Національна академія наук України

ІНСТИТУТ ПРОБЛЕМ МАТЕРІАЛОЗНАВСТВА ІМ. І. М. ФРАНЦЕВИЧА

# НАУКОВІ ЗАСАДИ СТВОРЕННЯ НОВИХ ЖАРОМІЦНИХ СПЛАВІВ ТИТАНУ, НІОБІЮ ТА МОЛІБДЕНУ, ЗМІЦНЕНИХ БОРИДАМИ

1. ПОТАЖЕВСЬКА Оксана АНАТОЛІЇВНА – кандидат хімічних наук, молодший науковий співробітник Інституту проблем матеріалознавства ім. І. М. Францевича.

#### TOM 2

Київ – 2017

## Актуальність роботи

Тугоплавкі бориди – міцнююча складова металоматричних композитів.

Бор – подрібнювач зерен у традиційних титанових сплавах і титан-алюмінідних матеріалах.

Молібден – традиційна легуюча добавка для титанових сплавів із твердорозчинним зміцненням, у яких він, головним чином, виступає як стабілізатор β-фази.

Знаходить застосування одночасне введення молібдену і ніобію в титан-алюмінідні боровмісні сплави.

Для розширення наукової бази в даному напрямку актуальним є дослідження фазових рівноваг та властивостей багатокомпонентних сплавів, які містять згадані компоненти, і, зокрема, систем B–Mo–Ti та B–Mo–Nb як об'єктів даної роботи.

### Мета дослідження

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

# Методи дослідження:

- 1. Рентгенівський фазовий аналіз.
- 2. Скануючаелектроннамікроскопія("Superprobe-8200")ізлокальнимрентгеноспектральним аналізом.
- 3. Диференційний термічний аналіз.
- Вимірювання температур початку плавлення сплавів методом Пірані-Альтертума (пірометр ЭОП-66).
- 5. Вимірювання мікротвердості методом Віккерса при кімнатній температурі.
- 6. Вимірювання твердості за Віккерсом в інтервалі температур від кімнатної до 900 °С.
  Субсолідусні відпали (на 20–60 °С нижче температур початку плавлення впродовж 1 год.).
  Відпали сплавів в печі СШВЛ:
  В–Мо–Ті при 1500–1980 °С 4–6 год;
  В–Мо–Nb при 1900 або 2080 °С 10 годин.

# Вихідні матеріали:

йодидний титан, (99,9% (мас.)Ті; пруток молібдену (99,97% (мас.) Мо;

ніобій НбШ-00 (99,8% (мас.) Nb;

порошок бору (98,5% (мас.) В.



Проекція поверхні солідуса системи В-Мо-Ті 1 – склад досліджених сплавів, 2–4 – склад фаз за даними ЛРСА: для литих (2), відпалених 1 год прямим пропусканням струму через зразок (3) та відпалених 4–6 год в печі опору (4)



Проекція поверхні ліквідуса системи В-Мо-Ті

1 – склад сплавів із евтектичною структурою; 2–4 сплави з первиннокристалізованими фазами на основі ТіВ (2), (Ті, Мо) (3), (Ті, Мо)В<sub>2</sub> (4); 5, 6 – склад розплаву в три- і чотирифазних інваріантних рівновагах.



Діаграма плавкості системи В–Мо–Ті 1 – склад досліджених сплавів, 2–3 – склад розплаву три- і чотирифазних інваріантних рівноваг

# Calphad – CALculation of PHAse Diagrams – термодинамічне моделювання і розрахунок діаграм

#### стану

Параметри для  $\Delta G(x_i, T)$  – результат оптимізації (підгонки моделі і її параметрів під всю наявну інформацію по термодинаміці і фазових рівновагах).

Рідка фаза та (β-В) описані за моделлю з одною підґраткою.

(ОЦК-Мо), (ОЦК-Ті),(ГЩУ-Ті) – модель з двома підґратками за формулою: (М)1(В, Va%)*a*,

де Va – кількість вакансій; М – Мо чи Ті; % – основний компонент у відповідній підґратці; *а* – число октаедричних пустот на один атом металу (3 для ОЦК та 0,5 для ГЩУ).

Боридні фази описані за моделлю з двома підґратками за формулою: (Mo%Ti%,Va)x(B%, Mo, Ti, Va)y,

де Va – кількість вакансій; *x* і *y* – число кристалографічних позицій у першій та другій підґратці.



Діаграма стану системи В–Мо за результатами термодинамічного розрахунку у порівнянні із експериментальними даними (точки)



Проекція поверхні солідуса системи В–Мо–Ті, розрахована за нашим термодинамічним описом

Проекція поверхні ліквідуса системи В–Мо–Ті, розрахована за нашим термодинамічним описом



Iзотермічний переріз системи B–Mo–Ti при 1400 °C (T. Velikanova, M. Turchanin, 2010)

Ізотермічний переріз системи В–Мо–Ті при 1400 °С, розрахований за нашим термодинамічним описом



Політермічний переріз Ті<sub>93</sub>В<sub>7</sub>– Мо<sub>77,5</sub>В<sub>22,5</sub> системи В–Мо–Ті, розрахований за нашим термодинамічним описом Політермічний переріз Мо–ТіВ<sub>2</sub> системи В–Мо–Ті, розрахований за нашим термодинамічним описом у порівнянні із фрагментом діаграми стану (Захаров А. М. та співавтори, 1972)



Проекція поверхні солідуса системи B–Mo–Nb

1 – склад досліджених сплавів, 2–4 – склад фаз за даними ЛРСА для литих (2), відпалених 1 год прямим пропусканням струму через зразок (3) та відпалених 10 год в печі опору (4)



Проекція поверхні ліквідуса системи В-Мо-Nb

1 – склад сплавів із евтектичною структурою; 2–5 сплави з первинно-кристалізоваими фазами на основі  $Nb_3B_2$  (2), (Nb, Mo)B (3), (Nb, Mo)<sub>3</sub>B<sub>4</sub> (4) і (Nb, Mo)B<sub>2</sub> (5); 6–7 – склад розплаву в три- і чотирифазних інваріантних рівновагах; 8 – виміри для евтектичної структурної складової.



#### Інваріантні рівноваги:

 $\begin{array}{l} U_1: L+Nb_5B_6 \leftrightarrow (NB_3B_4)+(Nb,Mo)B\\ U_2: L+(Nb,Mo)B_2 \leftrightarrow (Nb_3B_4)+(Nb,Mo)B\\ p_5(max): L+(Nb,Mo)B \leftrightarrow (Nb,Mo)_3B_2\\ U_3: L+(Nb,Mo)B \leftrightarrow (Mo_2B)+(Nb,Mo)_3B_2\\ U_4: L+(Nb,Mo)B \leftrightarrow (Nb,Mo)+(Nb,Mo)_3B_2\\ E: L \leftrightarrow (Nb,Mo)+(Nb,Mo)_3B_2+(Mo_2B)\\ U_5: L+(Nb,Mo)B_2 \leftrightarrow (\beta-B)+(Mo_2B_5) \end{array}$ 

#### Діаграма плавкості системи **В-Мо-Nb**

1 – склад досліджених сплавів, 2–3 – склад розплаву три- і чотирифазних інваріантних рівноваг

# Механічні властивості металоборидних евтектичних сплавів системи В–Мо–Ті





Температурна залежність твердості литих евтектичних сплавів у координатах HV - T(a) та ln (HV) – (-1/T) (б) (% (ат.))  $1 - Ti_{93}B_7$  $2 - Ti_{87,5}Mo_{4,6}B_{7,9}$  $3 - Ti_{76,8}Mo_{13,5}B_{9,7}$  $4 - Ti_{66,5}Mo_{22,1}B_{11,4}$  $5 - Ti_{51,7}Mo_{34,4}B_{13,9}$  $6 - Ti_{37,7}Mo_{46,1}B_{16,2}$ 

б

# Механічні властивості металоборидних евтектичних сплавів системи В–Мо–Nb



## ВИСНОВКИ

- 1. Вперше на основі отриманих експериментальних даних для сплавів в областях температур плавлення/кристалізації в усьому концентраційному інтервалі побудовано діаграми стану систем В-Мо-Ті і В-Мо-Nb у вигляді проекцій поверхонь солідуса, ліквідуса, діаграм плавкості та схем реакцій при кристалізації. В обох досліджених системах потрійні сполуки не утворюються. Система В-Мо-Nb триангулюється сингулярно по перерізу NbB-MoB, а система В-Мо-Ті може триангулюватися частково по перерізу TiB-MoB нижче поверхні солідуса.
- Вперше термодинамічним моделюванням методом CALPHAD отримано термодинамічний опис системи В–Мо–Ті та уточненено термодинамічний опис системи В–Мо, які добре відтворюють наявні експериментальні дані. Отримано уточнену версію діаграми стану подвійної системи В–Мо та вперше розраховані елементи діаграми стану системи В–Мо–Ті (поверхні солідуса та ліквідуса, ізотермічні та політермічні перерізи) у повному інтервалі концентрацій та широкому діапазоні температур.
- 3. Встановлено, що між ізоструктурними диборидами в системах B-Mo-Ti та B-Mo-Nb та моноборидами в системі B-Mo-Nb утворюються неперервні ряди твердих розчинів  $(Ti_{1-x}Mo_x)B_2$ ,  $(Nb_{1-x}Mo_x)B_2$  та  $(Nb_{1-x}Mo_x)B$ . Знайдено, що тверді розчини на основі боридів  $Nb_3B_2$ , TiB,  $\beta$ -MoB,  $Nb_3B_4$  мають велику протяжність областей гомогенності, а на основі інших  $Ti_3B_4$ ,  $Nb_5B_6$ ,  $Nb_2B_3$ ,  $Mo_2B$ ,  $\alpha$ -MoB,  $Mo_2B_5$  та  $Mo_{1-x}B_3$  малу.
- 4. Визначено, що при збільшенні вмісту молібдену в евтектичних металоборидних сплавах систем В-Мо-Ті та В-Мо-Nb збільшується їх твердість і зростає температура початку різкого знеміцнення приблизно на 200 °C, тобто суттєво підвищується їх жароміцність. Завдяки високій мікротвердості та твердості в інтервалі температур досліджені сплави систем можна рекомендувати для розробки на їх основі нових жароміцних матеріалів і покриттів.

### Наукова новизна одержаних результатів

1. Вперше методами фізико-хімічного аналізу досліджені литі та відпалені при субсолідусних температурах сплави потрійних систем B–Mo–Ti та B–Mo–Nb в широкому концентраційному інтервалі і експериментально встановлено їх структуру та характер фазових рівноваг.

2. На основі отриманих експериментальних даних вперше побудовані діаграми стану потрійних систем В-Мо-Ті та В-Мо-Nb, які представлені у вигляді проекцій поверхонь солідуса та ліквідуса, діаграм плавкості і реакційних схем за Шайлем в області кристалізації сплавів.

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

### Практичне значення одержаних результатів

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

# Публікації

#### Статті

- 1. Потажевська О. А. Структура сплавів системи Nb–Mo–B в області Nb–NbB–MoB–Mo / О. А. Потажевська, А. А. Бондар, Л. А. Дума, О. І. Довбенко, В. Б. Соболєв, Т. Я. Великанова // Современные проблемы физического материаловедения : сб. науч. тр. / отв. ред. В. В. Скороход и др. Ин-т пробл. материаловедения им. И. Н. Францевича НАН Украины. 2012. Вып. 21.– С. 34–42.
- 2. Потажевська О. А. Фазові рівноваги в області плавлення/кристалізації сплавів системи В-Мо-Ті / О. А. Потажевська, А. А. Бондар, Л. А. Дума, В. М. Петюх, В. Б. Соболєв, Т. Я. Великанова // Порошковая металлургия. 2014. № 3–4. С. 135–150.
- Potazhevska O. A. Structure of Nb–Mo–B alloys in the Nb–NbB–MoB–Mo region and phase equilibria at melting-solidification temperatures / O. A. Potazhevska, A. A. Bondar, L. A. Duma, V. B. Sobolev, T. Ya. Velikanova // Powder Metallurgy and Metal Ceramics. 2016 (march). Vol. 54, No. 11–12. P. 712–724.
- Witusiewicz V. T. Thermodynamic modelling of the ternary B–Mo–Ti system with refined B–Mo description / V. T. Witusiewicz, A. A. Bondar, U. Hecht, O. A. Potazhevska, T. Ya. Velikanova // Journal of Alloys and Compounds. – 2016. – Vol. 655. – P. 336–352.
- 5. Potazhevska O. A. Structure of B–Mo–Nb alloys and phase equilibria in the range of meltingsolidification / O. A. Potazhevska, A. A. Bondar, L. A. Duma, V. B. Soboliev, T. Y. Velikanova // Journal of Phase Equilibria and Diffusion. – 2016. – Vol. 37, No. 2. – P. 212–221.
- 6. Потажевська О. А. Структура та властивості металоборидних евтектичних сплавів систем Ті-Мо-В та Nb-Mo-В / О. А. Потажевська, А. А. Бондар, О. О. Білоус, Н. І. Циганенко, С. Ю. Артюх // Современные проблемы физического материаловедения : сб. науч. тр. / отв. ред. В. В. Скороход и др. Ин-т пробл. материаловедения им. И. Н. Францевича НАН Украины. – Киев, 2015. – Вып. 24. – С. 38–49.

#### Тези доповідей

- 7. Потажевська О. А. Аналітичний опис ліній фазових рівноваг в системі Ті–Мо / О. А. Потажевська, В. М. Наумчук, А. А. Бондар, В. І. Гриців // Житомирські хімічні читання : друга регіональна наук.-практ. конф., 21 квіт. 2010 р. : тези доп. Житомир, 2010. С. 20–24.
- Потажевська О. А. Фазові рівноваги в системі Ті-Мо-В при субсолідусних температурах / О. А. Потажевська, А. А. Бондар, Л. А. Дума, В. М. Петюх // HighMatTech : 3-я междунар. конф., 3–7 окт. 2011 г. : тезисы докл. К., 2011. С. 114.
- 9. Потажевська О. А. Фазові рівноваги в системі В-Мо-Ті в області плавлення сплавів із вмістом бору до 50 ат. %. / О. А. Потажевська, А. А. Бондар, Л. А. Дума, В. М. Петюх, В. Б. Соболєв, Т. Я. Великанова // Материаловедение тугоплавких соединений : Ш-я междунар. самсоновская конф., 23–25 май 2012 г. : тезисы докл. К., 2012. С. 95.
- Potazhevska O. A. Phase equilibria in the B-Mo-Nb system in the melting range of alloys with boron content up to 50 at.% / O. A. Potazhevska, A. A. Bondar, L. A. Duma, V. B. Sobolev, T. Ya. Velikanova // XII International conference on crystal chemistry of intermetallic compounds : international conf., 22–26 sept. 2013 : abstr. Lviv, 2013. P. 58.
- 11. Потажевська О. А. Фазові рівноваги в системі Nb–Mo–B в області плавлення сплавів із вмістом бору до 50 ат. % / О. А. Потажевська, А. А. Бондар, Л. А. Дума, О. І. Довбенко, В. Б. Соболєв // Перспективные технологии, материалы и оборудование в литейном производстве : IV междун. науч.-техн. конф., 30 сент.-4 окт. 2013 г. : тезисы докл. Краматорск, 2013. С. 185–186.
- 12. Потажевська О. А. Структура та властивості метал-боридних сплавів перерізу Ті<sub>93</sub>В<sub>7</sub>– Мо<sub>77,5</sub>В<sub>22,5</sub> в системі В–Мо–Ті / О. А. Потажевська, А. А. Бондар, Л. А. Дума, В. Б. Соболєв // Перспективные технологии, материалы и оборудование в литейном производстве : V междун. науч.-техн. конф., 21–25 сент. 2015 г. : тезисы докл. Краматорск, 2015. С. 134–135.