

Одержання, структура, властивості

УДК 669.017

**С. В. Уткін*, В. З. Кублій, С. В. Слєпцов, А. А. Бондар,
П. П. Левченко, Г. А. Осокін, Т. Я. Великанова**

Інститут проблем матеріалознавства ім. І. М. Францевича

НАН України, м. Київ, Україна

**instron123@gmail.com*

Поверхня солідуса системи Мо–Ni–В

Сплави системи Мо–Ni–В із вмістом бору до ~41 % (ат.) було отримано дуговою плавкою, після субсолідусних відпалів вивчено методами рентгенофазового та диференційного термічного аналізів, скануючої електронної мікроскопії з локальним рентгеноспектральним аналізом і визначено температуру початку плавлення за Пірані-Альтертумом. На основі власних експериментальних даних із урахуванням літературних даних вперше побудовано проекцію поверхні солідуса системи Мо–Ni–В в області Мо–MoB_{1,0}–NiB_{-0,8}–Ni.

Ключові слова: *В–Мо–Ni, діаграма стану, солідус, тернарний борид, Mo₂NiB₂.*

ВСТУП

Систему Мо–Ni–В розглядають як базову для розробки безвольфрамкових твердих сплавів з боридною зміцнюючою складовою [1, 2]. Легування сплавів із двофазної області Mo₂NiB₂ + (Ni) хромом або ванадієм приводить до зростання їх міцності і твердості до рівня, властивого твердим сплавам на основі WC [3, 4]. Розробка нових твердих сплавів на основі Mo₂NiB₂ потребує надійної інформації про фазові співвідношення у відповідних системах, насамперед в базовій потрійній системі Мо–Ni–В. Вивчення фазових рівноваг і фазових перетворень у даній системі стало об'єктом низки робіт, огляд яких представлено в [5].

Подвійні системи, що обмежують потрійну Мо–Ni–В, вивчено досить добре. Діаграму стану системи Ni–В авторами взято з довідників [6, 7], де вона представлена за експериментальними даними [8]. Для систем Мо–Ni і Мо–В діаграми стану (рис. 1) побудовано за результатами термодинамічного моделювання і розрахунку в [9, 10].

Кристалографічні характеристики фаз потрійної системи Мо–Ni–В наведено в табл. 1. За літературними даними у системі Мо–Ni–В існує принаймні п'ять тернарних сполук. Існування трьох, а саме: Mo₂NiB₂, Mo₃NiB₃ і Mo₃Ni₁₀B₁₁, можна вважати встановленим надійно. Борид Mo₂NiB₂ (T₁) було

знайдено в [15, 18, 20]. За експериментальними даними [21] температура початку плавлення сплавів, які містять 97–98 % (за масою) Mo_2NiB_2 , становить 1800°C . За термодинамічним розрахунком [22] фаза Mo_2NiB_2 плавиться інконгруентно при температурі $\sim 1627^\circ\text{C}$ (1900 K).

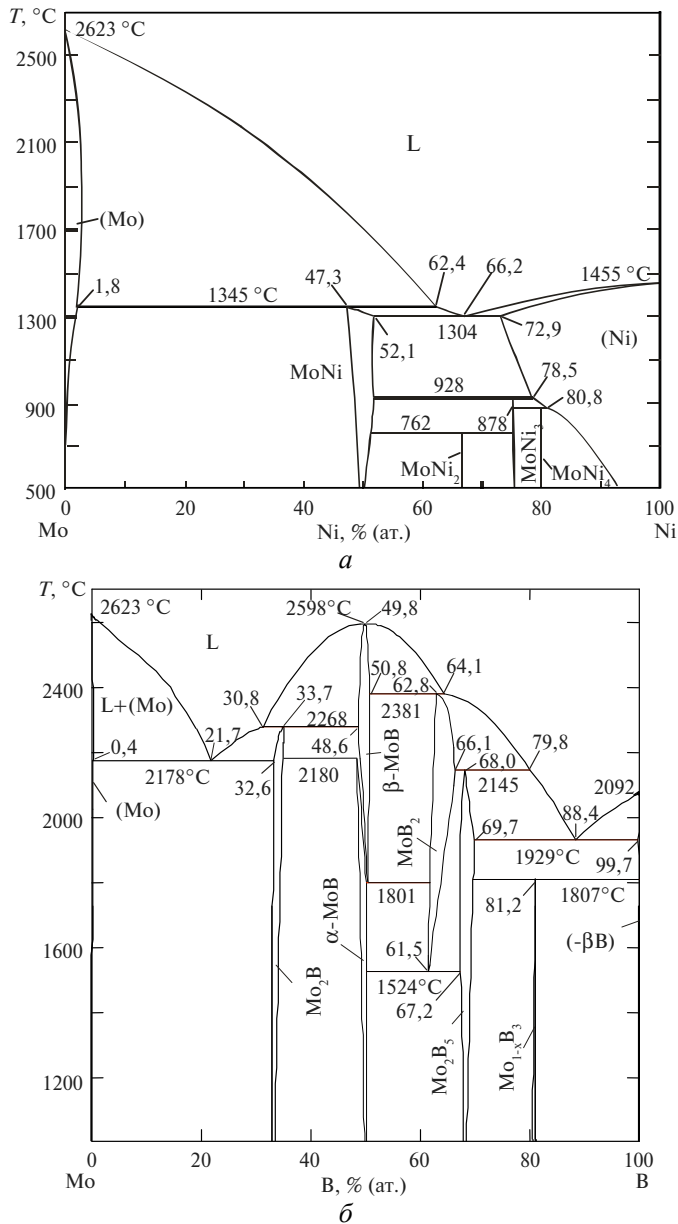


Рис. 1. Діаграми стану систем Мо–Ni [9] (а) і Мо–В [10] (б).

Про фазу Mo_3NiB_3 (T_2) вперше повідомили в [16, 23] (див. табл. 1). Її структуру встановили методом монокристалного рентгеноструктурного аналізу зразків, отриманих спіканням при температурі 1750°C протягом 1 год і відпалених при 1400°C [16]. В області складів $(40\text{--}42,5)\text{Mo}\text{--}(15\text{--}12,5)\text{Ni}\text{--}45\text{B}$ (% ат.), близькій до Mo_3NiB_3 , автори [23] знайшли фазу з невідомою кристалічною структурою у зразках, відпалених при 1400°C протягом

20 год і потім при 800 °С упродовж 240–670 год. Сполуку з подібним складом – $\text{Mo}_{30}\text{Ni}_{14}\text{B}_{33}$ ($\text{Mo}_{38,9}\text{Ni}_{18,2}\text{B}_{42,9}$) – було виявлено в [17] у зразках, відпалених при 950 °С впродовж 550–2800 год. Судячи зі значень періодів ґратки (див. табл. 1), цією сполукою є Mo_3NiB_3 .

Таблиця 1. Кристалографічні характеристики фаз системи Мо–Ni–В

Фаза	Температура існування, °С	Символ Пірсона	Просторова група	Прототип	Періоди кристалічної ґратки			Посилання, коментарі
					a	b	c	
(Mo)	< 2623	<i>cI2</i>	$Im\bar{3}m$	W	314,70			Чистий при 25 °С [6]
(Ni)		<i>cF4</i>	$Fm\bar{3}m$	Cu	352,30			Ni при 25 °С [6]
Mo_2B	< 2280	<i>tI12</i>	$I4/mcm$	CuAl_2	554,7	–	473,9	33,9–34,0% (ат.) В [6, 11]
$\alpha\text{-MoB}$	< 2180	<i>tI16</i>	$I4_1/amd$	$\alpha\text{-MoB}$	310,68	–	1696,18	49,0–52,0% (ат.) В [6, 12]
$\beta\text{-MoB}$	2180–2600	<i>oC8</i>	$Cmcm$	CrB	314,0	848,9	307,1	48,5–50,0% (ат.) В [6, 12]
Ni_3B	< 1156	<i>oP16</i>	$Pnma$	Fe_3C	521,95	661,64	431,2	[13]
Ni_2B	< 1125	$I4/mcm$	<i>tI12</i>	CuAl_2	499,1	–	424,6	33–34% (ат.) В [6, 11]
$\text{Ni}_{4+x}\text{B}_{3-x}$ (o), $x \cong 0,1$	< 1025	$Pnma$	<i>oP28</i>	Ni_4B_3	1195,3	298,1	656,9	Збагачений Ni [14]
MoNi		<i>oP56</i>	$P2_12_12_1$	MoNi	910,8	910,8	885,2	[7]
Mo_2NiB_2	<~1800	<i>oI40</i>	$Immm$	Mo_2NiB_2	455,0	707,0	318,0	[15]
Mo_3NiB_3	~ 1400,	<i>oC*</i>	$Cmcm$	W_3CoB_3	841,8	1073,4	317,5	(43Mo–14Ni–43B) [16]
	~ 950				842,5	1074,9	318,3	(39Mo–18Ni–43B) [17]
$\text{Mo}_3\text{Ni}_{10}\text{B}_{11}$	~ 950	<i>oP*</i>			619,7	1073,7	302,1	(12Mo–42Ni–46B) [17]
$\text{MoNi}_{20}\text{B}_{17}$	~ 950	<i>oP*</i>			55,3	1308,8	298,5	(3Mo–52Ni–45B) [17]
$\text{Mo}_4\text{Ni}_{23}\text{B}_{29}$	~ 950	<i>oP*</i>			875,0	939,3	307,4	(7Mo–41Ni–52B) [17]
Mo_2NiB_4				Ta_3B_4				[18]
$\text{Mo}_{0,7}\text{Ni}_{0,1}\text{B}$				CrB				[19]
$\text{MoNi}_4\text{B}_{15}$??				[19]

Сполуку складу $\text{Mo}_3\text{Ni}_{10}\text{B}_{11}$ (T_3 виявили в [17], де наведено її рентгенограму. Кристалічна структура бориду $\text{Mo}_3\text{Ni}_{10}\text{B}_{11}$ залишається невстановленою – в [17] вказано лише періоди ґратки за припущенням, що вона належить до ромбічної сингонії (див. табл. 1).

Автори [17] побудували ізотермічний переріз системи Мо–Ni–В при 950 °С в усій області складів (рис. 2) для сплавів, відпалених від 550 до 2800 год, і знайшли п'ять проміжних тернарних сполук. Крім Mo_2NiB_2 ,

Mo₃NiB₃ і Mo₃Ni₁₀B₁₁ (T₁, T₂ і T₃), згаданих вище, вони повідомили про ще дві (див. табл. 1): MoNi₂₀B₁₇ (T₄) і Mo₄Ni₂₃B₂₉ (T₅), існування яких поки що ніким не підтверджено. Окрім того, автори [18] повідомили про сполуку Mo₂NiB₄ із кристалічною структурою, близькою до Cr₃B₄ (структурний тип Ta₃B₄), і стабілізацію нікелем монобориду на основі β-MoB до порівняно низької температури, яку не вказано (можливо, 1500 °С, при якій було отримано зразки). У [19] підтверджено, що нікель стабілізує моноборид β-MoB до 1600 °С, і такий борид (склад якого визначено як Mo_{0,7}Ni_{0,1}B), за наведеними даними, міститься у сплаві Mo₁₅Ni₃₀B₅₅. Автори [19] стверджують, що знайшли два багатих на бор тернарних бориди з невідомою кристалічною структурою (див. табл. 1): Mo₃NiB₆ і Mo₅Ni₂₀B₇₅, перший з яких знаходиться у рівновазі з Mo₂NiB₂. Проте в подальших дослідженнях, включаючи роботу [17], сполук Mo₂NiB₄, Mo₃NiB₆ і Mo₅Ni₂₀B₇₅ не виявлено.

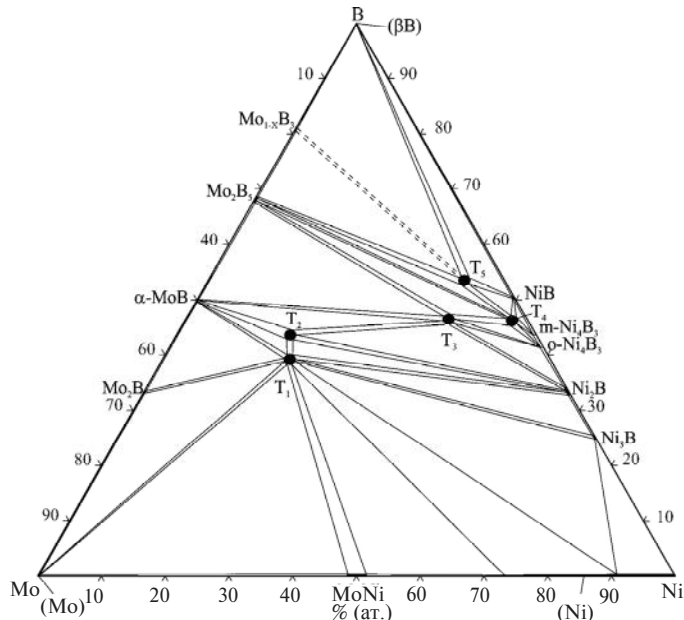


Рис. 2. Ізотермічний переріз діаграми стану системи Mo–Ni–B при 950 °С за даними [17]: T₁ – Mo₂NiB₂; T₂ – Mo₃NiB₃; T₃ – Mo₃Ni₁₀B₁₁; T₄ – MoNi₂₀B₁₇; T₅ – Mo₄Ni₂₃B₂₉.

Фрагменти ізотермічних перерізів опубліковано у [21, 23] для температур 800 °С і у [21] для 1000 °С. У [21] досліджено сплави з вмістом бору до 50 % (ат.), а в [23] – до 70 % (ат.). Між даними [21] і [23] немає суттєвих відмінностей щодо фазової рівноваги при цих температурах в областях, багатих на метали, але є відмінності в області із вмістом бору понад 40 % (ат.). Так, у [21] виявлено тільки одну потрійну фазу Mo₂NiB₂ (T₁), тоді як авторами [23] на ізотермічному перерізі при 800 °С виявлено дві фази: Mo₂NiB₂ (T₁) і сполуку, склад якої відповідає нині відомій Mo₃NiB₃ (T₂). Слід зауважити, що у багатій на молибден області ізотермічний переріз при 950 °С (опубліковано пізніше авторами [17], див. рис. 2), відрізняється за фазовою рівновагою, наведеною у [21, 23] для температур 800 і 1000 °С. Так, за [21, 23] у цій області існує двофазна рівновага Mo₂B + MoNi, а за [17] – альтернативна рівновага (Mo) + Mo₂NiB₂.

Таким чином, суперечливість наявних даних та їх обмеженість в області плавлення/кристалізації сплавів спонукали авторів до проведення додаткових

досліджень, отримання нових даних в області $\text{Mo-Mo}_2\text{B-Mo}_2\text{NiB}_2\text{-MoNi}$ та їх інтерпретації, а також порівнянні з критично проаналізованими літературними даними та отриманими авторами раніше результатами вивчення фазової рівноваги за участю тернарних сполук з метою побудови проекції поверхні солідуса системи Mo-Ni-B в області $\text{Mo-MoB-NiB}_{0,8}\text{-Ni}$.

МЕТОДИКА ЕКСПЕРИМЕНТУ

Сплави масою 5–15 г виплавляли з металічних компонентів і лігатур в електродуговій печі з невитратним вольфрамовим електродом на мідному поду з водяним охолодженням у середовищі аргону (тиск 50–80 кПа), доочищеного плавленням титанового гетера протягом не менше 5 хв. Лігатури складів (% (ат.)) 45,2Ni–54,8Mo, 59,6Ni–40,4B, 55,2Ni–44,8B, 72,5Mo–27,5B і 52,7Mo–47,3B готували в тих самих умовах. Склад лігатур і вміст домішок визначали хімічним і спектральним аналізом. Як вихідні матеріали використали чорний аморфний бор (містив 0,02–0,05 % (за масою) карбону) і переплавлені молібден (99,97 % (за масою)) і нікель електролітичний (марка Н-1). Після сплавлення шихти отримані зливки перевертали і знов проплавляли. Цю операцію повторювали 3–4 рази. Потім для досягнення однорідності за складом кожен зі сплавів подрібнювали і перемішували, після чого знов проплавляли їх в дуговій печі 3–4 рази, перевертаючи. Швидкість охолодження зливка на поду печі після відводу дуги становила $\sim 100\text{--}200\text{ }^\circ\text{C}/\text{с}$. Оскільки втрати за масою в ході плавлення були невеликими (не перевищували 2 % (за масою)), склад сплавів приймали за складом шихти. Отримані зливки розрізали електроерозійним методом на зразки для хімічного аналізу, термообробки і подальшого дослідження. За даними хроматографічного розділення і аналізу газових домішок після відновлення в нікелевій ванні сплави містили 0,03–0,07 % (за масою) оксисену, вміст нітрогену і гідрогену не перевищував порогу чутливості цього методу – 0,001 % (за масою). Вміст карбону, визначений титруванням залишку лугу після поглинання CO_2 , утвореного при окисненні проби, становив 0,02–0,04 % (за масою).

Температури фазових перетворень визначено методом диференційного термічного аналізу (ДТА) при швидкості нагріву/охолодження ~ 20 або $40\text{ }^\circ\text{C}/\text{хв}$ з використанням датчика зі струнною термопарою вольфрам/ВР-20 конструкції Ю. О. Кочержинського [24, 25] на литих і попередньо відпалених зразках масою до 0,5 г в тиглях із Al_2O_3 (до $1800\text{ }^\circ\text{C}$) або Sc_2O_3 (вище $1800\text{ }^\circ\text{C}$) у середовищі гелію високої чистоти (гелій марки А). Калібрування термопари проводили і контролювали, як описано в [26]. Для окремих зразків експерименти ДТА повторювали кілька разів. Було показано, що відтворюваність температур термічних ефектів становить $\pm 5\text{--}15\text{ }^\circ\text{C}$.

Температуру початку плавлення сплавів визначали також методом Пірані-Альтертума [27] з використанням еталонного пірометра ЭОП-66, інструментальна похибка якого становить $\pm 4\text{ }^\circ\text{C}$ в інтервалі температур $1400\text{--}2000\text{ }^\circ\text{C}$. Більш детальну інформацію про методи вимірювання температур фазових перетворень і їх порівняння наведено в [26, 28]. Для окремих сплавів, у яких був відносно великий вміст фаз на основі Mo_2B або MoB і малий вміст фази на основі нікелю, значення температури початку плавлення, отримані методом Пірані-Альтертума, були суттєво завищеними в порівнянні з отриманими методом ДТА. У таких випадках перевагу віддавали даним ДТА.

Сплави вивчали в литому стані та після відпалювання при субсолідусних температурах (на $30\text{--}50\text{ }^\circ\text{C}$ нижче від температури початку плавлення). Відпалювання проводили в печах опору СШВЛ 0,6.2/16 і 0,6.2/25 з вольфрамо-

вим нагрівачем у середовищі аргону, гетерованого титановою або цирконієвою стружкою. Зразки охолоджували разом з пічкою зі швидкістю ~ 3 °C/с. Температуру контролювали термopарою ВР-5/ВР-20.

Дифрактограми знімали на апараті ДРОН-3 від порошків або металографічних шліфів, використовуючи фільтроване $\text{CuK}\alpha$ або $\text{CoK}\alpha$ випромінювання. Діапазон кутів 2θ становив $20\text{--}85^\circ$, крок сканування – $0,05^\circ$ при застосуванні рентгенівської трубки з мідним анодом або $20\text{--}110^\circ$ та $0,1^\circ$ відповідно при застосуванні рентгенівської трубки з кобальтовим анодом. Рентгенівський фазовий аналіз проводили за методом Рітвельда з використанням програми Powder Cell 2. Періоди ґратки визначено з похибкою $0,2\text{--}0,5$ пм для кубічних структур, а для тетрагональних і ромбічних – $0,3\text{--}2$ пм.

Металографічні шліфи готували за звичайними методиками. Структуру сплавів досліджували методами оптичної (світлової) і растрової (скануючої) електронної мікроскопії, мікротвердість вимірювали на приладі ПМТ-2. Вивчення мікроструктури сплавів і визначення складу фаз і евтектик (ЛРСА) проведено на растровому електронному мікроскопі Superprobe-8200 із хвиледисперсійним мікроаналізатором (WDX). Вимірювання для кожної фази здійснювали не менше 2–3 разів. Корекцію вимірювань проводили за стандартною ZAF-процедурою. Еталонами були чисті метали (молібден і нікель), а еталоном вмісту бору – бориди Ni_3B і Mo_2B . Систематична похибка визначення вмісту бору виявилася занадто великою навіть з урахуванням проведеного калібрування і залежала від співвідношення вмісту (в % (ат.)) металів: $x_{\text{Ni}} = [\text{Ni}]/([\text{Ni}] + [\text{Mo}])$. Тому тернарні фази ідентифікували за співвідношенням вмісту металів, а вміст бору в бінарних і тернарних боридих – за літературними даними.

РЕЗУЛЬТАТИ ДОСЛІДЖЕННЯ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

Хімічний склад досліджених сплавів, режими термообробки і фазовий склад наведено в табл. 2, температуру фазових перетворень – в табл. 3. Методами РФА і металографічного аналізу зразків сплавів, відпалених при субсолідусних температурах, встановлено, що на поверхні солідуса існують тернарні фази Mo_2NiB_2 , Mo_3NiB_3 і $\text{Mo}_3\text{Ni}_{10}\text{B}_{11}$. На основі власних експериментальних і літературних даних побудовано проекцію поверхні солідуса на концентраційний трикутник (рис. 3).

Фазові рівноваги в області, багатій на молібден

Після відпау сплавів, багатих на молібден (сплави 19–23 – $\text{Mo}_{55}\text{Ni}_{25}\text{B}_{20}$, $\text{Mo}_{50,5}\text{Ni}_{27,5}\text{B}_{22}$, $\text{Mo}_{47}\text{Ni}_{29,5}\text{B}_{23,5}$, $\text{Mo}_{61}\text{Ni}_{11}\text{B}_{28}$ і $\text{Mo}_{61}\text{Ni}_7\text{B}_{32}$), виявилося, що всі вони трифазні $\text{Mo}_2\text{B} + \text{Mo}_2\text{NiB}_2 + (\text{MoNi})$ (див. табл. 2). Визначена пірометричним вимірюванням температура початку плавлення сплаву 20 становила 1325 °C, а для сплаву 21 – 1335 °C (див. табл. 3). Таким чином, на поверхні солідуса існує трифазна рівновага $\text{Mo}_2\text{B} + \text{Mo}_2\text{NiB}_2 + \text{MoNi}$, що є складовою відповідного чотирифазного інваріантного процесу за участю розплаву. Крім того, на кривих нагріву ДТА відпаленого сплаву 3 ($\text{Mo}_{56}\text{Ni}_{27}\text{B}_{17}$, див. рис. 4, а), а також сплавів 7–9 ($\text{Mo}_{43}\text{Ni}_{30}\text{B}_{27}$, $\text{Mo}_{44}\text{Ni}_{35}\text{B}_{27}$, $\text{Mo}_{45}\text{Ni}_{39,5}\text{B}_{15,5}$), цій реакції відповідає ендотермічний ефект при температурі 1330 ± 15 °C, а також слабкий ефект при ~ 1345 °C на кривих нагріву відпалених сплавів 22 і 23 (див. рис. 4, б). Таким чином, при температурах солідуса у чотирикутнику $(\text{Mo})\text{--}\text{Mo}_2\text{B}\text{--}\text{Mo}_2\text{NiB}_2\text{--}\text{MoNi}$ із альтернативних варіантів двофазної рівноваги $(\text{Mo}) + \text{Mo}_2\text{NiB}_2$ або $\text{Mo}_2\text{B} + \text{MoNi}$ реалізується остання – $\text{Mo}_2\text{B} + \text{MoNi}$.

Таблиця 2. Фазовий склад сплавів системи Мо–Ni–В за даними РФА і ЛРСА

Сплав		Дані РФА							Дані СЕМ/ЛРСА,		
		термо-обробка		фазовий склад		період ґратки, пм			склад фаз, % (ат.)		
№	склад	Т, °С	t, год	фаза	% (за масою)	a	b	c	Mo	Ni	B
				MoNi	83	913(1)	917(1)	888(1)	51,3	48,7	0*
				Mo ₂ NiB ₂		не знайдено			39,4	20,6	40*
3	Mo ₅₆ Ni ₂₇ B ₁₇	1180	5	(Mo)	30	314,9(2)			92,3	2,3	5,4
				MoNi	33	915(1)	914(1)	887(1)	52,3	47,7	0*
				Mo ₂ NiB ₂	37	709,5(7)	456,5(5)	318,7(3)	40,0	20,0	40
4	Mo ₃ Ni ₆₈ B ₂₉	1130	5	Ni ₂ B	84	501,4(7)	–	421,2(6)	0,008	66,7	33,3*
				Ni ₃ B	11	523(1)	666(1)	440(1)	0,05	74,95	25*
				Mo ₂ NiB ₂	5	706,5(7)	457,0(5)	319,5(4)	38,6	21,4	40*
6	Mo ₉ Ni ₇₂ B ₁₉	1030	5	(Ni)	79	355,3(3)	–	–	6,0	94,0	0*
				Ni ₃ B	13	522,1(7)	662,2(7)	440,0(6)	0,3	74,7	25*
				Mo ₂ NiB ₂	8	707,4(7)	455,5(5)	318,0(4)	38,6	21,4	40*
8	Mo ₄₄ Ni ₃₅ B ₂₁	1180	5	MoNi	60	911(2)	913(2)	884(2)			
				Mo ₂ NiB ₂	40	706,8(8)	455,4(5)	317,5(4)			
9	Mo ₄₅ Ni _{39,5} B _{15,5}	1180	5	MoNi	79	911(2)	913(2)	883(2)			
				Mo ₂ NiB ₂	21	706,0(7)	455,6(5)	317,8(3)			
10	Mo ₅₁ Ni ₈ B ₄₁	1900	5	α-MoB	45	310,6(3)	–	1698(2)	50,3	0,2	49,5*
				Mo ₂ B	34	555,0(5)	–	473,6(5)	66,7	1,0	33,3*
				Mo ₂ NiB ₂	21	709,2(7)	457,5(5)	318,0(3)	40,0	20,0	40*
11	Mo ₃₉ Ni ₂₀ B ₄₁	1720	5	Ni ₂ B	16	500,9(4)	–	434,6(5)	0,05	66,7	33,3*
				Mo ₂ NiB ₂	35	708,1(3)	455,6(3)	317,4(3)	39,7	20,3	40*
				Mo ₃ NiB ₃	49	318,2(3)	841,1(8)	1074(1)	42,5	14,6	42,9*
12	Mo ₂₇ Ni ₃₂ B ₄₁	1720	5	α-MoB	24	311,7(3)	–	1693(2)	49,4	0,6	50*
				Ni ₂ B	23	500,1(3)	–	423,8(4)	0,04	66,7	33,3*
				Mo ₂ NiB ₂	11	713,6(1,5)	452,5(5)	318,6(5)	не знайдено		
				Mo ₃ NiB ₃	42	318,1(2)	841,4(8)	1074,4(1,5)	41,8	15,3	42,9*
13	Mo ₅ Ni ₅₄ B ₄₁	1110	15	α-MoB	15/(100+x)	310,0(3)	–	1692(2)	не знайдено		
				Ni ₂ B	11/(100+x)	498,8(8)	–	423,7(7)	0,03	66,7	33,3*
				o-Ni ₄ B ₃	74/(100+x)	1194(2)	297,5(4)	657,0(7)	0,1	58,5	41,4*
				Mo ₃ Ni ₁₀ B ₁₁	x	немає координат атомів			13,6	40,6	45,8*
14	Mo ₇ Ni ₅₈ B ₃₅	1050	15	Ni ₂ B	76/(100+x)	498,8(4)	–	424,1(4)	0,02	66,7	33,3 ^b
				Mo ₃ NiB ₃	24/(100+x)	317,7(3)	840,5(7)	1074(1)	41,6/40,8	15,5/16,3	42,9*
				Mo ₃ Ni ₁₀ B ₁₁	x	немає координат атомів			13,6	40,6	45,8*
15	Mo ₁₆ Ni ₆₄ B ₂₀	1050	15	(Ni)	72	355,5(2)	–	–	6,8	93,2	0*
				Ni ₃ B	11	522,5(5)	661,8(5)	439,8(4)	0,3	74,7	25*
				Mo ₂ NiB ₂	17	708,9(4)	456,1(3)	318,7(2)	39,4	20,6	40*

Таблиця 2. (Продовження)

16	Mo ₇₅ Ni ₅ B ₂₀	1320 50	(Mo)	22	314,0(1)	–	–				
			Mo ₂ B	72	555,1(5)	–	473,4(4)				
			MoNi	6	911(2)	910(2)	883(2)				
		1270 20	(Mo)	53	314,3(1)	–	–				
			Mo ₂ B	32	554,8(5)	–	473,7(4)				
			Mo ₂ NiB ₂	15	708,2(7)	455,6(4)	318,5(3)				
17	Mo ₆₄ Ni ₂₀ B ₁₆	1250 15	(Mo)	41	314,3(1)			89,8	3,0	6,2	
			MoNi	34	913(1)	914(1)	884(1)	51,5	48,5	0*	
			Mo ₂ NiB ₂	25	708,5(3)	455,7(4)	318,1(3)	40,4	19,6	40*	
		1320 24	(Mo)	15	314,2(2)	–	–				
			Mo ₂ B	25	555,4(7)	–	473,5(5)				
			MoNi	41	911(1)	911(1)	884(1)				
			Mo ₂ NiB ₂	19	708,0(8)	455,6(5)	318,4(4)				
18	Mo ₃₅ Ni ₅₅ B ₁₀	1180 15	(Ni)	65	362,5(4)	–	–	25,4	74,6	0*	
			MoNi	16	911(2)	912(2)	883(2)	47,8	52,2	0	
			Mo ₂ NiB ₂	19	708,6(7)	455,6(5)	318,2(2)	39,6	20,4	40	
19	Mo ₅₅ Ni ₂₅ B ₂₀	1320 24	Mo ₂ B	44	555,0(6)	–	473,5(5)				
			MoNi	16	910(1)	912(1)	883(1)				
			Mo ₂ NiB ₂	40	708,2(8)	455,6(5)	318,0(4)				
20	Mo _{50,5} Ni _{27,5} B ₂₂	1320 24	Mo ₂ B	31	554,4(6)	–	472,6(5)				
			MoNi	28	912(1)	913(1)	883(1)				
			Mo ₂ NiB ₂	41	707,1(8)	455,1(5)	317,9(4)				
21	Mo ₄₇ Ni _{29,5} B _{23,5}	1320 24	Mo ₂ B	19	554,8(6)	–	473,3(5)				
			MoNi	36	911(1)	912(1)	883(1)				
			Mo ₂ NiB ₂	45	707,7(8)	455,4(5)	318,0(4)				
22	Mo ₆₁ Ni ₁₁ B ₂₈	1320 24	Mo ₂ B	74	554,9(6)		473,4(6)				
			MoNi	19	911(2)	911(2)	882(1)				
			Mo ₂ NiB ₂	7	706,2(8)	455,9(6)	318,3(4)				
23	Mo ₆₁ Ni ₇ B ₃₂	1320 24	Mo ₂ B	78	555,0(6)		473,5(5)				
			MoNi	6	914(2)	914(2)	882(1)				
			Mo ₂ NiB ₂	16	708,5(8)	456,0(5)	318,1(4)				

*Вміст бору за літературними даними.

При зниженні температури характер фазової рівноваги у цій області змінюється. Так, сплав 16 (Mo₇₅Ni₅B₂₀), відпалений при 1270 °С 20 год, за даними РФА (див. табл. 2) – трифазний (Mo) + Mo₂NiB₂ + Mo₂B. У той же час сплав 17 (Mo₆₄Ni₂₀B₁₆), відпалений при 1250 °С 15 год, як свідчать РФА і результати дослідження його мікроструктури (рис. 5, а), знаходиться у сусідній трифазній області (Mo) + Mo₂NiB₂ + MoNi. Такий же фазовий склад і в сплавах 1 (Mo₅₃Ni₃₈B₉) та 3 (Mo₅₆Ni₂₇B₁₇), відпалених при 1180 °С упродовж 5 год. Отже, при цих температурах існує двофазна рівновага між тернарним боридом Mo₂NiB₂ і фазою на основі молібдену, що узгоджується з характером фазових рівноваг, знайденим при 950 °С в [17]. Але, якщо сплав 16 (Mo₇₅Ni₅B₂₀) відпалити при температурі 1320 °С протягом 50 год, то за даними РФА він складатиметься вже з інших трьох фаз – (Mo) + Mo₂B + MoNi, що

пояснюється існуванням на поверхні солідуса такої ж трифазної рівноваги. На кривій нагріву сплаву 17 ($\text{Mo}_{64}\text{Ni}_{20}\text{B}_{16}$, див. рис. 4, в), відпаленого при $1250\text{ }^\circ\text{C}$ упродовж 15 год, спостерігається термічний ефект при $1359\text{ }^\circ\text{C}$, який відповідає цій чотирифазній інваріантній рівновазі за участю розплаву. Цього ефекту не спостерігаємо на кривій ДТА сплаву 16 ($\text{Mo}_{75}\text{Ni}_{5}\text{B}_{20}$, див. рис. 4, з), оскільки його склад знаходиться дуже близько до сторони $\text{Mo}-\text{Mo}_2\text{B}$ трифазної області $(\text{Mo}) + \text{Mo}_2\text{B} + \text{MoNi}$. Цікаво, що в [22, 29] шляхом термодинамічного розрахунку також отримано температуру початку плавлення $1360\text{ }^\circ\text{C}$, але для іншої трифазної області – $(\text{Mo}) + \text{Mo}_2\text{B} + \text{Mo}_2\text{NiB}_2$.

Таблиця 3. Температури фазових перетворень у сплавах системи $\text{Mo}-\text{Ni}-\text{B}$

№	Сплав			Температура U -перетворення $\text{Mo}_2\text{B} + \text{MoNi} \leftrightarrow (\text{Mo}) + \text{Mo}_2\text{NiB}_2$	Температура початку плавлення	
	Склад	Термообробка			за ДТА	пірометрична (з литого стану)
		T , $^\circ\text{C}$	t , год			
1	$\text{Mo}_{53}\text{Ni}_{38}\text{B}_9$	1180	5	1296	1338	н. в.
2	$\text{Mo}_{69}\text{Ni}_{11}\text{B}_{20}$	1230	5	1306		н. в.
3	$\text{Mo}_{56}\text{Ni}_{27}\text{B}_{17}$	1180	5	1291	1326	н. в.
4	$\text{Mo}_3\text{Ni}_{68}\text{B}_{29}$	1030	5	–	1100	н. в.
5	$\text{Mo}_{31}\text{Ni}_{59}\text{B}_{10}$	1180	5	–	1248	н. в.
6	$\text{Mo}_9\text{Ni}_{72}\text{B}_{19}$	1030	5	–	1036	н. в.
7	$\text{Mo}_{43}\text{Ni}_{30}\text{B}_{27}$	1180	5	1290	1329	н. в.
8	$\text{Mo}_{44}\text{Ni}_{35}\text{B}_{21}$	1180	5	1298	1332	н. в.
9	$\text{Mo}_{45}\text{Ni}_{39,5}\text{B}_{15,5}$	1180	5	1305	1337	н. в.
10	$\text{Mo}_{51}\text{Ni}_{8}\text{B}_{41}$	1900	5	–	1540	1952*
11	$\text{Mo}_{39}\text{Ni}_{20}\text{B}_{41}$	1720	5	–	1793	1790
12	$\text{Mo}_{27}\text{Ni}_{32}\text{B}_{41}$	1720	5	–	1053	1785*
13	$\text{Mo}_5\text{Ni}_{54}\text{B}_{41}$	1100	15	–	1010	1148
14	$\text{Mo}_7\text{Ni}_{58}\text{B}_{35}$	1050	15	–	1133	1098
15	$\text{Mo}_{16}\text{Ni}_{64}\text{B}_{20}$	1050	15	–	1060	1078
16	$\text{Mo}_{75}\text{Ni}_5\text{B}_{20}$	1270	20	1287	–	1875*
17	$\text{Mo}_{64}\text{Ni}_{20}\text{B}_{16}$	1250	15	–	1359	1281
		1320	24	1285	–	
18	$\text{Mo}_{35}\text{Ni}_{55}\text{B}_{10}$	1180	15	–	1260	1207
19	$\text{Mo}_{55}\text{Ni}_{25}\text{B}_{20}$	1320	24	1299	–	1265*
20	$\text{Mo}_{50,5}\text{Ni}_{27,5}\text{B}_{22}$	1320	24	1296	–	1325
21	$\text{Mo}_{47}\text{Ni}_{29,5}\text{B}_{23,5}$	1320	24	1291	–	1335
22	$\text{Mo}_{61}\text{Ni}_{11}\text{B}_{28}$	1320	24	1285	1349	1276*
23	$\text{Mo}_{61}\text{Ni}_7\text{B}_{32}$	1320	24	1278	1345	1810*

Примітка. Ефект відсутній (–), не визначали (н. в.), отримані значення завищені або занижені (*).

Таким чином, викладені факти дають можливість зробити висновок, що при зниженні температури від 1320 до $1270\text{ }^\circ\text{C}$ відбувається зміна характеру фазової рівноваги у чотирикутнику $(\text{Mo})-\text{Mo}_2\text{B}-\text{Mo}_2\text{NiB}_2-\text{MoNi}$. Цьому процесові відповідає термічний ефект нижче температур солідуса (див. табл. 3),

ператури є близьким до результату термодинамічного розрахунку температури солідуса методом CALPHAD – 1539 °C [22, 29].

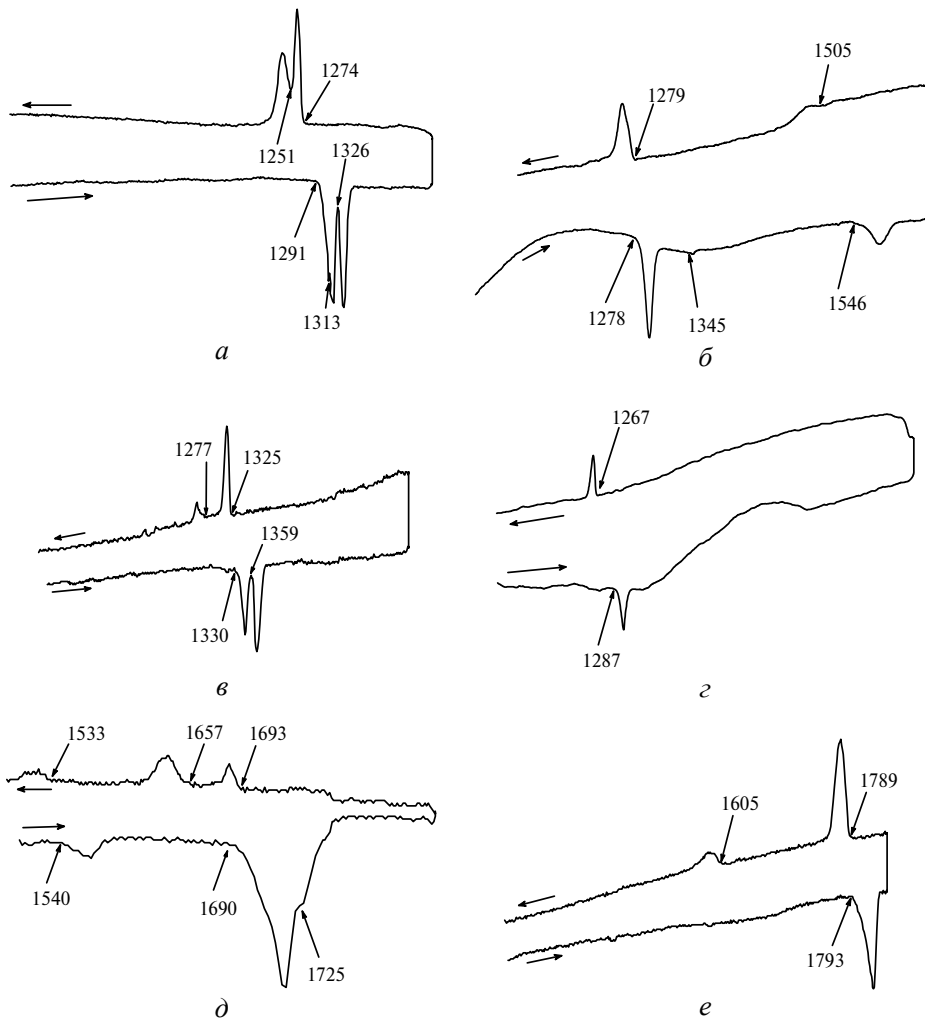


Рис. 4. Термічні криві нагріву і охолодження (температура в °C) відпалених сплавів системи Mo–Ni–B, багатих на молибден: сплав 3, Mo56Ni27B17, 1180 °C, 5 год (а); сплав 23, Mo61Ni7B32, 1320 °C, 24 год (б); сплав 17, Mo64Ni20B16, 1250 °C, 15 год (в); сплав 16, Mo75Ni5B20, 1270 °C, 20 год (г); сплав 10, Mo51Ni8B41, після ДТА до 2000 °C (д); сплав 11, Mo39Ni20B41, 1720 °C, 5 год (е).

Склад сплаву 11 ($\text{Mo}_{39}\text{Ni}_{20}\text{B}_{41}$) близький до складу тернарної сполуки Mo_2NiB_2 . Пірометричне вимірювання температури початку його плавлення дало значення 1790 °C. Відпал при температурі 1720 °C упродовж 5 год призвів до суттєвої коагуляції зерен (див. рис. 5, з), зменшення вмісту $\alpha\text{-MoB}$ і утворення другої тернарної фази – Mo_3NiB_3 . Таким чином, на поверхні солідуса існує трифазна рівновага $\alpha\text{-MoB} + \text{Mo}_2\text{NiB}_2 + \text{Mo}_3\text{NiB}_3$. На кривій ДТА при нагріві відпаленого зразка сплаву 11 також спостерігається термічний ефект при 1793 °C (див. рис. 4, е), який відповідає інваріантній чотирифазній рівновазі за участю розплаву. Отримане значення добре узгоджується з експериментальними даними [21].

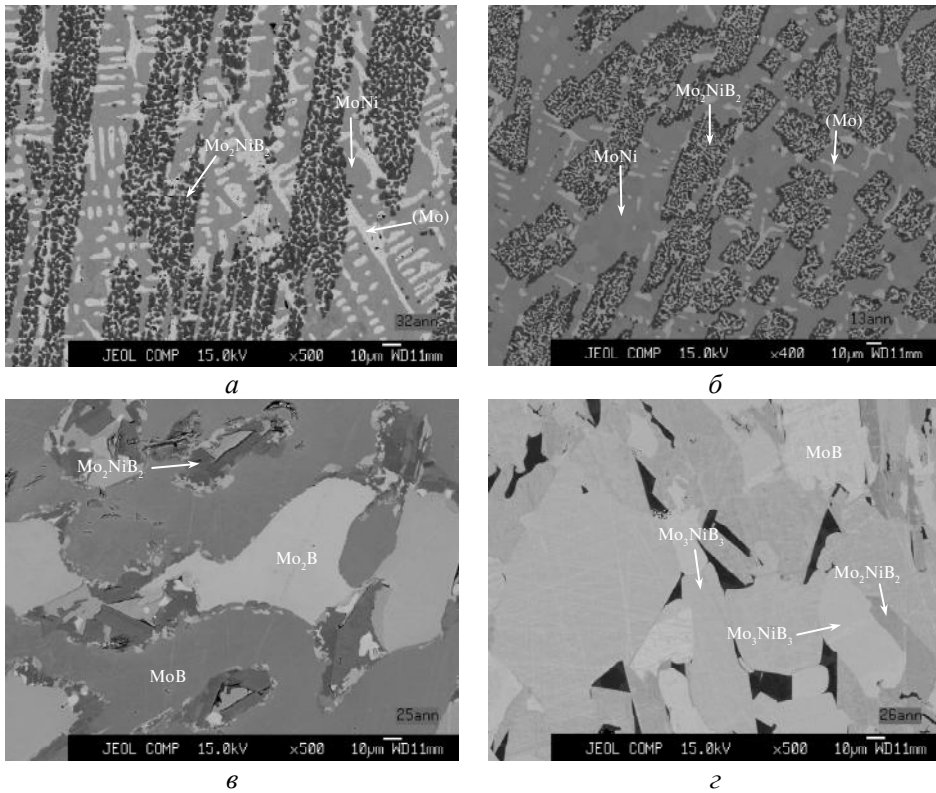


Рис. 5. Мікроструктура відпалених сплавів системи Mo–Ni–B, багатих на молібден: сплав 17, $\text{Mo}_{64}\text{Ni}_{20}\text{B}_{16}$, 1250 °C, 15 год (а); сплав 2, $\text{Mo}_{56}\text{Ni}_{27}\text{B}_{17}$, 1180 °C, 5 год (б); сплав 10, $\text{Mo}_{51}\text{Ni}_8\text{B}_{41}$, 1900 °C, 5 год (в); сплав 11, $\text{Mo}_{40}\text{Ni}_{20}\text{B}_{40}$, 1720 °C, 5 год (г).

Таким чином, встановлено, що з двох модифікацій монобориду молібдену, низькотемпературної α -MoB і високотемпературної β -MoB, на поверхні солідуса в потрійній системі Mo–Ni–B у рівновазі з тернарною фазою Mo_2NiB_2 перебуває тільки α -MoB – низькотемпературна модифікація монобориду. В той же час в обмежувчій подвійній системі Mo–B при температурах солідуса існують лише рівноваги за участю β -MoB – високотемпературної модифікації монобориду молібдену (див. рис. 1, б). Тому для узгодження будови діаграми стану потрійної системи Mo–Ni–B з обмежувчою подвійною з необхідністю впливає існування вузької трифазної області α -MoB + β -MoB + Mo_2B близько до сторони Mo–B трикутника складів, а також існування відповідної чотирифазної інваріантної рівноваги за участю розплаву. А на кривій нагріву сплаву 10 (див. рис. 4, д), відпаленого у твердо-рідкому стані при 1900 °C упродовж 5 год, спостерігали ендотермічний ефект при 1690 °C, який відповідає реакції початку плавлення у трифазній області α -MoB + β -MoB + Mo_2B .

На рис. 6, а представлено мікроструктуру сплаву 4 ($\text{Mo}_3\text{Ni}_{68}\text{B}_{29}$), відпаленого при 1030 °C упродовж 5 год, склад якого лежить у трифазній області Mo_2NiB_2 + Ni_2B + Ni_3B (дані ЛРСА і РФА). Температура початку плавлення в цій області за даними ДТА (рис. 7, а) становить ~ 1100 °C, що добре узгоджується з літературними даними [22, 29, 30].

Склад сплаву 14 ($\text{Mo}_7\text{Ni}_{58}\text{B}_{35}$), відпаленого при 1050 °C упродовж 15 год, за даними РФА і металографії (див. рис. 6, б) знаходиться у двофазній області Mo_3NiB_3 + Ni_2B . Саме така фазова рівновага знайдена і при 950 °C в [17]. Температура початку плавлення відпаленого сплаву за даними ДТА (див.

рис. 7, б) становить 1135 °С. Це вище, ніж у сусідніх трифазних областях, що вказує на існування температурної складки з максимумом на лінійчатій поверхні солідуса двофазної області $\text{Mo}_3\text{NiB}_3 + \text{Ni}_2\text{B}$.

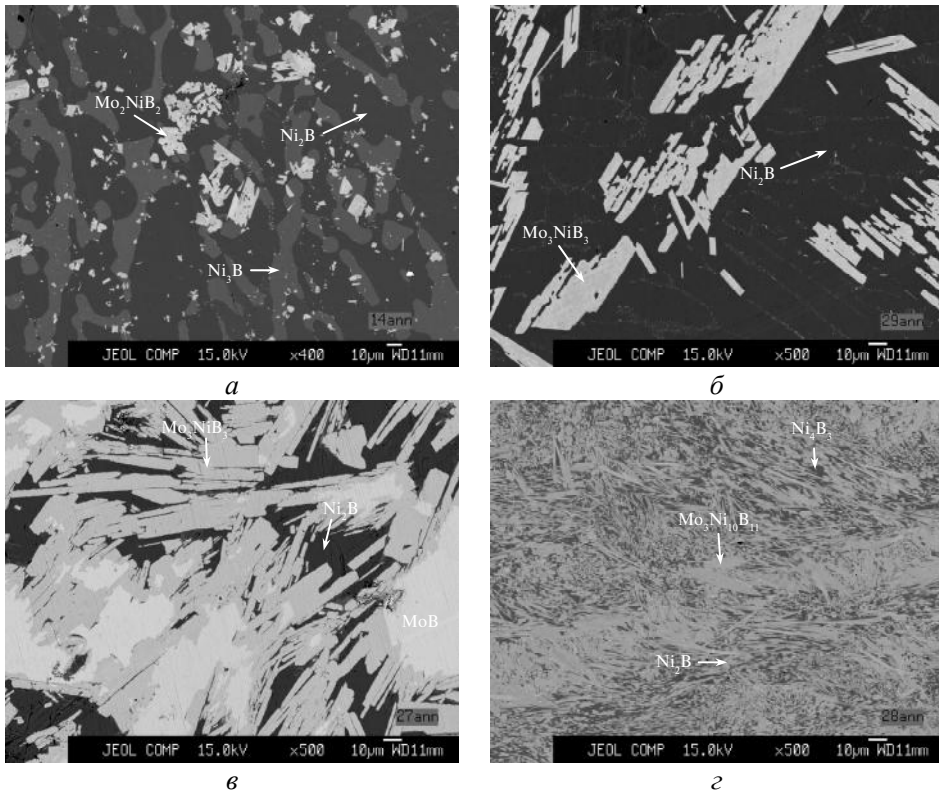


Рис. 6. Мікроструктура відпалених сплавів системи Mo–Ni–B, багатих на нікель: сплав 4, $\text{Mo}_3\text{Ni}_{68}\text{B}_{29}$, 1030 °С, 5 год (а); сплав 14, $\text{Mo}_7\text{Ni}_{58}\text{B}_{35}$, 1050 °С, 15 год (б); сплав 12, $\text{Mo}_{27}\text{Ni}_{32}\text{B}_{41}$, 1720 °С, 5 год (в); сплав 13, $\text{Mo}_5\text{Ni}_{54}\text{B}_{41}$ (1110 °С, 5 год (г).

Склад сплаву 12 ($\text{Mo}_{27}\text{Ni}_{32}\text{B}_{41}$) знаходиться у трифазній області $\text{Mo}_2\text{NiB}_2 + \text{Mo}_3\text{NiB}_3 + \text{Ni}_2\text{B}$ близько до коноди $\text{Mo}_3\text{NiB}_3\text{--Ni}_2\text{B}$. Пірометричне вимірювання дало завищене значення температури початку плавлення. Відпал сплаву при 1720 °С упродовж 5 год привів до зменшення вмісту монобориду молібдену і збільшення вмісту тернарної фази Mo_3NiB_3 (див. рис. 6, в). Внаслідок невисокої температури конгруентного плавлення сполуки $\text{Ni}_2\text{B} - 1125$ °С, температура початку плавлення у трифазній області $\text{Mo}_2\text{NiB}_2 + \text{Mo}_3\text{NiB}_3 + \text{Ni}_2\text{B}$ теж є порівняно низькою. На кривій ДТА сплаву 12 (див. рис. 7, в) спостерігається значний ендотермічний ефект при 1053 °С, який відповідає температурі солідуса у вказаній області. Незважаючи на те, що відпал відбувся при температурі значно вищій солідуса, зразок зберіг форму і практично не оплавився, що свідчить про високу температуру плавлення тернарних фаз Mo_2NiB_2 і Mo_3NiB_3 . Збереження при відпалі фази $\alpha\text{-MoB}$ можна пояснити загальмованістю твердофазної взаємодії тугоплавких боридів.

Сплав 13 ($\text{Mo}_5\text{Ni}_{54}\text{B}_{41}$), відпалений при 1110 °С протягом 15 год, згідно з даними металогRAFії (див. рис. 6, г) і РФА, складається з трьох фаз: $\alpha\text{-Ni}_4\text{B}_3 + \text{Ni}_2\text{B} + \text{Mo}_3\text{Ni}_{10}\text{B}_{11}$. На ДТА кривій нагріву цього зразка (див. рис. 7, г) спостерігається ефект при 1010 °С, який відповідає інваріантній чотирифазній рівновазі за участю розплаву.

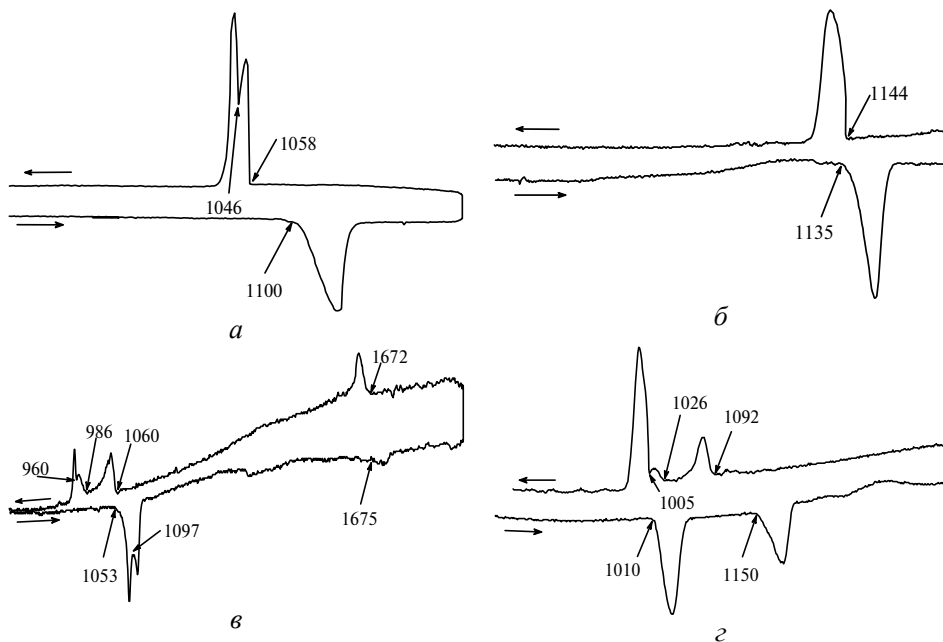


Рис. 7. Термічні криві нагріву і охолодження (температура в °С) відпалених сплавів системи Mo–Ni–B, багатих на нікель: сплав 4, $\text{Mo}_3\text{Ni}_{68}\text{B}_{29}$, 1030 °С, 5 год (а); сплав 14, $\text{Mo}_7\text{Ni}_{58}\text{B}_{35}$, 1050 °С, 15 год (б); сплав 12, $\text{Mo}_{27}\text{Ni}_{32}\text{B}_{41}$, після ДТА до 1900 °С (в); сплав 13, $\text{Mo}_5\text{Ni}_{54}\text{B}_{41}$, 1110 °С, 15 год (г).

Протяжність областей гомогенності фаз

За даними ЛРСА відпалених зразків видно, що тернарні, бінарні і унарні фази мають у потрійній системі помітні області гомогенності. Так, у тернарному бориді Mo_2NiB_2 частка нікелю від сумарного вмісту металів Ni/(Mo+Ni) змінюється від 0,330 до 0,356 % (ат.), а в бориді Mo_3NiB_3 – від 0,255 до 0,274 % (ат.). Тобто, ці фази мають області гомогенності за співвідношенням металів приблизно однакової протяжності. Знайдено, що співвідношення вмісту металів Ni/(Mo+Ni) у бориді $\text{Mo}_3\text{Ni}_{10}\text{B}_{11}$ трифазної області $\text{Ni}_2\text{B} + \text{Ni}_4\text{B}_3 + \text{Mo}_3\text{Ni}_{10}\text{B}_{11}$ становить $\sim 0,75$.

Результати вимірювань вказують на помітну розчинність відповідних металів у бінарних фазах. Так, в бориді Mo_2B розчиняється до 3 % (ат.) нікелю, а в $\alpha\text{-MoB}$ – до 6 % (ат.) (литий сплав 13 ($\text{Mo}_5\text{Ni}_{54}\text{B}_{41}$)). За прогнозом авторів для сплавів із вмістом бору понад 50 % (ат.) розчинність нікелю у фазі на основі $\alpha\text{-MoB}$ буде ще вищою. Розчинність молібдену в боридях нікелю порівняно невелика – до 0,4 % (ат.) в Ni_3B і до 0,1 % (ат.) в Ni_2B .

Виміри складу фази на основі інтерметаліду MoNi добре узгоджуються з результатом термодинамічного моделювання і розрахунку [9]. Максимальний вміст молібдену у фазі на основі нікелю, зафіксований у відпалених при субсолідусній температурі сплавах, становить 25,3 % (ат.), що є дещо меншим від 27,1 % (ат.) у подвійній системі Mo–Ni за даними [9].

Спільна розчинність бору і нікелю в молібдені виявилася аномально високою. У відповідних подвійних системах в молібдені розчиняється не більше 0,4 % (ат.) бору і не більше ~ 2 % (ат.) нікелю [9, 10] (див. рис. 1). Виміри, що були проведені на зразках сплавів 16 і 17 (див. рис. 4, а), показали, що спільно ці елементи здатні розчинитися в молібдені у суттєво більшій кількості – до 6–8 % (ат.) бору при вмісті нікелю 3–4 % (ат.). Дані металографії (див.

рис. 4, а) і РФА (див. табл. 2) підтверджують, що у даному випадку маємо справу саме з фазою на основі молібдену з ОЦК-структурою. Цікаво, що співвідношення граничного вмісту нікелю до вмісту бору при цьому становить приблизно 1:2 і період ґратки ОЦК-фази $a = 314,0 \pm 0,2$ пм є дещо нижчим, ніж для чистого молібдену (314,7 пм).

За результатами проведених експериментальних досліджень побудовано поверхню солідуса. В області складів, багатих на бор, за відсутності власних експериментальних даних фазові рівноваги наведено за літературними даними за припущення, що характер фазової рівноваги на поверхні солідуса збігається з рівновагою на ізотермічному перерізі при 950 °С за [17]. У табл. 4 наведено координати трифазних областей на поверхні солідуса.

Таблиця 4. Координати трифазних областей системи Мо–Ni–В при субсолідусних температурах

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

*Вміст бору за літературними даними.

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

ВИСНОВКИ

Отримані результати дають змогу зробити наступні висновки.

Тернарні фази Mo_2NiB_2 , Mo_3NiB_3 і $\text{Mo}_3\text{Ni}_{10}\text{B}_{11}$ з ромбічною структурою існують на поверхні солідуса. Вони мають помітну ширину областей гомогенності за вмістом металів.

Встановлено температури солідуса ряду трифазних областей і наявність інваріантної чотирифазної рівноваги U -типу в твердому стані $\text{Mo}_2\text{B} + \text{MoNi} \leftrightarrow \text{Mo}_2\text{NiB}_2 + (\text{Mo})$ при 1293 ± 10 °C.

Спільна розчинність бору і нікелю в молібдені досягає аномально високих значень – 6–8 і 3–4 % (ат.) відповідно.

Отримані результати – це експериментальна основа для розробки термодинамічного опису потрійної системи Mo-Ni-B в області $\text{Mo-MoB}_{1,0}\text{-NiB}_{-0,8}\text{-Ni}$.

Автори вдячні оператору Технічного центру НАН України В. Б. Соболеву за участь у проведенні досліджень зразків методами СЕМ/ЛРСА, Л. А. Думі та І. Б. Тіхоновій – за зйомку дифрактограм.

Сплавы системы Mo-Ni-B с содержанием бора до ~41 % (ат.), полученные дуговой плавкой, после субсолидусных отжигов были изучены методами рентгеновского фазового, дифференциального термического анализ, сканирующей электронной микроскопии с локальным рентгеноспектральным анализом, определена температура начала плавления по Пирани-Альтертуму. На основании собственных экспериментальных данных с учетом литературных данных впервые построена проекция поверхности солідуса системы Mo-Ni-B в области $\text{Mo-MoB}_{1,0}\text{-NiB}_{-0,8}\text{-Ni}$.

Ключевые слова: B-Mo-Ni , диаграмма состояния, солідус, тернарний борид, Mo_2NiB_2 .

The arc-melted Mo-Ni-B alloys with the boron content up to ~41 at % were studied after annealing at subsolidus temperatures by means of X-ray diffraction and differential thermal analysis, SEM/EPMA microscopy and Pirani-Alterthum technique for measurement of incipient melting temperatures. The partial solidus surface projection was constructed for the first time in the range $\text{Mo-MoB}_{1,0}\text{-NiB}_{-0,8}\text{-Ni}$ on the base of own experimental and literature data.

Keywords: B-Mo-Ni , phase diagram, solidus, ternary boride, Mo_2NiB_2 .

1. Komai M., Yamasaki Y., Ozaki Sh., Takagi K. Mechanical properties of Mo_2NiB_2 base hard alloys and crystal structures of boride phases. *J. Japan Inst. Metals*. 1994. Vol. 58, no. 8. P. 959–965.
2. Takagi K., Yamasaki Y., Komai M. High-strength boride base hard materials. *J. Sol. State Chem*. 1997. Vol. 133. P. 243–248.
3. Yamasaki Y., Nishi M., Takagi K. Development of very high strength Mo_2NiB_2 complex boride base hard alloy. *J. Sol. State Chem*. 2004. Vol. 177. P. 551–555.
4. Takagi K. Development and application of high strength ternary boride base cermets. *J. Sol. State Chem*. 2006. Vol. 179. P. 2809–2818.
5. Kublii V., Bondar A. Boron–molybdenum–nickel / Landolt-Börnstein, Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology (New Series) Group IV: Physical Chemistry / ed. W. Martinsen. Ternary Alloy Systems. Phase Diagrams, Crystallographic and Thermodynamic Data Critically Evaluated by MSIT / eds. G. Effenberg, S. Ilyenko. Berlin, Heidelberg: Springer-Verlag, 2010. Vol. 11E2. P. 1–18.
6. Massalski T.V. Binary Alloy Phase Diagrams / eds. by T.V. Massalski, P.R. Subramanian, H. Okamoto, L. Kasperzak: 2nd ed.; in 3 vols. Materials Park, Ohio: ASM International, 1990. 3589 p.
7. Диаграммы состояния двойных систем: В 3-х т. / под ред. Н.П. Лякишева. Москва: Машиностроение, 1996. Т. 1. 245 с.
8. Schobel J. D., Stadelmaier H. H. Das zweistoffsystem nickel-bor. *Z. Metallkunde*. 1965. Vol. 56. S. 856–859.

9. Zhou S.H., Wang Y., Jiang C., Zhu J.Z., Chen L.-Q., Liu Z.-K. First-principles calculations and thermodynamic modelling of the Ni–Mo system. *Mater. Sci. Eng. A*. 2005. Vol. 397. P. 288–296.
10. Witusiewicz V.T., Bondar A.A., Hecht U., Potazhevska O.A., Velikanova T.Ya. Thermodynamic modeling of the ternary B–Mo–Ti system with refined B–Mo description. *J. Alloys Compd.* 2016. Vol. 655. P. 336–352.
11. Villars P., Calvert L.D. Pearson's Handbook of Crystallographic Data for Intermetallic Phases, 2nd ed., 4 vols. Materials Park, Ohio, USA: ASM International, 1991. 3750 p.
12. Rogl P., Schuster J. The system B–N–Mo / Phase Diagrams of Ternary Boron Nitride and Silicon Nitride Systems. Materials Park, Ohio, USA: ASM International, 1992. P. 64–67.
13. Kayser G.F., Kayser F.X. Ni₃B: powder diffraction pattern and lattice parameters. *J. Alloys Compd.* 1996. Vol. 233. P. 74–79.
14. Lundström T. Preparation and crystal chemistry of some refractory borides and phosphides. *Arkiv Kemi, Mineral. Geol.* 1969. Vol. 31, no. 19. P. 227–266.
15. Кузьма Ю.Б., Крип'якевич П.І., Сколоздра Р.В. Кристалічні структури сполуки Mo₂NiB₂ та її аналогів. *ДАН УРСР*. 1966. № 10. С. 1290–1293.
16. Jedlicka H., Benesovsky F., Nowotny H. Die Kristallstruktur des W₃CoB₃ und der dazu isotypen Phasen Mo₃CoB₃, Mo₃NiB₃ und W₃NiB₃. *Monatsh. Chem.* 1969. Vol. 100, no. 3. P. 844–850.
17. Omori S., Koyama K., Hashimoto Ya., Yamashita M. Phase relations in Ni–Mo–B and Ni–W–B systems at 1223 K. *J. Japan Inst. Metals. (in Japanese)*. 1984. Vol. 48, no. 7. P. 682–687.
18. Steinitz R., Binder I. New ternary boride compounds. *Powder Met. Bull.* 1953. Vol. 6, No. 4. P. 123–125.
19. Haschke H., Nowotny H., Benesovsky F. Untersuchungen in den Dreistoffen {Mo, W}–{Fe, Co, Ni}–B. *Monatsh. Chem.* 1966. Bd. 97, no. 5. S. 1459–1468.
20. Rieger W., Nowotny H., Benesovsky F. Die Kristallstruktur von W₂CoB₂ und isotypen PHASEN. *Monatsh. Chem.* 1966. Bd. 97, no. 2. S. 378–382.
21. Коломышев П.Т., Москалева И.В. Фазовый состав и некоторые свойства сплавов системы молибден–никель–бор. *Порошковая металлургия*. 1966. № 8. С. 86–92.
22. Morishita M., Koyama K., Yagi S., Zhang G. Calculated phase diagram of the Ni–Mo–B ternary system. *J. Alloys Com.* 2001. Vol. 314. P. 212–218.
23. Кузьма Ю.Б., Чепига М.В. Рентгеноструктурное исследование систем Ti–Ni–B, Mo–Ni–B и W–Ni–B. *Порошковая металлургия*. 1969. № 10. С. 71–75.
24. Kocherzhinsky Ju.A. Differential thermocouple up to 2450 °C and thermographic investigations of refractory silicides. *Thermal Analysis (vol. 1): Proc. Third ICTA (Davos)*. Basel: Birkhäuser Verlag, 1971. P. 549–559.
25. Кочержинский Ю.А., Шишкин Е.А., Василенко В.И. Аппарат для ДТА с термпарным датчиком до 2200 °С. Диаграммы состояния металлических систем. Москва: Наука, 1971. С. 245–249.
26. Кублій В.З., Уткін С.В., Слепцов С.В., Довбенко О.І., Бондар А.А. Фазові рівноваги в області багатих на молибден сплавів системи Мо–Ni–В при температурах плавлення–кристалізації. *Современные проблемы физического материаловедения*. Киев: ИПМ НАН Украины, 2013. Вып. 22. С. 10–22.
27. Pirani M., Alterthum H. Über eine Methode zur Schmelzpunktbestimmung an Hochschmelzenden Metallen. *Z. Elektrochem.* 1923. Bd. 29, no. 1/2. S. 5–8.
28. Velikanova T.Ya., Bondar A.A., Grytsiv A.V. The chromium–nickel–carbon phase diagram. *J. Phase Equilibria*. 1999. Vol. 20, no. 2. P. 125–147.
29. Koyama K., Morishita M., Zhang G. Calculated phase diagrams of the Ni–Mo–B and Ni–W–B ternary systems on the basis of the data obtained by thermodynamic measurement of the related materials. *J. Jpn. Soc. Powder Metallurgy. (in Japanese)*. 2006. Vol. 53, no. 5. P. 419–429.
30. Ohmori S., Hashimoto Y., Kohyama K. Liquids surface of the Ni–Mo–B system. *Koon-gakkai-shi. (in Japanese)*. 1981. Vol. 7, no. 4. P. 167–173.

Надійшла до редакції 23.07.18

Після доопрацювання 29.01.18

Прийнята до опублікування 30.01.18