

Фазові рівноваги в області багатих на молібден сплавів системи Мо—Ni—В при температурах плавлення—кристалізації

В. З. Кублій, С. В. Уткін, С. В. Слепцов, О. І. Довбенко,
А. А. Бондар

Інститут проблем матеріалознавства ім. І. М. Францевича НАН України,
Київ, e-mail: kublii@ipms.kiev.ua

Методами РФА, ЛРСА, ДТА і пірометрії за Пірані—Альтертумом досліджено сплави багаті на молібден області системи Мо—Ni—В (понад 43% (ат.) Мо). Для вказаної області побудована проекція поверхні ліквідуса, що узгоджується з наявною в літературі, та вперше побудована проекція поверхні солідуса.

Ключові слова: Мо—Ni—В, діаграма стану, сплав, борид, фаза.

Систему Мо—Ni—В розглядають як базову для розробки безвольфрамових твердих сплавів [1—6]. Найбільш перспективними в цьому плані є двофазні сплави $\text{Mo}_2\text{NiB}_2 + (\text{Ni})$, леговані хромом, ванадієм чи марганцем [1—5]. Потрійна фаза Mo_2NiB_2 має ромбічну структуру. Легування приводить до утворення комплексних боридів $(\text{Mo}, \text{Cr}, \text{Ni})_3\text{B}_2$ чи $(\text{Mo}, \text{V}, \text{Ni})_3\text{B}_2$ з іншою кристалічною структурою — тетрагональною та змінює морфологію сплавів з грубозернистої, характерної для трикомпонентної ромбічної фази, на тонкозернисту, властиву багатокомпонентному тетрагональному бориду. Більш того, дрібні, майже сферичні, зерна комплексних боридів (тверда складова сплавів) рівномірніше розподіляються в металічній матриці. За рядом механічних властивостей такі сплави не поступаються твердим сплавам на основі карбиду вольфраму, що дозволяє вважати їх альтернативою сучасним матеріалам. У зв'язку з цим дослідження фазових рівноваг у системі Мо—Ni—В стали особливо важливими.

Раніше нами вивчено фазові рівноваги при близьких до плавлення температурах у нікелевому куті системи (область $\text{MoNi—Mo}_2\text{NiB}_2\text{—Ni}_2\text{B—Ni}$) [7] та в області із вмістом бору 41% (ат.) [8]. Відомостей про фазові рівноваги в багатих на молібден сплавах в літературі недостатньо. У твердому стані система багаторазово досліджена [9—12], але залишилися протиріччя між результатами різних авторів. Проекція поверхні ліквідуса для області Мо—MoB—Ni₂B—Ni за результатами експериментального дослідження побудована в єдиній роботі [13], але в ній не виміряно температури фазових переходів вище 1330 °С. В роботі [14] наведено розраховану проекцію поверхні ліквідуса для сплавів із вмістом бору до 50% (ат.). Розраховані в роботі [14] та експериментально отримані в [13] координати евтектик відрізняються на ~3% (ат.) і ~50 °С.

В роботі [10] побудовано ізотермічний переріз системи Мо—Ni—В при 800 °С в області Мо—Mo₂B₅—Ni₂B—Ni, в [11] — ізотермічні перерізи

© В. З. Кублій, С. В. Уткін, С. В. Слепцов, О. І. Довбенко, А. А. Бондар,
2013

при 800, 1000 і 1200 °С (при 1200 °С — для багатих на молібден сплавів) для області із вмістом бору до 50% (ат.), у роботі [12] — ізотермічний переріз при 950 °С для усього концентраційного трикутника. За напрямом фазових рівноваг у молібденовому куті системи дані робіт [10, 11] узгоджуються між собою, але відрізняються від даних [12]. Так, автори робіт [10, 11] вважають, що при температурах 800—1200 °С існує фазова рівновага $\text{Mo}_2\text{B} + \text{MoNi}$, а в [12] повідомляють, що при 950 °С має місце альтернативна рівновага $(\text{Mo}) + \text{Mo}_2\text{NiB}_2$. Пояснити причину цих відмінностей важко, бо, на перший погляд, вказані роботи виконано ретельно, сплави плавили в дуговій печі, а потім відпалювали сотні годин при відповідних температурах.

Мета цієї роботи — вивчити фазові рівноваги при температурах плавлення—кристалізації, побудувати проекції поверхонь ліквідуса і солідуса в області багатих на молібден сплавів системи Mo—Ni—B .

Сплави плавили в дуговій печі з вольфрамовим електродом, що не витрачається, з використанням титанового гетера в середовищі аргону. Сплави шихтували з лігатур (% (ат.)) 72,5Mo—27,5B; 59,6Ni—40,4B; 45,2Ni—54,8Mo; 55,2Ni—44,8B та 52,7Mo—47,3B, виплавлених в тих самих умовах, що й сплави. Вихідними компонентами були переплавлені молібден (99,97% (мас.)) і нікель (марки Н-1) та чорний аморфний бор (містив 0,02—0,05% (мас.) С). Однорідності за складом досягали кількарізним подрібненням і переплавкою зливків. У досліджених сплавах виявлено такі домішки (% (мас.)): 0,02—0,04 С; 0,03—0,07 О; азот і водень — нижче рівня чутливості 0,001%. Вивчали сплави у литому стані та відпалені при субсолідусних температурах (на 30—50 °С нижче від визначеної заздалегідь температури початку плавлення). Відпали проводили в печах СШВЛ 0,6.2/16 або 0,6.2/25 в атмосфері аргону, який додатково очищали цирконієвим гетером, вміщеним у тигель із зразками. Після закінчення відпалу зразки охолоджували з піччю зі швидкістю 3 °С/хв.

Методи дослідження: рентгенівський фазовий аналіз (РФА), металогія — растрова (скануюча) електронна мікроскопія (РЕМ) з локальним рентгеноспектральним аналізом (ЛРСА), диференційний термічний аналіз (ДТА) та визначення температури початку плавлення методом Пірані—Альтертума з використанням пірометра ЭОП-66. Інструментальна похибка пірометра в інтервалі температур 1400—2000 °С не перевищує ± 4 °С. Дифрактограми отримали на рентгенівському апараті ДРОН-3 з мідною рентгенівською трубкою (фільтроване CuK_α -випромінювання) від порошкових зразків або шліфів. Ідентифікацію фаз та розрахунок періодів кристалічних ґраток здійснили за допомогою пакетів програм Powder Cell 2 та Full Prof. Металографічні дослідження і визначення складу фаз провели на растровому електронному мікроскопі Superprobe-8200 із хвиледисперсійним мікроаналізатором (ЕWХ) у Технічному центрі НАН України (оператор В. Б. Соболев). Корекцію вимірювань виконали за стандартною ZAF-процедурою. Термічний аналіз провели в установках ДТА зі струнною термопарою вольфрам—ВР-20 (швидкість нагріву 20—40 °С/хв) у середовищі гелію в інтервалі температур від 20 до ~2000 °С.

Обмежуючі бінарні системи Mo—B і Mo—Ni добре вивчені, їх діаграми стану наведено на рис. 1 за довідниками [15, 16]. Кристалграфічні

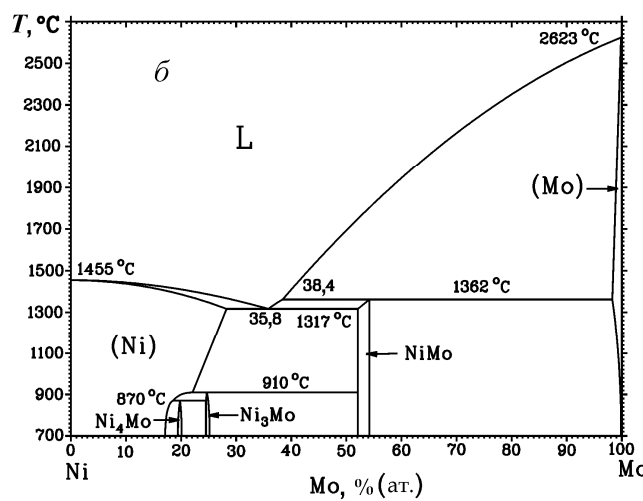
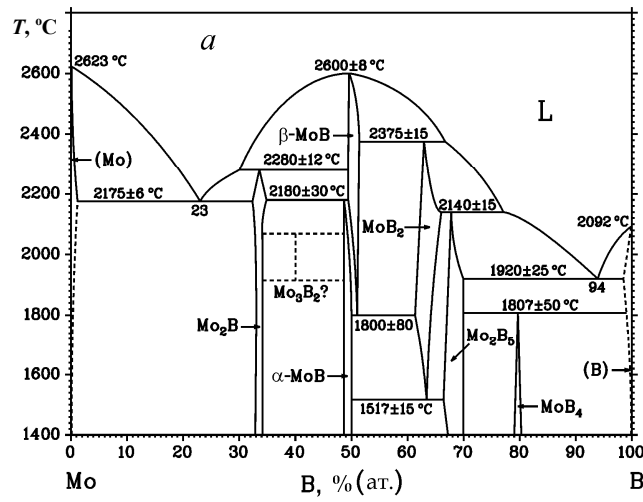


Рис. 1. Діаграми стану систем Мо—В за довідниками [15, 16] (а) та Ні—Мо — за довідником [15] (б).

характеристики фаз, що містяться в багатих на молібден сплавах, наведено у табл. 1, склад досліджених нами сплавів, їх термічна обробка, фазовий склад та періоди кристалічних ґраток фаз, виявлених методом РФА, — у табл. 2.

За даними РФА (табл. 2), в литих сплавах № 1—4 містяться одні й ті ж самі три фази (Мо), МоNi, Мо₂В, але в різних кількісних співвідношеннях. У литому сплаві № 5 спостерігали перші дві із зазначених фаз, що зрозуміло, якщо враховувати склад сплаву, найбільш віддалений від фази Мо₂В. Дослідження мікроструктури методом ЛРСА підтвердили існування всіх згаданих фаз (табл. 3, рис. 2, 3) і виявили у литих сплавах № 2—4, крім вказаних, ще й четверту фазу на основі нікелю (рис. 2, в, д, е). В процесі відпалу фазовий склад сплавів № 1—5 змінився — в усіх них виявлено фазу Мо₂NiB₂ (табл. 2, 3; рис. 2, з, г, е; рис. 3, б). Разом з тим у сплавах № 1 і 2 вміст МоNi зменшився, а в сплавах № 3—5 фаза Мо₂В повністю зникла (табл. 2, 3). Таким чином, сплави № 1 і 2 в процесі відпалу не досягли стану рівноваги, але утворення фази Мо₂NiB₂, зростання

Т а б л и ц я 1. Кристалографічні характеристики фаз, виявлених у багатих на молібден сплавах системи Мо—Ni—В (>43% (ат.) Мо)

Фаза, її температура існування (°С)	Символ Пірсона, просторова група, прототип	Періоди кристалічної ґратки, пм	Коментарі, посилання
(Mo) <2623	$cI2$ $Im\bar{3}m$ W	$a = 314,70$	при 25 °С [15]
Mo ₂ B <2280	$tI12$ $I4/mcm$ CuAl ₂	$a = 554,7$ $c = 473,9$	33—34% (ат.) В [15, 17]
α-MoB <2180	$tI16$ $I4_1/amd$ α-MoB	$a = 310,68$ $c = 1687,86$	48—50% (ат.) В [15]
β-MoB 2600—1800	$OC8$ $Cmcm$ CrB	$a = 315,1$ $b = 847,0$ $c = 308,2$	48—51% (ат.) В [15]
MoNi	$oP56$ $P2_12_12_1$ MoNi	$a = 910,8$ $b = 910,8$ $c = 885,2$	[16]
Mo ₂ NiB ₂ ~1800	$oI40$ $Immm$ Mo ₂ NiB ₂	$a = 455,0$ $b = 707,0$ $c = 318,0$	[18]
(Ni) <1455	$cF4$ $Fm\bar{3}m$ Cu	$a = 352,3$	при 25 °С [15]

кількості фази (Mo) та зменшення фази на основі MoNi вказують на те, що, принаймні, дві перші фази у сплаві № 1 мають бути в рівноважному стані. Очевидно, у відпалених сплавах № 2—5 перебувають у рівновазі фази (Mo), (MoNi) та Mo₂NiB₂.

У литих сплавах № 6—8 методом РФА виявлено по чотири фази: (Ni), MoNi, Mo₂NiB₂ і MoB або Mo₂B (табл. 2). В процесі відпалу сплави № 7 і 8 були приведені до стану рівноваги — методами РФА і ЛРСА в них спостерігали три фази: MoNi, (Ni), Mo₂NiB₂ (табл. 2, 3, рис. 3, е, ж). За даними РФА, відпалений сплав № 6 містить ті ж самі фази (MoNi, (Ni), Mo₂NiB₂, MoB), що і литий (лише в іншому кількісному співвідношенні), а за даними ЛРСА — 5 фаз: додатково до зазначених зафіксовано ще й фазу Mo₂B у малій кількості (табл. 2, 3, рис. 3, з). Очевидно, фази Mo₂B і MoB є зайвими у відпаленому сплаві № 6 і для їх зникнення потрібна більша тривалість відпалу.

Аналіз мікроструктур литих сплавів № 1—5 показав (рис. 2, а, в, д, є, рис. 3, а відповідно), що первинно (Mo) виділяється лише у сплаві № 5 (найсвітліші округлі зерна на рис. 3, а). У сплавах № 1—4 проблематично визначити фазу, що кристалізується первинною. Нею може бути як фаза

Т а б л и ц я 2. Фазовий склад литих і відпалених сплавів та періоди граток фаз у сплавах системи Мо—Ni—В, багатих на молібден

Сплав		Температура і тривалість відпалу	Фазовий склад сплаву*				Періоди кристалічних граток фаз, пм**		
номер	номінальний склад, % (ат.)		литий стан		після відпалу		a	b	c
			фаза	% (мас.)	фаза	% (мас.)			
1	Mo ₇₅ Ni ₅ B ₂₀	1270 °С, 20 год	(Mo)	71	(Mo)	46	313,9	—	—
			MoNi	15	MoNi	39	557,2	—	782,6
			Mo ₂ B	14	Mo ₂ B	7	707,0	459,5	321,0
			—	—	Mo ₂ NiB ₂	7	910,1	920,1	890,0
2	Mo ₆₉ Ni ₁₁ B ₂₀	1230 °С, 11 год	(Mo)	57	(Mo)	62	314,0	—	—
			MoNi	27	MoNi	22	910,6	913,0	882,9
			—	—	Mo ₂ NiB ₂	11	706,2	455,5	317,6
			Mo ₂ B	16	Mo ₂ B	5	554,8	—	773,6
3	Mo ₆₄ Ni ₂₀ B ₁₆	1250 °С, 15 год	(Mo)	43	(Mo)	44	313,7	—	—
			—	—	Mo ₂ NiB ₂	30	706,1	454,8	317,0
			MoNi	40	MoNi	26	910,3	911,2	882,3
			Mo ₂ B	17	—	—	553,6	—	777,3
4	Mo ₅₆ Ni ₂₇ B ₁₇	1180 °С, 11 год	MoNi	71	MoNi	48	907,8	919,0	884,0
			(Mo)	16	(Mo)	27	314,4	—	—
			—	—	Mo ₂ NiB ₂	24	707,3	455,9	317,8
			Mo ₂ B	13	—	—	559,6	—	781,6
5	Mo ₅₃ Ni ₃₈ B ₉	1180 °С, 11 год	MoNi	72	MoNi	76	918,9	915,8	885,3
			(Mo)	28	(Mo)	18	315,0	—	—
			—	—	Mo ₂ NiB ₂	6	709,9	457,4	318,1
6	Mo ₄₃ Ni ₃₀ B ₂₇	1180 °С, 11 год	(Ni)	37	(Ni)	41	365,9	—	—
			MoNi	30	Mo ₂ NiB ₂	34	709,0	455,0	319,0
			Mo ₂ NiB ₂	29	MoNi	21	915,5	910,0	884,1
			MoB	4	MoB	4	—	—	—
7	Mo ₄₄ Ni ₃₅ B ₂₁	1180 °С, 11 год	(Ni)	49	MoNi	43	712,7	457,4	318,3
			MoNi	33	(Ni)	39	920,8	910,3	895,2
			Mo ₂ NiB ₂	13	Mo ₂ NiB ₂	18	372,4	—	—
			Mo ₂ B	5	—	—	—	—	—
8	Mo ₄₅ Ni _{39,5} B _{15,5}	1180 °С, 11 год	(Ni)	50	MoNi	47	905,8	914,0	880,7
			MoNi	41	(Ni)	40	705,3	454,7	317,5
			Mo ₂ B	9	—	—	554,7	—	782,3
			Mo ₂ NiB ₂	0,29	Mo ₂ NiB ₂	13	370,8	—	—

*Вміст фази в сплаві оцінено за допомогою програми Powder Cell 2.

**Для фаз, які існують в литому і відпаленому станах, наведено періоди кристалічних граток у відпалених сплавах.

на основі Mo₂B (сірі видовжені зерна, рис. 2, а, в, д, е), так і фаза на основі молібдену (рис. 3, а, в, д, е). У литому сплаві № 6 також складно визначити

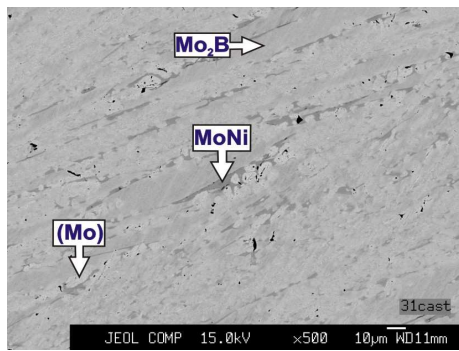
Т а б л и ц я 3. Фазовий склад багатих на молібден сплавів системи Мо—Ni—В за даними ЛРСА

Сплав		Фаза у сплаві*	
номер	номінальний склад, % (ат.)	литий стан	після відпалу
1	Mo ₇₅ Ni ₅ B ₂₀	(Mo)	(Mo)
		(MoNi)	(MoNi)
		(Mo₂B)**	(Mo ₂ B)
			(Mo ₂ NiB ₂)
2	Mo ₆₉ Ni ₁₁ B ₂₀	(Mo)	(Mo)
		(Ni)	(MoNi)
		—	(Mo ₂ NiB ₂)
		(Mo ₂ B)	(Mo ₂ B)
3	Mo ₆₄ Ni ₂₀ B ₁₆	(Mo)	(Mo)
		(MoNi)	(Mo ₂ NiB ₂)
		(Mo ₂ B)	(MoNi)
		(Ni)	—
4	Mo ₅₆ Ni ₂₇ B ₁₇	(MoNi)	(MoNi)
		(Mo)	(Mo)
		(Mo ₂ B)	(Mo ₂ NiB ₂)
		(Ni)	—
5	Mo ₅₃ Ni ₃₈ B ₉	(MoNi)	(MoNi)
		(Mo)	(Mo)
		—	(Mo ₂ NiB ₂)
6	Mo ₄₃ Ni ₃₀ B ₂₇	(Ni)	(Ni)
		(MoNi)	(Mo ₂ NiB ₂)
		(Mo ₂ NiB ₂)	(MoNi)
		(MoB)	(MoB)
		—	(Mo ₂ B)
7	Mo ₄₄ Ni ₃₅ B ₂₁	(Ni)	—
		(MoNi)	(MoNi)
		(Mo ₂ NiB ₂)	(Mo ₂ NiB ₂)
		(Mo ₂ B)	—
		(MoB)	—
8	Mo ₄₅ Ni _{39,5} B _{15,5}	(Ni)	(MoNi)
		(MoNi)	(Ni)
		(Mo₂B)	(Mo ₂ NiB ₂)

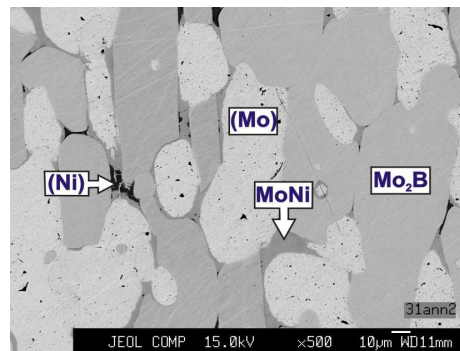
*Фази наведено у порядку зменшення яскравості на растровому електронному мікроскопі у відбитих електронах.

**Жирним шрифтом виділено первинно кристалізовану фазу.

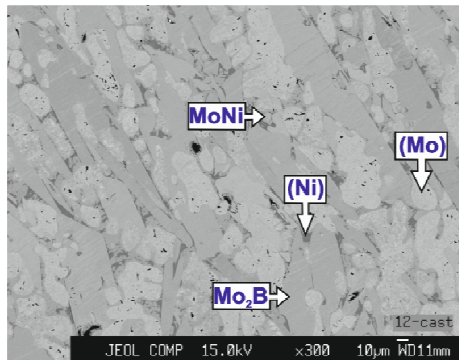
первинно кристалізовану фазу: це може бути Mo₂NiB₂ (рис. 3, в, найкрупніші сірі зерна) або фаза на основі MoB (рис. 3, в, світлі зерна). Проблематично також зробити висновок щодо первинно кристалізованої фази і в сплаві № 7 — Mo₂B (рис. 3, д, найсвітліші видовжені зерна) чи Mo₂NiB₂ (сірі продовгуваті зерна). Це свідчить про те, що склади вказаних



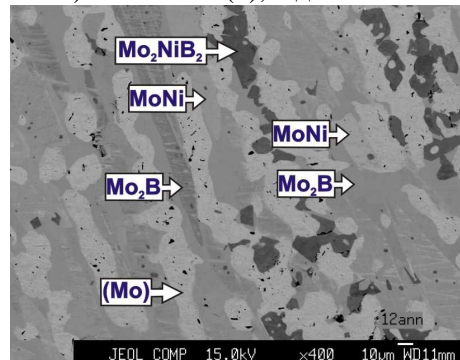
а) сплав № 1, $\text{Mo}_{75}\text{Ni}_5\text{B}_{20}$, литий



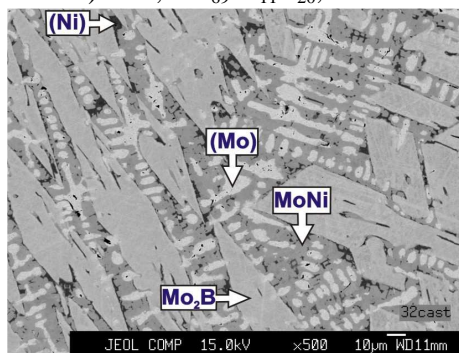
б) той самий (1), відпалений



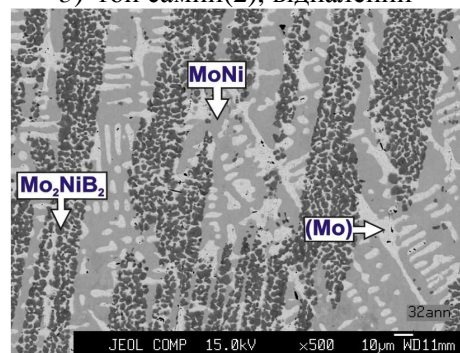
в) № 2, $\text{Mo}_{69}\text{Ni}_{11}\text{B}_{20}$, литий



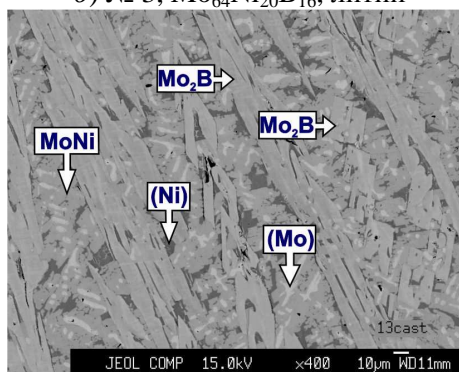
г) той самий (2), відпалений



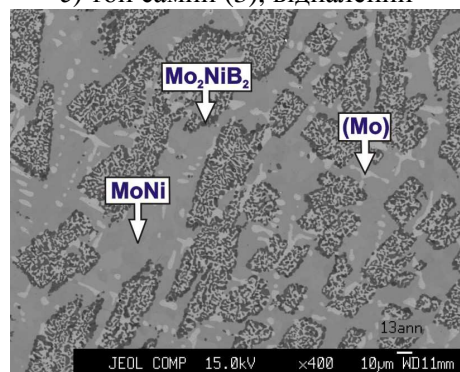
д) № 3, $\text{Mo}_{64}\text{Ni}_{20}\text{B}_{16}$, литий



е) той самий (3), відпалений



є) № 4, $\text{Mo}_{56}\text{Ni}_{27}\text{B}_{17}$, литий



ж) той самий (4), відпалений

Рис. 2. Мікроструктура литих (а, в, д, є) та відпалених (б, г, е, ж) сплавів № 1—4 системи Mo—Ni—B , склади яких знаходяться поблизу перерізу $\text{Mo}_2\text{B—MoNi}$.

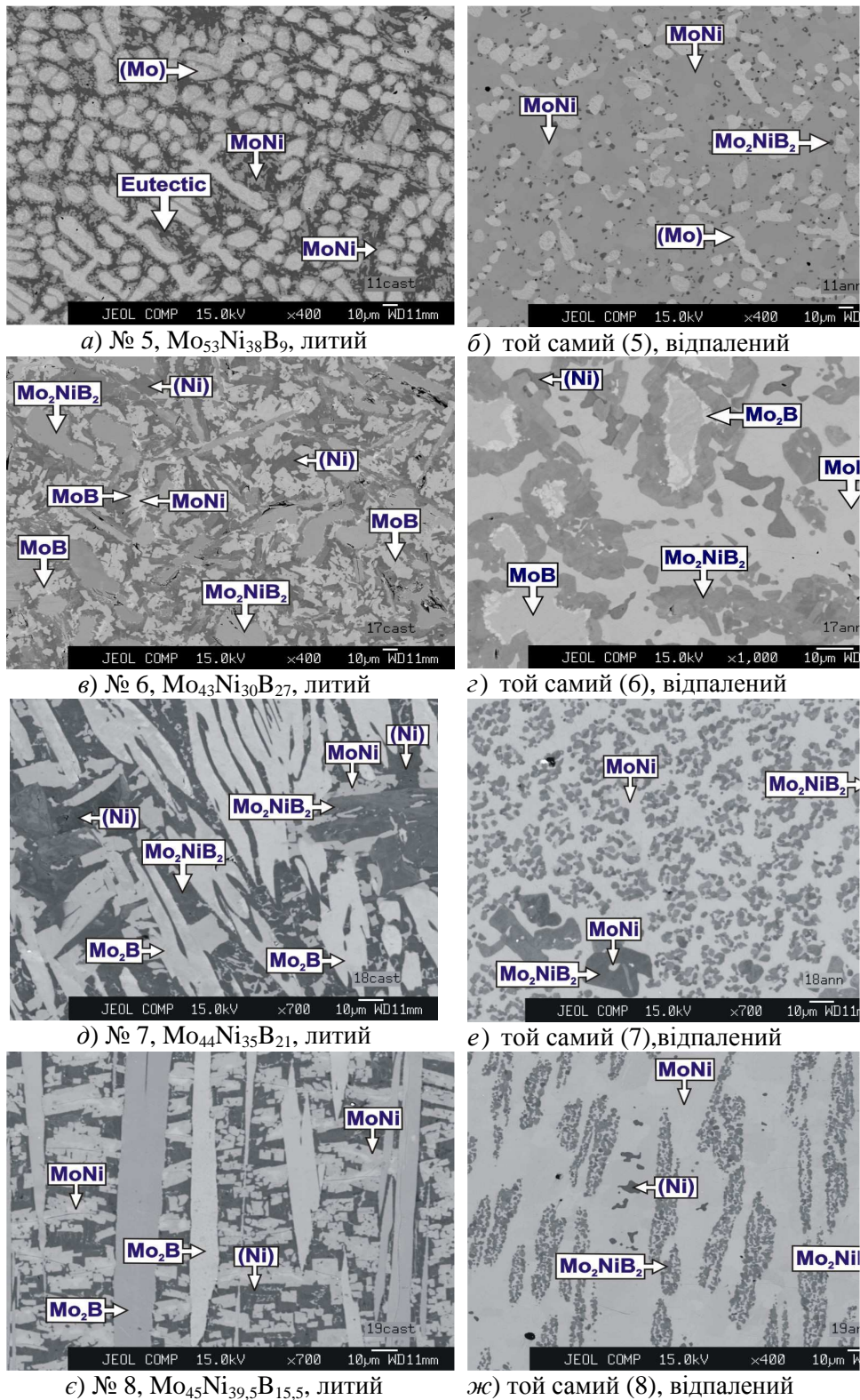


Рис. 3. Мікроструктура литих (а, в, д, є) та відпалених (б, г, е, ж) сплавів № 5—8 системи Мо—Ni—В, склади яких знаходяться поблизу перерізу Mo_2NiB_2 —MoNi.

сплавів близько розміщені до моноваріантних ліній спільної кристалізації фаз: Mo_2B та (Mo) — для сплавів № 1—4, Mo_2NiB_2 і MoB — для сплаву № 6 та Mo_2B і Mo_2NiB_2 для сплаву № 7. Не викликає сумніву, що в сплаві № 8 первинно кристалізується фаза Mo_2B (рис. 3, *є*, найкрупніші довгі світло-сірі і сірі зерна).

Для визначення температур фазових перетворень у твердому стані та температури плавлення всі сплави досліджені методом ДТА, а для сплавів № 1 і 3 додатково зроблено виміри ще й пірометрично методом Пірані—Альтертума. На рис. 4 наведено диференційні термічні криві окремих досліджених сплавів із вказаними температурами термічних ефектів. Температури фазових перетворень та їх інтерпретація для всіх досліджених сплавів зведено в табл. 4. Для пояснення природи окремих

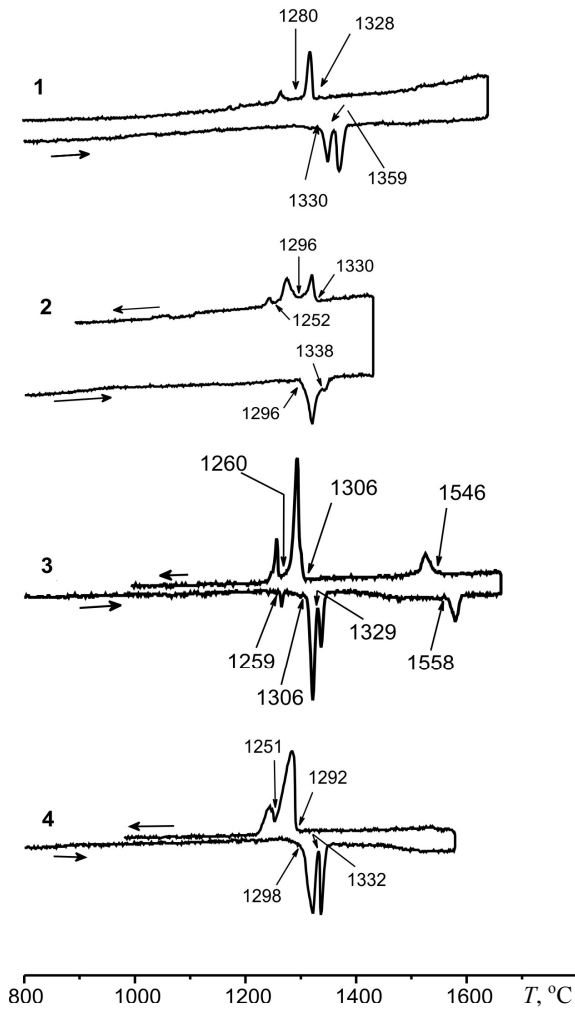


Рис. 4. Термічні криві нагріву (стрілка вправо) і охолодження (стрілка вліво) багатих на молібден сплавів системи Mo-Ni-B , відпалених при субсолідусних температурах: 1 — сплав № 3 ($\text{Mo}_{64}\text{Ni}_{20}\text{B}_{16}$); 2 — № 5 ($\text{Mo}_{53}\text{Ni}_{38}\text{B}_9$); 3 — № 6 ($\text{Mo}_{43}\text{Ni}_{30}\text{B}_{27}$); 4 — № 7 ($\text{Mo}_{44}\text{Ni}_{35}\text{B}_{21}$).

Т а б л и ц я 4. Температури фазових перетворень у сплавах системи Мо—Ni—В за даними ДТА

Номер сплаву	Номінальний склад сплаву, % (ат.)	Фазова область	Температура ефекту, °С		Фазове перетворення	Дані [13], °С	Нагрів до T , °С; вигляд зразка	
			нагрів	охолодження				
1	Mo ₇₅ Ni ₁₅ B ₂₀	Mo ₂ NiB ₂ + Mo ₂ B + (Mo)	1294	1276	U_2	L + Mo ₂ B \rightleftharpoons (Mo) + Mo ₂ NiB ₂	1360	1806, не змінив форму
			1244	1236	U_3	L + (Mo) \rightleftharpoons MoNi + Mo ₂ NiB ₂	1285	
2	Mo ₆₉ Ni ₁₁ B ₂₀	Mo ₂ NiB ₂ + (Mo) + MoNi	1306	1294	U_2	L + Mo ₂ B \rightleftharpoons (Mo) + Mo ₂ NiB ₂	1360	1449, не змінив форму
3	Mo ₆₄ Ni ₂₀ B ₁₆	Mo ₂ NiB ₂ + (Mo) + MoNi	1359	1328	U_2	L + Mo ₂ B \rightleftharpoons (Mo) + Mo ₂ NiB ₂	1360	1638, не змінив форму
			1330	1277	U_3	L + (Mo) \rightleftharpoons MoNi + Mo ₂ NiB ₂	1285	
4	Mo ₅₆ Ni ₂₇ B ₁₇	Mo ₂ NiB ₂ + (Mo) + MoNi	1326	1275	U_2	L + Mo ₂ B \rightleftharpoons (Mo) + Mo ₂ NiB ₂	1360	1478
			1292	1251	U_3	L + (Mo) \rightleftharpoons MoNi + Mo ₂ NiB ₂	1285	
5	Mo ₅₃ Ni ₃₈ B ₉	Mo ₂ NiB ₂ + (Mo) + MoNi	1329	1330	U_2	L + Mo ₂ B \rightleftharpoons (Mo) + Mo ₂ NiB ₂	1360	1430; опалвлений
			1296	1300	U_3	L + (Mo) \rightleftharpoons MoNi + Mo ₂ NiB ₂	1285	
			—	1253	E_1	L \rightleftharpoons (Ni) + MoNi + Mo ₂ NiB ₂	1223	
6	Mo ₄₃ Ni ₃₀ B ₂₇	Mo ₂ NiB ₂ + MoNi + (Ni)	1558	1546	U_1	L + MoB \rightleftharpoons Mo ₂ B + Mo ₂ NiB ₂		1660, опалвлений
			1329	1306	U_2	L + Mo ₂ B \rightleftharpoons (Mo) + Mo ₂ NiB ₂		
			1259	1259	U_3	L + (Mo) \rightleftharpoons MoNi + Mo ₂ NiB ₂		
			1248	1248	E_1	L \rightleftharpoons (Ni) + MoNi + Mo ₂ NiB ₂		
7	Mo ₄₄ Ni ₃₅ B ₂₁	Mo ₂ NiB ₂ + MoNi	1332	1292	U_2	L + Mo ₂ B \rightleftharpoons (Mo) + Mo ₂ NiB ₂		1580, розплавлений
			1298	1251	U_3	L + (Mo) \rightleftharpoons MoNi + Mo ₂ NiB ₂		
8	Mo ₄₅ Ni _{39,5} B _{15,5}	MoNi + Mo ₂ B + Mo ₂ NiB ₂	1337	1294	U_2	L + Mo ₂ B \rightleftharpoons (Mo) + Mo ₂ NiB ₂		1507, опалвлений
			1305	1280	U_3	L + (Mo) \rightleftharpoons MoNi + Mo ₂ NiB ₂		
			—	1255	—	—		
			1284	1249	E_1	L \rightleftharpoons (Ni) + MoNi + Mo ₂ NiB ₂		

термічних ефектів використано дані робіт [7, 13]. Звертає на себе увагу каскад фазових перетворень на термічних кривих, особливо для сплавів № 5—8 (рис. 4), що вказує на низку фазових перетворень у сплавах при нагріві та охолодженні. Частина цих перетворень є наслідком нерівноважного стану окремих сплавів. Значення температур початку плавлення, отримані вказаними двома методами для сплаву № 3, добре узгоджуються: 1282 °С — за Пірані—Альтертумом і 1290 °С — за ДТА. Однак для сплаву № 1 ці дані дуже відрізняються: отримана пірометрично

температура становить 1875 °С, а за результатами ДТА — близько 1300 °С. Розбіжність температур початку плавлення (~550 °С), визначених різними методами для сплаву № 1, можна пояснити інконгруентним способом плавлення (кристалізації) потрійного бориду Mo_2NiB_2 і, внаслідок цього, утворенням настільки малої кількості рідини при досягненні температури солідуса, що її поява непомітна в оптичному пірометрі. З підвищенням температури кількість рідини поступово збільшується і, врешті, формується крапля, яку добре видно. Для того щоб сформувалась така крапля, зразок довелося перегріти на ~550 °С, але навіть такий перегрів не призвів до зміни його форми. Отже, температуру початку плавлення для сплаву № 1 взято за даними більш чутливого до фазових перетворень методу ДТА. Це значення прийнято для температури солідуса трифазної області $(\text{Mo}) + \text{Mo}_2\text{B} + \text{Mo}_2\text{NiB}_2$.

Варто відзначити, що температури термічних ефектів на кривих ДТА залежали від попередньої термічної обробки сплаву (тобто фазового складу) і від швидкості нагріву та охолодження. Встановлено, що на стабільність роботи струнних термопар впливає здатність боридних складових випаровуватись та, конденсуючись, змінювати калібровочний графік. Тому дані ДТА також піддавали критичному аналізу і перевірці.

На основі отриманих результатів побудовано проекції поверхонь ліквідуса та солідуса (рис. 5) для області багатих на молібден сплавів. Наведений фрагмент поверхні ліквідуса характеризується наявністю 6 полів

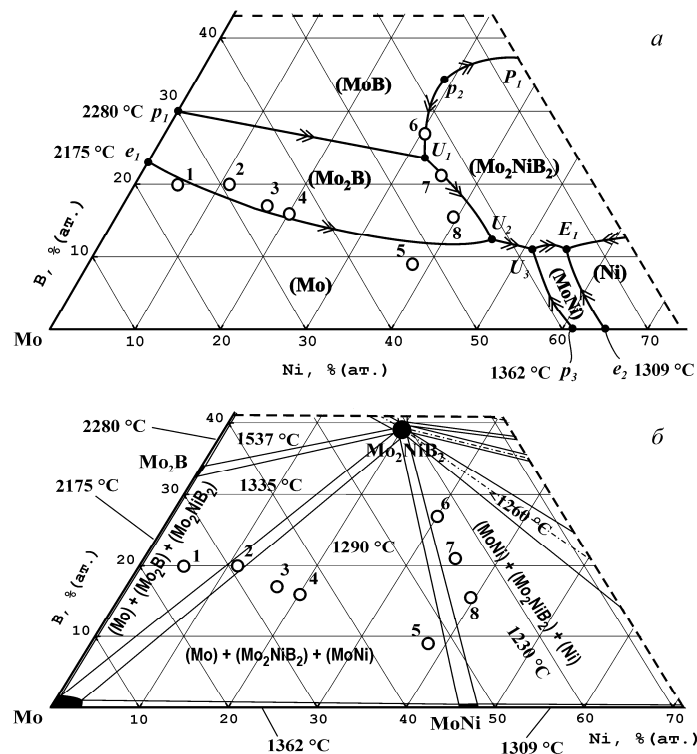


Рис. 5. Проекції поверхонь ліквідуса (а) та солідуса (б) системи Мо—Ni—В для області багатих на молібден сплавів (вміст Мо > 43% (ат.)): 1—8 — номер та склад досліджених сплавів, наведених у табл. 2—4.

первинної кристалізації фаз: на основі молібдену (Mo), MoNi, (Ni), Mo₂NiB₂, Mo₂B і MoB та двох нонваріантних рівноваг за участю рідкої фази і тернарної сполуки (U₁ та U₂). Показані на рис. 5, а точки U₃ і E₁ знайдено в роботі [7], точки P₁ і p₂ — в роботі [8]. Наявність на кривій ліквідуса p₂—E₁ нонваріантних точок U₁, U₂, U₃ із неперервним зниженням температури від ~1800 до 1230 °C спричиняє каскад фазових перетворень та утворення великої кількості фаз (до 5) в литих сплавах. На термічних кривих ці фазові перетворення відображені рядом термічних ефектів. Представлена нами проекція поверхні ліквідуса для області багатих на молібден сплавів повністю узгоджується з наведеною в роботі [13].

На поверхні солідуса (рис. 5, б) в дослідженій області складів існують ізотермічні трифазні площини рівноваг (Mo) + Mo₂B + Mo₂NiB₂ при 1335 °C та (Mo) + Mo₂NiB₂ + MoNi при 1290 °C і відповідні їм лінійчасті поверхні двофазних рівноваг. На рис. 5, б показана також площина трифазних рівноваг Mo₂NiB₂ + MoNi + (Ni) при 1230 °C, виявлена нами в роботі [7]. Як видно, на поверхні солідуса існує область двофазних рівноваг (Mo) + Mo₂NiB₂, що відповідає даним роботи [12] для 950 °C, а не альтернативній їй області Mo₂B + MoNi, яку наведено на ізотермічних перерізах при 800, 1000 і 1200 °C в роботах [10, 11].

Висновки

Для області багатих на молібден сплавів системи Mo—Ni—B (Mo—Mo₂B—Mo₂NiB₂—MoNi) побудовано діаграму стану у вигляді проекції поверхонь ліквідуса та солідуса.

На поверхні солідуса, за нашими даними, існує двофазна область рівноваг (Mo) + Mo₂NiB₂, що відповідає даним роботи [12] для 950 °C, на противагу роботам [10, 11] для 800, 1000 і 1200 °C.

1. Komai M. Mechanical properties of Mo₂NiB₂ base hard alloys and crystal structures of boride phases / [M. Komai, Y. Yamasaki, Sh. Ozaki, K. Takagi] // J. Japan Inst. Metals. — 1994. — **58**, No. 8. — P. 959—965.
2. Takagi K. M. High-strength boride base hard materials / K. Takagi, Y. Yamasaki, M. Komai // J. Solid State Chem. — 1997. — **133**. — P. 243—248.
3. Takagi K. Effects of Mo/B atomic ratio on the mechanical properties and structure of Mo₂NiB₂ boride base cermets with Cr and V additions / K. Takagi, Y. Yamasaki // Ibid. — 2000. — **154**. — P. 263—268.
4. Takagi K. Effect of Mn on the mechanical properties and microstructure of reaction sintered Mo₂NiB₂ boride-based cermets // Met. Mat. Internat. — 2003. — **9**, No. 5. — P. 467—471.
5. Yamasaki Y. Development of very high strength Mo₂NiB₂ complex boride base hard alloy / Y. Yamasaki, M. Nishi, K. Takagi // J. Solid State Chem. — 2004. — **177**. — P. 551—555.
6. Kublii V. Boron-Molybdenum-Nickel / V. Kublii, A. Bondar // 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.
7. Кублій В. З. Фазові рівноваги в нікелевому куті системи Mo—Ni—B при близьких до плавлення температурах / [В. З. Кублій, А. А. Бондар, С. В. Уткін та ін.] // Порошкова металургія. — 2008. — № 3/4. — С. 69—83.
8. Кублій В. З. Структура литих і відпалених сплавів системи Mo—Ni—B з вмістом бору 41% (ат.) / [В. З. Кублій, С. В. Уткін, С. В. Слепцов та ін.] // Современные

- проблемы физического материаловедения. — К. : Ин-т пробл. материаловедения НАН Украины. — 2012. — Вып. 21. — С. 43—50.
9. Кублій В. З. Фазові рівноваги в молибденовому куті системи Мо—Ni—В при субсолідусних температурах / [В. З. Кублій, С. В. Уткін, С. І. Лисенко та ін.] // Тез. докл. 3-й Междунар. конф. HighMatTech, 3—7 октября 2011 г., Киев, Украина. — С. 195.
 10. Кузьма Ю. Б. Рентгеноструктурное исследование систем Ti—Ni—В, Мо—Ni—В и W—Ni—В / Ю. Б. Кузьма, М. В. Чепига // Порошковая металлургия. — 1969. — № 10. — С. 71—75.
 11. Коломыцев П. Т. Фазовый состав и некоторые свойства сплавов системы молибден—никель—бор / П. Т. Коломыцев, И. В. Москалева // Там же. — 1966. — № 8. — С. 86—92.
 12. Omori S. Phase relationships in Ni—Mo—В and Ni—W—В systems at 1223 K / [S. Omori, K. Koyama, Ya. Hashimoto, M. Yamashita] // J. Japan Inst. Metals. — 1984. — **48**, No. 7. — P. 682—687.
 13. Ohmori S. Liquids surface of the Ni—Mo—В system” (in Japanese) / S. Ohmori, Y. Hashimoto, K. Kohyama // Koon-Gakkai-Shi. — 1981. — 7, No. 4. — P. 167—173.
 14. Morishita M. Calculated phase diagram of the Ni—Mo—В ternary system / [M. Morishita, K. Koyama, S. Yagi, G. Zhang] // J. Alloys Com. — 2001. — **314**. — P. 212—218.
 15. Massalski T. V. Binary Alloy Phase Diagrams: handbook in 3 vols., 2nd ed. / Ed. by T. V. Massalski, P. R. Subramanian, H. Okamoto, L. Kasprzak. — Ohio (USA): ASM International Materials Park, 1990. — 3589 p.
 16. Диаграммы состояния двойных систем: В 3-х т. / Под ред. Н. П. Лякишева. — М. : Машиностроение, 1996. — Т. 1. — 245 с.
 17. Villars P. Pearson’s Handbook of Crystallographic Data for Intermetallic Phases, 2nd ed., 4 vols / P. Villars, L. D. Calvert. — Ohio (USA): ASM International Materials Park, 1991.
 18. Кузьма Ю. Б. Кристалічні структури сполуки Mo_2NiB_2 та її аналогів / Ю. Б. Кузьма, П. І. Крип’якевич, Р. В. Сколоздря // Докл. АН УРСР. — 1966. — № 10. — С. 1290—1293.

Фазовые равновесия в области богатых молибденом сплавов системы Мо—Ni—В при температурах плавления—кристаллизации

В. З. Кублій, С. В. Уткін, С. В. Слепцов, О. І. Довбенко,
А. А. Бондар

Методами РФА, ЛРСА, ДТА и пирометрии по Пирани—Альтертуму исследованы сплавы богатой молибденом области системы Мо—Ni—В (свыше 43% (ат.) Мо). Для указанной области построена проекция поверхности ликвидуса, которая согласуется с имеющейся в литературе, и впервые построена проекция поверхности солидуса.

Ключевые слова: Мо—Ni—В, диаграмма состояния, сплав, борид, фаза.

Phase equilibria in the Mo-rich area of Mo—Ni—В system at temperatures of melting—crystallization

V. Z. Kublii, S. V. Utkin, S. V. Slyeptsov, O. I. Dovbenko, A. A. Bondar

Mo—Ni—В alloys from the Mo-rich area (more than 43% (at.) Mo) were studied by XRD, SEM/EPMA, thermal differential analysis (DTA) and pyrometry (after Pirani and Alterthum) techniques. The Mo—Ni—В liquidus and solidus surface projections were constructed for above-mentioned area. The liquidus surface is in agreement with the one available in literature, and the solidus surface was constructed for the first time.

Keywords: Mo—Ni—В, phase diagram, alloy, boride, phase.