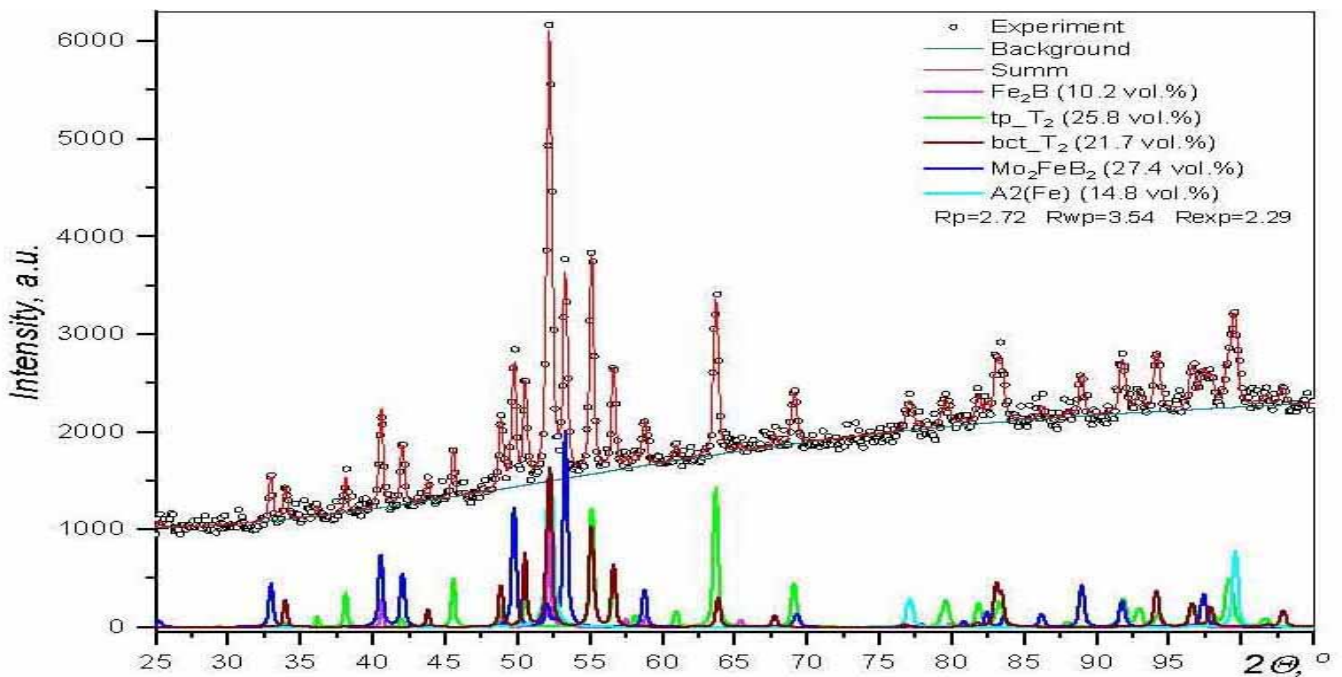


Рис. 11 — Фрагмент повнопрофільного аналізу дифрактограми (Co-K_α-випромінювання) сплаву Mo₁₀Fe₆₅B₂₅, відпаленого при 1070 °С 5 год

Фаза на основі інтерметаліду μ -(Mo_6Fe_7) у системі Mo-Fe-V утворюється при температурі $1385 \pm 10^\circ\text{C}$ як тернарна за перитектичною реакцією $L_{P1} + \sigma\text{-(MoFe)} + \text{R-(Mo}_2\text{Fe}_3) \leftrightarrow \mu\text{-(Mo}_6\text{Fe}_7)$. Поблизу сторони Mo-Fe трикутника складів існує концентраційно вироджена (за вмістом бору) трифазна область $\sigma\text{-(MoFe)} + \mu\text{-Mo}_6\text{Fe}_7 + \text{R-(Mo}_2\text{Fe}_3)$.

Добавки 1,3–2,0 % (ат.) молібдену надають фазі на основі триферумбориду Fe_3B термодинамічної стабільності (рис. 10). Тернарний борид $\text{Mo}_x\text{Fe}_{3-x}\text{B}$ (τ_2) існує в системі Mo-Fe-V у вигляді двох модифікацій (рис. 11): із тетрагональною примітивною (ТП) структурою типу Ti_3P і об'ємноцентрованою тетрагональною (ОЦТ) типу Ni_3P . Високотемпературна фаза ТП- τ_2 утворюється з розплаву за перитектичною реакцією $L_{P3} + \text{Fe}_2\text{B} + (\gamma\text{-Fe}) \leftrightarrow \text{Mo}_x\text{Fe}_{3-x}\text{B}$ (τ_2) та є стабільною в інтервалі температур $1051\text{--}1168^\circ\text{C}$. Фаза ОЦТ- τ_2 стабільна від кімнатної температури до 954°C .

При створенні нами термодинамічного опису моделі індивідуальних бінарних фаз систем запозичені з літератури і розширені так, щоб врахувати розчинність третіх компонентів. Два ізоструктурні гемібориди Fe_2B та Mo_2B були одночасно

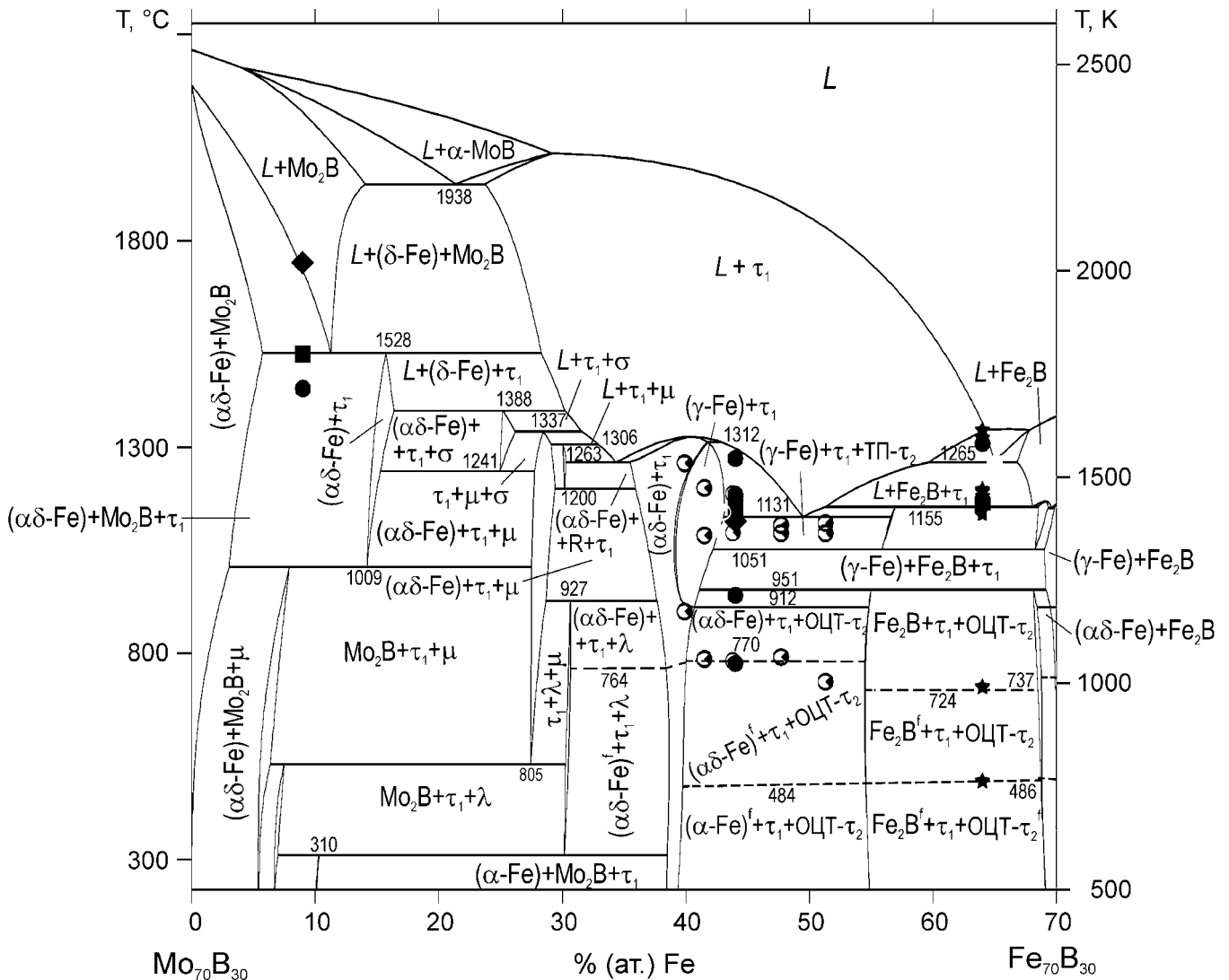


Рис. 12 — Політермічний переріз діаграми стану системи Mo-Fe-V при вмісті бору 30 % (ат.), розрахований за нашим термодинамічним описом. Позначення фаз: τ_1 — Mo_2FeB_2 ; τ_2 — $\text{Mo}_x\text{Fe}_{3-x}\text{B}$; σ — MoFe ; μ — Mo_6Fe_7 ; R — Mo_2Fe_3 ; λ — MoFe_2

описані однією моделлю з двома підґратками $(\text{Fe}, \text{Mo}, \text{Va})_2 : (\text{B}, \text{Va})_1$. Для врахування визначених експериментально областей гомогенності тернарних фаз, бориди Mo_2FeB_2 (τ_1), $\text{Mo}_x\text{Fe}_{3-x}\text{B}$ (τ_2), $\text{Mo}_{15}(\text{Fe}, \text{Mo})_{29}\text{B}_{56}$ (τ_3), а також сполуку $\text{Mo}_x\text{Fe}_{1-x}\text{B}$ структурного типу CrB з лінійною областю гомогенності було описано, використовуючи відповідні моделі підґраток $(\text{Fe}, \text{Mo})_2 : (\text{Fe}, \text{Mo})_1 : \text{B}_2$, $(\text{Fe}, \text{Mo})_3 : (\text{B})_1$, $(\text{Mo})_{15} : (\text{Fe}, \text{Mo})_{29} : \text{B}_{56}$, та $(\text{B}, \text{Fe}, \text{Mo}, \text{Va}) : (\text{B}, \text{Fe}, \text{Va})_1$.

Вперше побудовано термодинамічний опис системи Mo-Fe-B , який включає феромагнітно-парамагнітні перетворення і розраховано її діаграму стану у повному інтервалі концентрацій і температур. Магнітні перетворення представлені та включені до розрахованої нами діаграми стану (рис. 12) згідно із розробленими раніше процедурою та позначеннями (Witusiewicz et al., 2011). Повна схема реакцій за Шайлем складається із 43 чотирифазних інваріантних реакцій 1-го роду та 8 реакцій, що включають феромагнітні перетворення як фазові переходи 2-го роду. При кімнатній температурі в системі Mo-Fe-B існують 17 трифазних областей.

Нами вперше розраховано поверхні ліквідуса і солідуса, які враховують наявність двох моноборидних фаз $\beta\text{-MoB}$ і $\alpha\text{-MoB}$, а також ТП-модифікації бориду $\text{Mo}_x\text{Fe}_{3-x}\text{B}$ (τ_2). Більшість температур фазових перетворень, визначених експериментально, відтворюються нашим описом, за виключенням температури інваріантної рівноваги $L_{U9} + (\delta\text{-Fe}) \leftrightarrow (\gamma\text{-Fe}) + \text{Mo}_2\text{FeB}_2$, яка за літературними даними (Yang et al., 2017) дорівнює 1250°C та температури реакції $L_{U6} + \beta\text{-FeB} \leftrightarrow \text{Fe}_2\text{B} + \text{Mo}_2\text{FeB}_2$, що за даними нашого експерименту складає 1363°C .

Мікротвердість тернарного бориду Mo_2FeB_2 (τ_1) за нашими вимірами становить 21–23 ГПа.

У шостому розділі обговорюються особливості будови діаграм стану подвійних і потрійних систем, утворених металами групи заліза з молібденом і бором. На основі закономірностей у будові подвійних обмежуючих систем $M^{\text{VIII}}\text{-B}$ та $\text{Mo-}M^{\text{VIII}}$, а також експериментально побудованих нами діаграм плавкості систем Mo-Fe-B та Mo-Ni-B , зроблено прогноз для будови поверхні солідуса потрійної системи Mo-Co-B (рис. 13).

В ряду елементів $\text{Fe} \rightarrow \text{Co} \rightarrow \text{Ni}$ простежується тенденція до збільшення термодинамічної стабільності бориду $M^{\text{VIII}}_3\text{B}$ від метастабільного Fe_3B до високотемпературної фази Co_3B і конгруентно утворюваного Ni_3B . Система Ni-B виокремлюється наявністю більшого числа боридів (п'ять).

При розгляді ізотермічних перерізів систем $\text{Mo-}M^{\text{VIII}}\text{-B}$ за температур близько 1000°C та нижче більшу схожість проявляють системи Mo-Fe-B і Mo-Ni-B . Їх спільною рисою є те, що тернарний борид $\text{Mo}_2M^{\text{VIII}}\text{B}_2$ знаходиться у рівновазі з рештою бінарних фаз системи. Існування доволі широкої двофазної області, утвореної тернарним τ_1 -боридом $\text{Mo}_2M^{\text{VIII}}\text{B}_2$ та твердим розчином (M^{VIII}) є цінним для практики, оскільки дозволяє розробляти зносостійкі матеріали на основі τ_1 -боридів $\text{Mo-}M^{\text{VIII}}\text{-B}$ із залізо-нікелевою зв'язкою в широкому діапазоні складів.

Діаграми плавкості систем Mo-Fe-B і Mo-Ni-B виявили кардинально різну будову, що значною мірою обумовлено відмінностями у будові діаграм стану відповідних подвійних обмежуючих систем $M^{\text{VIII}}\text{-B}$ та $\text{Mo-}M^{\text{VIII}}$. У системах Mo-Fe-B і Mo-Co-B слід очікувати більш схожого характеру фазових рівноваг при темпера-

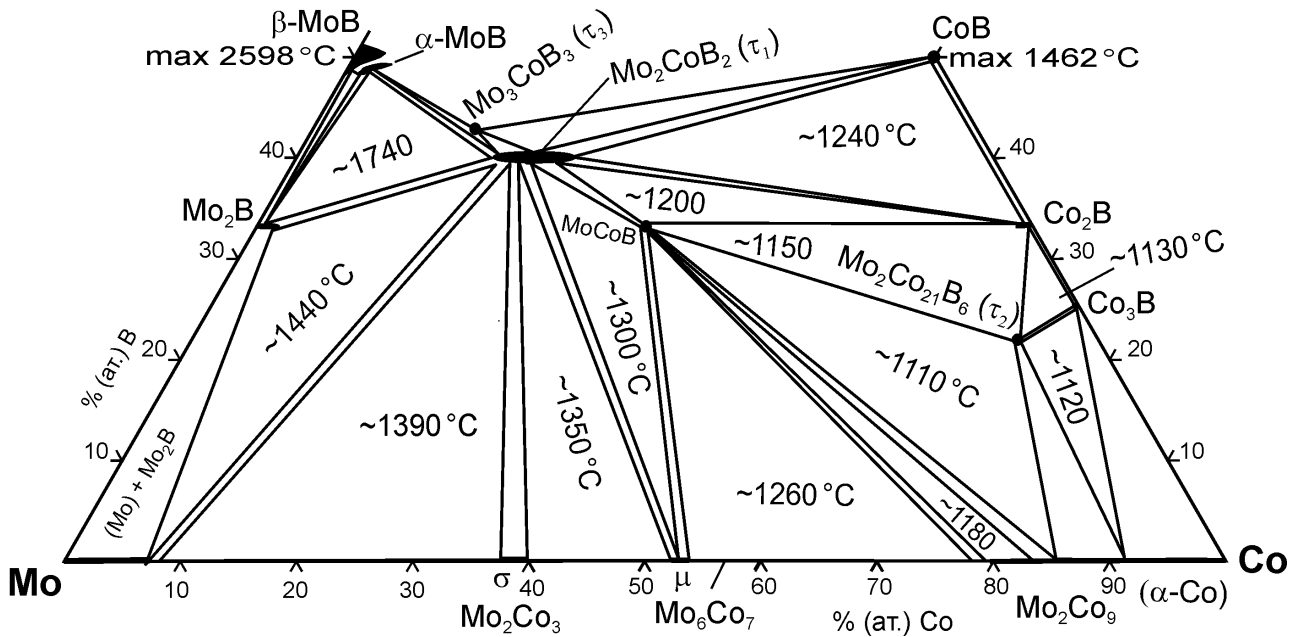


Рис. 13 — Прогноз будови поверхні солідуса системи Мо–Со–В

турах плавлення/кристалізації, виходячи зі значної подібності у будові діаграм стану відповідних подвійних обмежувачих систем.

Оскільки відомі в системах Мо–Fe–В та Мо–Ni–В тернарні фази утворюються інконгруентно, слід очікувати, що і в системі Мо–Со–В бориди Mo_2CoB_2 (τ_1), $\text{Mo}_2\text{Co}_{21}\text{B}_6$ (τ_2), MoCoB та Mo_3CoB_3 (τ_3) плавимуться також інконгруентно та будуть стабільними на поверхні солідуса (рис. 13). Спільною рисою всіх потрійних систем Мо–{Fe, Со, Ni}–В є утворення τ_1 -бориду $\text{Mo}_2\text{M}^{\text{VIII}}\text{B}_2$.

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 τ_1 -фази Mo_2NiB_2 і Mo_2FeB_2 утворюються за квазібінарними перитектичними реакціями $L_{p2\text{max}} + \alpha\text{-MoB} \leftrightarrow \tau_1$ 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 Mo_3NiB_3 (τ_3) утворюється за чотирифазною перитектичною реакцією $L_{p2} + \alpha\text{-MoB} + \text{Mo}_2\text{NiB}_2 \leftrightarrow \text{Mo}_3\text{NiB}_3$ при ~1790 °С.

2. Експериментально доведено, що тернарні τ_1 -бориди Mo_2NiB_2 і Mo_2FeB_2 , τ_2 -бориди $\text{Mo}_3\text{Ni}_{10}\text{B}_{11}$ та $\text{Mo}_x\text{Fe}_{3-x}\text{B}$, а також борид Mo_3NiB_3 (τ_3), стабільні на поверхні солідуса і плавляться інконгруентно. Вперше надійно виміряно ширину областей гомогенності тернарних τ_1 -фаз за вмістом металів, яка для Mo_2NiB_2 становить від 20 до 21,4% (ат.) Ni, а для Mo_2FeB_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°C . Вперше знайдено аномально високу спільну розчинність бору і нікелю у фазі на основі молібдену (Mo), яка при субсолідусних температурах доходить до 6 та 3,0% (ат.) відповідно.

4. Встановлено, що відпал сплаву $\text{Fe}_{77}\text{B}_{23}$ при 1190°C відбувся у твердо-рідкому стані (розплав + Fe_2B) і цей факт вказує на некоректність діаграм стану системи Fe-B із триферумборидом Fe_3B . Виявлено, що бінарний борид Fe_3B кристалізується як метастабільна фаза. За методами CALPHAD проведено оптимізацію термодинамічних параметрів системи Fe-B і створено її термодинамічний опис, який враховує наявність низькотемпературної $\alpha\text{-FeB}$ і високотемпературної $\beta\text{-FeB}$ 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 термодинамічної стабільності фазі на основі триферумбориду Fe_3B . Вперше експериментально виявлено, що тернарний борид $\text{Mo}_x\text{Fe}_{3-x}\text{B}$ (τ_2) утворюється з розплаву за перитектичною реакцією та існує у вигляді двох модифікацій: високотемпературної зі структурою типу Ti_3P (примітивна тетрагональна) і низькотемпературної — Ni_3P (об'ємноцентрована тетрагональна).

6. Вперше розроблено термодинамічний опис трикомпонентної системи 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 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 Mo-Co-B , зокрема, температури плавлення, способу кристалізації та протяжності області гомогенності тернарного бориду Mo_2CoB_2 (τ_1).

8. Тернарні фази τ_1 характеризуються високою мікротвердістю: 18–20 та 21–23 ГПа для боридів Mo_2NiB_2 і Mo_2FeB_2 відповідно, що обумовлює їх високу абразивну стійкість. Найбільш перспективні для використання двофазні доевтектичні сплави зі складного бориду $\text{Mo}_2M^{\text{VIII}}\text{B}_2$ (τ_1) і металічної фази (M^{VIII}) на основі металів групи заліза, перспективні як тверді сплави, абразивностійкі 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.

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–В 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 $(\text{Mo}, \text{Ni}, \text{Cr})_3\text{B}_2$ // *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–Mo₂NiB₂–Ni₂B // *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*).

13. **Уткін С. В.**, Лисенко С. І., Петюх В. М., Кублій В. З. Структура та мікротвердість сплавів Mo–Ni–B в області Mo–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. (*приготування шліфів, участь в обробці даних, написання тез*), (*усна доповідь*).

14. **Уткін С. В.**, Кублій В. З., Петюх В. М., Лисенко С. І., Бондар А. А., Великанова Т. Я. Поверхність ликвідуса системи Mo–Ni–B в області 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 міжнародної науково-технічної конференції «Перспективні технології, матеріали і обладнання в литейному виробництві», 9–12 вересня 2008 г., г. Краматорськ, Україна. — 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 міжнародної науково-технічної конференції «Перспективні технології, матеріали і обладнання в литейному виробництві», 7–11 вересня 2009 г., г. Краматорськ, Україна. — 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 3rd 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 Mo_2NiV_2 : спосіб кристалізації та властивості // Труды III-ей міжнародної самсоновської конференції «Матеріалознавство тугоплавких сполучень», 23–25 травня 2012 г., Київ, Україна. — 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 Mo–Ni–В в області Mo– Mo_2V – Ni_2V –Ni // Тез. докл. 7-ї Міжнародної конференції «Матеріали і покриття в екстремальних умовах: дослідження, застосування, екологічно чисті технології виробництва і утилізації виробів», 24–28 вересня 2012 г., п. г. т. Кацивели, АР Крим, Україна. — 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 і властивості сплавів системи Mo–Ni–В, що містять 40 ат. % В // Тезиси доповідей конференції ПМ 2012 «Порошкова металургія: її сьогодні і завтра», присвяченій 60-літтю Інституту проблем матеріалознавства ім. І. Н. Францевича НАН України, 27–30 листопада 2012 г., Київ, Україна.— 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 Mo–Ni–В 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 Mo–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 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 Mo_2NiB_2 и Mo_3NiB_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., 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 (участь у приготуванні зразків і обробці даних, написання тез), (усна доповідь).

АНОТАЦІЯ

Уткін С. В. «Діаграми стану та властивості сплавів систем молібден–залізо–бор і молібден–нікель–бор». — На правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата хімічних наук за спеціальністю 02.00.04 — «фізична хімія». — Інститут проблем матеріалознавства (ІПМ) ім. І. М. Францевича НАН України, Київ, 2021.

Дисертація присвячена дослідженню фазових рівноваг і перетворень у системах Mo-Ni-B , Mo-Fe-B та Fe-B комплексом методів фізико-хімічного аналізу. Приготовлені електродуговою плавкою сплави вивчено в литому стані та після відпалу при субсолідусних температурах.

Вперше експериментально побудовано діаграми плавкості систем Mo-Ni-B та Mo-Fe-B при вмісті бору до $\sim 50\%$ (ат.). Показано, що бориди Mo_2NiB_2 , Mo_2FeB_2 , $\text{Mo}_3\text{Ni}_{10}\text{B}_{11}$, $\text{Mo}_x\text{Fe}_{3-x}\text{B}$ та Mo_3NiB_3 є стабільними на поверхні солідуса і плавляться інконгруентно. Вперше надійно виміряно ширину області гомогенності τ_1 -боридів Mo_2NiB_2 і Mo_2FeB_2 за вмістом металів. В системі Mo-Ni-B вперше виявлено перехідне (перитектоїдно-евтектоїдне) перетворення U -типу (Übergangsreaktion) $\text{Mo}_2\text{B} + \text{MoNi} \leftrightarrow (\text{Mo}) + \text{Mo}_2\text{NiB}_2$ при 1293°C у твердому стані.

У рамках підходу CALPHAD вперше створено термодинамічні описи систем Fe-B і Mo-Fe-B , які враховують перетворення $\alpha\text{-FeB} \leftrightarrow \beta\text{-FeB}$ при 1212°C та феромагнітні перетворення у боридих $\alpha\text{-FeB}$ і Fe_2B . Вперше розраховано діаграму стану системи Mo-Fe-B у повному інтервалі температур і концентрацій та побудовано схему реакцій за Шайлем, яка включає фазові переходи 1-го и 2-го роду. Виявлено закономірності будови діаграм стану трикомпонентних систем $\text{Mo-}\{\text{Fe, Co, Ni}\}\text{-B}$ та дано прогноз щодо будови поверхні солідуса системи Mo-Co-B .

Ключові слова: діаграма стану, ліквідус, солідус, діаграма плавкості, схема реакцій, Mo-Ni-B , Mo-Fe-B , Fe-B , Fe_3B , термодинамічний опис, тернарний борид.

А Н Н О Т А Ц И Я

Уткин С. В. «Диаграммы состояния и свойства сплавов систем молибден–железо–бор и молибден–никель–бор». — На правах рукописи.

Диссертация на соискание учёной степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 — «физическая химия». — Институт проблем материаловедения им. И. Н. Францевича НАН Украины, Киев, 2021.

Диссертация посвящена исследованию фазовых равновесий и превращений в системах Mo–Ni–B и Mo–Fe–B комплексом методов физико-химического анализа. Приготовленные электродуговой плавкой сплавы изучены в литом состоянии и после отжига при субсолидусных температурах.

Впервые экспериментально построены диаграммы плавкости систем Mo–Ni–B и Mo–Fe–B при содержании бора до ~50% (ат.). Показано, что бориды Mo_2NiB_2 , Mo_2FeB_2 , $\text{Mo}_3\text{Ni}_{10}\text{B}_{11}$, $\text{Mo}_x\text{Fe}_{3-x}\text{B}$ и Mo_3NiB_3 стабильны на поверхности солидуса и плавятся инконгруэнтно. Впервые надёжно измерена ширина области гомогенности τ_1 -боридов Mo_2NiB_2 и Mo_2FeB_2 по содержанию металлов. В системе Mo–Ni–B впервые обнаружено переходное (перитектоидно-эвтектоидное) превращение U-типа (Übergangsreaktion) $\text{Mo}_2\text{B} + \text{MoNi} \leftrightarrow (\text{Mo}) + \text{Mo}_2\text{NiB}_2$ при 1293 °C в твёрдом состоянии.

В рамках подхода CALPHAD впервые выполнено термодинамическое описание систем Fe–B и Mo–Fe–B, учитывающее превращение $\alpha\text{-FeB} \leftrightarrow \beta\text{-FeB}$ при 1212 °C и ферромагнитные превращения в боридах $\alpha\text{-FeB}$ и Fe_2B . Впервые была рассчитана диаграмма состояния системы Mo–Fe–B в полном интервале температур и концентраций и построена схема реакций по Шайлю, включающая фазовые переходы 1-го и 2-го рода. Виявлены закономерности строения диаграмм состояния трёхкомпонентных систем Mo–{Fe, Co, Ni}–B, а также дан прогноз строения поверхности солидуса системы Mo–Co–B.

Ключевые слова: диаграмма состояния, ликвидус, солидус, диаграмма плавкости, схема реакций, Mo–Ni–B, Mo–Fe–B, Fe–B, Fe_3B , термодинамическое описание, тернарный борид.

S U M M A R Y

Utkin S. V. "Phase Diagrams and Alloy Properties in Systems Molybdenum–Iron–Boron and Molybdenum–Nickel–Boron". — Manuscript.

Thesis for a Degree of Candidate of 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 scope of this thesis is investigation of phase equilibria in the Mo–Ni–B and Mo–Fe–B ternary systems by a number of physical chemistry analysis techniques. There were studied arc-melted alloys, both as-cast and annealed at subsolidus temperatures (30–50 °C lower than incipient melting temperature).

Experimental study resulted in construction of phase diagrams for the Mo–Ni–B and Mo–Fe–B systems for the first time as solidus surface projections and melting diagrams, as well as Scheil's reaction schemes for alloy crystallization in the boron content range up

to ~ 50 at. %. It was established for the Mo–Ni–B system that known borides Mo_2NiB_2 , Mo_3NiB_3 and $\text{Mo}_3\text{Ni}_{10}\text{B}_{11}$ as well as Mo_2FeB_2 and $\text{Mo}_x\text{Fe}_{3-x}\text{B}$ are stable in the solidus surface and melt incongruently. The homogeneity ranges on metal content were measured thoroughly for the first time, which are equal from 20 to 21,4 at. % Ni for Mo_2NiB_2 and from 13 to 27 at. % Fe for Mo_2FeB_2 .

It was firstly shown that τ_1 ternary phases Mo_2NiB_2 and Mo_2FeB_2 form *via* the quasibinary peritectical reactions $L_{p2\text{max}} + \alpha\text{-MoB} \leftrightarrow \tau_1$ at temperatures not lower than 1793 °C and 1900 °C respectively and are involved in the transitory (peritectic-eutectical) *U*-type (Übergangsreaktion) phase transformations at lower temperatures. It was shown for the first time that the other transitory (peritectoid-eutectoid) phase transformation $\text{Mo}_2\text{B} + \text{MoNi} \leftrightarrow (\text{Mo}) + \text{Mo}_2\text{NiB}_2$ occurs at 1293 °C in the solid state and the joint solubility of boron and nickel in the (Mo) phase is reached to anomaly great values as 6 and 3,0 at. % respectively.

It was proved experimentally that in the constituent binary system Fe–B the Fe_3B boride is definitely metastable. At the same time in the Mo–Fe–B ternary system it was shown that in the solidus surface at 1160 °C there is the ternary compound $\text{Mo}_x\text{Fe}_{3-x}\text{B}$ (τ_2) containing 1,3–2,0 at. % Mo. This boride is formed *via* a peritectic reaction and stable up to ~ 1050 °C. It exists as two modifications of crystal structural types Ti_3P and Ni_3P .

As a result of research work within CALPHAD approach for the first time the thermodynamic descriptions of the Fe–B and Mo–Fe–B systems were elaborated, which take into account allotropic transformation $\alpha\text{-FeB} \leftrightarrow \beta\text{-FeB}$ at 1212 °C and ferromagnetic transformations of $\alpha\text{-FeB}$ and Fe_2B boride phases as 2-nd order phase transitions. The metastable phase diagram of the Fe–B system including ($\gamma\text{-Fe}$) + Fe_3B eutectic was calculated. It was constructed for the first time

The thermodynamic description of the Mo–Fe–B system in the whole concentration and temperature range was firstly elaborated that allows calculating phase diagrams and Scheil's reaction scheme including both 1-st and 2-nd order phase transformations.

Due to their high microhardness, abrasive resistance and high-temperature strength, two-phase alloys which consist of ternary boride and binding metal phase based on the metals of iron group are paid attention at development on their basis novel high-temperature strength and corrosion-resistant materials, brazing spelters and wear-resistant coatings. It was also revealed regularities in the constitution of the Mo–{Fe, Co, Ni}–B ternary phase diagrams and predicted constitution of the Mo–Co–B system solidus surface.

Keywords: phase diagram, liquidus, solidus, melting diagram, reaction scheme, Mo–Ni–B, Mo–Fe–B, Fe–B, Fe_3B , thermodynamic description, ternary boride.

Підп. до друку 09.11.2021. Формат 60×90 1/16. Папір офс. Гарнітура «Таймс».
Ум. друк. арк. 0,9. Обл.-вид. арк. 0,9 Наклад 100 прим. Зам. 279

Віддруковано у видавництві ТОВ «ЕТНА-1» з оригіналів автора.
Свідоцтво ДК № 201 від 27.09.2000 р.
01034, Київ-31, вул. Ярославів вал, 19, оф. 12 тел. 235-95-94