

# СИНТЕЗ И СВОЙСТВА СЛОЕВ БОРИДОВ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ, СФОРМИРОВАННЫХ ПОД ВОЗДЕЙСТВИЕМ ЭЛЕКТРОННОГО ПУЧКА В ВАКУУМЕ

*Н.Н.Смирнягина*

Отдел физических проблем при Президиуме БНЦ СО РАН, 670047 Улан-Удэ, Россия,  
E-mail: [ionbeam@ofpsrv.bsc.buryatia.ru](mailto:ionbeam@ofpsrv.bsc.buryatia.ru)

Выполнено термодинамическое моделирование (ASTRA-4/pc) и обсуждено влияние давления ( $10^{-2}$ - $10^{-4}$  Па) и температуры (773 К- 1473 К), состава борлирующего компонента, роли оксида  $V_2O_3$  на фазовые соотношения в системах Ме-В-С-О (Ме=Ti, Zr, V). Построены изотермические/изобарические сечения систем  $MeO_2$ - $V_2O_3$ -С (Ме=Ti,Zr). Сформированы слои  $MeB_2$  на углеродистых сталях Ст20 и 45 при воздействии электронного пучка в вакууме, определен химический и фазовый состав, и исследована микроструктура.

В [1-3] выполнено термодинамическое моделирование в системах  $TiO_2$ -В( $V_4C$ ,  $V_2O_3$ )-С и  $V_2O_3$ -В( $V_4C$ ,  $V_2O_3$ )-С в с целью поиска оптимальных условий синтеза и образования слоев боридов  $MeB_2$  под воздействием электронного пучка. Установлено, что при давлении  $10^{-2}$ - $10^{-3}$  Па взаимодействие  $TiO_2$  и  $V_2O_3$  с различными борлирующими компонентами (В,  $V_4C$ ,  $V_2O_3$ ) и углеродом возможно при 872-973 К. Показана последовательность химических превращений, протекающих при синтезе  $MeB_2$ , указана роль оксида бора  $V_2O_3$  в фазообразовании. Как известно [4-6], существуют и другие кислородные соединения бора в парах при высоких температурах, в частности,  $V_2O_2$ , присутствие, которого играет решающую роль в процессе восстановления оксидов переходных металлов бором в присутствии углерода в вакууме ( $10^{-1}$ - $10^{-2}$  мм.рт.ст., или соответственно 10 - 1 Па). Несмотря на то, что этот метод широко применяется в промышленности для получения порошков боридов, фазовые равновесия в тройных системах  $MeO_2$ - В( $V_4C$ ,  $V_2O_3$ )-С недостаточно изучены.

В настоящей работе приведены результаты термодинамических расчетов, моделирующих характер термического поведения  $V_2O_3$  в присутствии углерода в условиях вакуума (давление  $10^{-1}$ -  $10^{-3}$  Па). На основании расчетов фазовых равновесий построены изотермические/изобарические разрезы тройных систем  $MeO_2$ - $V_2O_3$ -С (Ме=Ti, Zr) и показано влияние испарения  $V_2O_3$  при формировании слоев боридов  $MeB_2$ .

**Термодинамические расчеты** выполнены с использованием многоцелевого комплекса АСТРА.4/pc [7, 8]. В банке данных программы имеются термодинамические сведения для боридов, карбидов, оксидов титана, циркония и ванадия. Расчеты проведены в температурном интервале 673 – 1873 К в диапазоне давлений  $10^5$ - $10^{-4}$  Па. Образование твердых растворов в конденсированном состоянии не учитывали. В системе Ti-В-С-О в качестве возможных компонентов конденсированной фазы считали – С, В,  $V_2O_3$ ,  $V_4C$ , Ti, TiB, TiB<sub>2</sub>, TiC, различные оксиды титана: TiO, TiO<sub>2</sub>, Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Ti<sub>3</sub>O<sub>5</sub>, Ti<sub>4</sub>O<sub>7</sub>; в системе Zr-В-С-О – учитывали ZrC, ZrO<sub>2</sub>, и,

наконец, в системе V-B-C-O возможными оксидами были: V, VO, V<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, V<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, а бориды: V<sub>3</sub>B<sub>4</sub>, VB, VB<sub>2</sub>. В газовую фазу включали – O<sub>2</sub>, CO, CO<sub>2</sub>, пары B, BO, BO<sub>2</sub>, B<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, B<sub>4</sub>C, Ti, TiO, TiB, Zr, ZrO, ZrO<sub>2</sub>, и V, VO, VO<sub>2</sub>.

Фазовые равновесия в тройных системах исследованы во всей концентрационной области через 1-5 мол%. Были построены изотермические разрезы в интервале температур от 773 до 1473 К в диапазоне давлений 10<sup>-2</sup> – 10<sup>-4</sup> Па.

Термодинамические расчеты позволили при фиксированных значениях температур и давлений определить равновесные составы фаз в конденсированном состоянии, парциальное давление газообразных компонентов и термодинамические свойства. Знание энтальпии позволило определить энергозатраты Q (количество энергии или тепла), необходимые для нагревания 1 кг рабочего тела от 298 К до необходимой температуры K [7].

#### Результаты и их обсуждение.

**Образование боридов тугоплавких металлов MeB<sub>2</sub> (Me=Ti, Zr, V).** Термодинамические расчеты показали, что для синтеза боридов предпочтительно использовать B или B<sub>4</sub>C. Наибольшие энергозатраты наблюдаются для составов с участием V<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, наименьшие для B<sub>4</sub>C, а затем для бора. Разница достигает величин 550-600 кДж/кг и 2-3 кДж/кг (Ti-B-C-O), и 950 кДж/кг и 2-3 кДж/кг (V-B-C-O).

Особенностью фазообразования в смесях с участием B<sub>4</sub>C и B является появление при низких температурах некоторого количества V<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и соответствующего карбида, а далее они взаимодействуют при более высоких температурах с образованием боридов.

#### Термическое поведение V<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

В настоящей работе предпринята попытка термодинамического рассмотрения термического поведения V<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, поскольку именно он определяет фазообразование в

исследованных тройных системах. В качестве возможных компонентов конденсированной фазы учитывали B, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; в газовую фазу включали – O, O<sub>2</sub>, B, и все известные кислородные соединения бора: BO, BO<sub>2</sub>, B<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, B<sub>2</sub>O. Установлено, что V<sub>2</sub>O<sub>3</sub> при давлении 10<sup>5</sup> Па испаряется при 2335 К, при этом оксид B<sub>2</sub>O<sub>2</sub> появляется в парах при 2113 К, а V<sub>2</sub>O<sub>3</sub> при более высокой температуре (> 2273 К). Наряду с испарением V<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (2335 К), в газовой среде можно наблюдать процесс диссоциации B<sub>2</sub>O<sub>2</sub> с образованием оксидов BO<sub>2</sub>, BO, а также атомарного и молекулярного кислорода (рис.1). При температуре 2773 К в парах появляется атомарный бор.

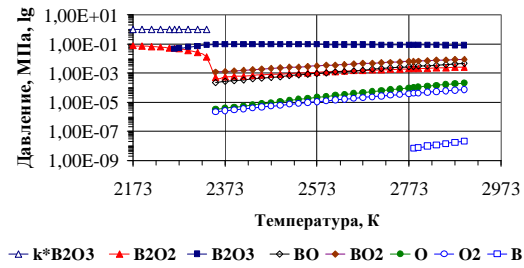


Рис.1. Состав газовой фазы при испарении V<sub>2</sub>O<sub>3</sub> при давлении 10<sup>5</sup> Па

Снижение давления в системе приводит к изменению характера диссоциации. Начиная с давления 1 Па, V<sub>2</sub>O<sub>3</sub> диссоциирует, образуя оксиды BO<sub>2</sub>, B<sub>2</sub>O<sub>2</sub> и BO, последний является наиболее термически

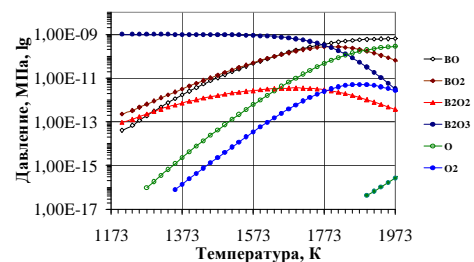


Рис.2. Состав газовой фазы при испарении V<sub>2</sub>O<sub>3</sub> при давлении 10<sup>-3</sup> Па

устойчивым. Появление атомарного и молекулярного кислорода наблюдается

при более высоких температурах. Снижение давления до  $10^{-3}$  Па приводит к образованию O при 1273 К, а  $O_2$  -1373 К, при этом температура испарения и термического разложения  $B_2O_3$  достигает 1170-1200 К (рис.2).

Необходимо подробно остановиться на взаимодействии в системе  $B_2O_3$ -C. Система  $B_2O_3$ -C представляет неквазибинарный разрез тройной системы B-C- $O_2$ . На рис.3 приведены фазовые равновесия в системе B-C- $O_2$  при давлении  $10^{-3}$  Па. Установлено, что в температурном интервале от 973 К до 1473 К разрезы  $B_4C$ -CO,  $B_2O_3$ -CO,  $B_2O_3$ - $CO_2$  являются квазибинарными. Взаимодействие  $B_2O_3$  и C приводит к образованию карбида  $B_4C$  или бора (точки *a* и *d*).  $B_4C$  (*a*) образуется при температуре 973 К. Повышение температуры до 1173 К приводит к появлению двухфазной области 5 ( $B_4C$  и CO). На разрезе  $B_2O_3$ -C нанесены отрезки *ab* и *ac*. При температуре 1273 К  $B_2O_3$  испаряется и диссоциирует с образованием  $B_2O_2$ , BO в газовой

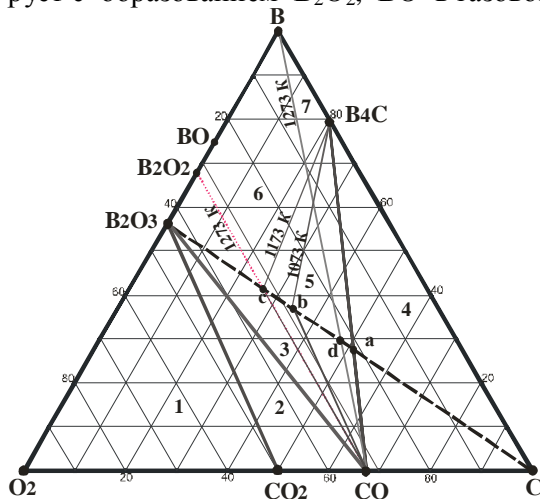


Рис.3. Фазовые равновесия в системе B-C- $O_2$  при давлении  $10^{-3}$  Па: 1- $O_2$ ,  $B_2O_3$ ,  $CO_2$ ; 2- $CO_2$ ,  $B_2O_3$ , CO; 3- $B_2O_3$ ,  $B_2O_2$ , CO; 4-CO,  $B_4C$ , C; 5- $B_4C$ , CO, 6- $B_4C$ , BO,  $B_2O_2$ , 7- $B_4C$ , B, CO

фазе. Появляется область 3, в которой находятся газообразные  $B_2O_2$ , CO и пары  $B_2O_3$  (отрезок *c*- $B_2O_3$ ). При этой температуре образуется бор (*d*). Области 6 и 7 яв-

ляются трехфазными: (Bк,  $B_2O_2$  и CO, отрезок *cd*) и (Bк,  $B_4C$ , CO, отрезок *ad*). Таким образом, установлено, что взаимодействие оксида  $B_2O_3$  и углерода определяет фазообразование в тройных системах  $MeO_2$ -B( $B_4C$ ,  $B_2O_3$ )-C.

### Фазообразование в системах $ZrO_2$ - $B_2O_3$ -C

Мы попытались смоделировать фазовые равновесия в системах  $MeO_2$ - $B_2O_3$ -C. Следует отметить, что исследованные системы не являются тройными, поскольку две стороны концентрационного треугольника ( $MeO_2$ -C,  $B_2O_3$ -C) не бинарные разрезы.

На рис.4 приведены фазовые равновесия в системе  $ZrO_2$ - $B_2O_3$ -C при давлении  $10^{-3}$  Па (изобарическое сечение). Отметим, что эта система характеризуется наиболее простыми фазовыми соотношениями. В ней при 913 К образуется борид  $ZrB_2$ , а при 973 К в разрезе  $ZrO_2$ -C, стороне концентрационного треугольника, фиксируется карбид ZrC. В системе  $ZrO_2$ - $B_2O_3$ -C в температурном интервале от 973 К до 1473 К можно выявить разрезы  $ZrO_2$ - $ZrB_2$ ,  $ZrB_2$ -ZrC,  $ZrB_2$ -C и  $ZrB_2$ - $B_4C$ .

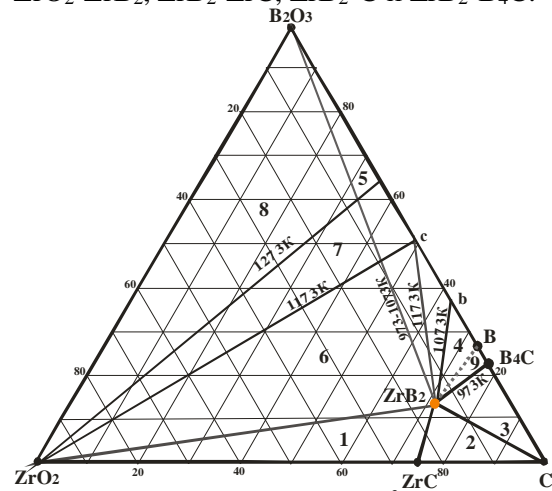


Рис.4. Изобарическое сечение ( $10^{-3}$  Па) в системе  $ZrO_2$ - $B_2O_3$ -C: 1- $ZrO_2$ -ZrC- $ZrB_2$ , 2- ZrC- $ZrB_2$ -C, 3- $B_4C$ - $ZrB_2$ -C, 4-  $B_4C$ - $ZrB_2$ , 5- $ZrB_2$ - $B_2O_3$ - $B_4C$ , 6- $ZrO_2$ - $ZrB_2$ - $B_2O_3$ , 7-  $ZrO_2$ - $ZrB_2$ , 8- $ZrO_2$ - $B_2O_3$ , 9-  $ZrB_2$ -B- $B_4C$

Повышение температуры до 1173 К приводит к появлению двухфазной области 4, содержащей  $ZrB_2$  и  $V_4C$ . Поскольку состав  $V_4C$  в этих условиях изменяется по отрезку  $ab$  (1073 К),  $ac$  (1173 К) (рис.3), то область 4 увеличивается от  $V_4C(a)$  до 50 мол %  $V_2O_3$  на стороне  $V_2O_3$ -C концентрационного треугольника.

Разрез  $ZrB_2$ - $V_2O_3$  существует в интервале температур от 973 К до 1073 К, и при этом формируется область 5, содержащая  $ZrB_2$ ,  $V_2O_3$  и  $V_4C$ . Обнаружено, что области 4 и 5 изменяют свои размеры из-за особенности термического поведения  $V_4C$ . Далее, при 1173 К и 1273 К из-за испарения и диссоциации  $V_2O_3$  в системе  $V_2O_3$ -C появляется область 51-66 мол%  $V_2O_3$ , в которой фиксируются лишь газообразные компоненты -  $V_2O_3$ ,  $V_2O_2$  и CO (область 3, рис.3). Это приводит к появлению области 7, в которой присутствует лишь  $ZrO_2$ , поскольку разрез  $ZrO_2$ - $ZrB_2$  трансформируется в отрезок  $ZrO_2$ -c. Это происходит из-за того, что однофазный борид  $ZrB_2$  обнаруживается не в точке стехиометрического состава, а на отрезке  $ZrB_2$ -c. Область 8 является двухфазной, в ней присутствуют  $ZrO_2$  и расплав  $V_2O_3$ . Дальнейшее повышение температуры приводит к появлению  $ZrO_2$  в областях 7 и 8.

Таким образом, термодинамическое изучение фазообразования в системе  $ZrO_2$ - $V_2O_3$ -C позволило выявить термические свойства борида  $ZrB_2$ . Установлено, что  $ZrB_2$  фиксируется лишь при давлении < 10 Па в температурном интервале от 873 до 1473 К. Повышение температуры приводит к взаимодействию  $ZrB_2$  с газовой средой (CO) и образованию примеси -  $ZrC$ . При более высоком давлении в стехиометрических смесях обнаруживается присутствие примесей -  $ZrO_2$  и углерода.

#### Фазообразование в системах $TiO_2$ - $V_2O_3$ -C.

Обнаружено, что борид  $TiB_2$  также термически устойчив. В продуктах разложения могут быть  $TiC$ , а также C,  $V_4C$  или B. Характер его термического разложения зависит от давления в системе. При давлении от  $10^{-4}$  до 1 Па в присутствии газовой фазы (CO) борид  $TiB_2$  последовательно разлагается с образованием  $TiC$  и C, а затем -  $TiC$ , однако содержание этих примесей незначительно, не превышает 0,01 - 0,1 мол %. Повышение давления от 1 до  $10^5$  Па меняет характер разложения и в качестве примесей можно обнаружить карбид  $V_4C$  или бор. Эти фазы существуют при температурах, интервал которых увеличивается с повышением давления.

В моделируемой нами системе  $Ti$ -B-C- $O_2$  возможно также и образование борида  $TiB$ . Согласно [5-6],  $TiB$  разлагается в твердой фазе при давлении  $10^5$  Па. Как показали термодинамические расчеты,  $TiB$  образуется лишь в газовой фазе при давлении выше  $10^{-1}$  Па.

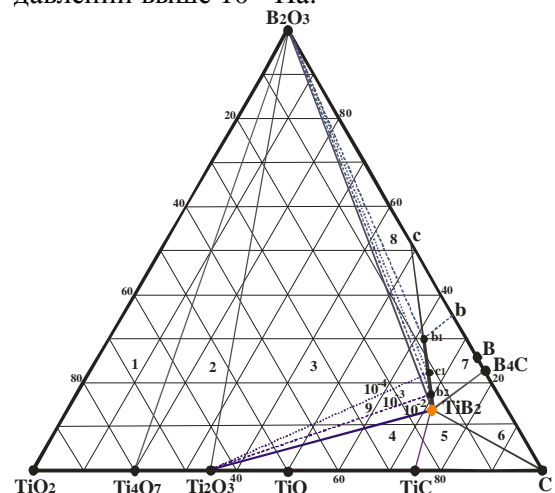


Рис.5. Изотермический разрез при 1073К системы  $TiO_2$ - $V_2O_3$ -C: 1- $TiO_2$ - $Ti_4O_7$ - $V_2O_3$ , 2- $Ti_4O_7$ - $Ti_2O_3$ - $V_2O_3$ , 3- $Ti_2O_3$ - $V_2O_3$ - $TiB_2$ , 4- $Ti_2O_3$ - $TiB_2$ - $TiC$ , 5- $TiB_2$ - $TiC$ -C, 6- $TiB_2$ - $V_4C$ -C, 7- $TiB_2$ - $V_4C$ , 8- $V_2O_3$ - $TiB_2$ - $V_4C$ , 9- $TiB_2$ - $Ti_2O_3$

На рис.5 представлен изотермический разрез при 1073 К в системе  $TiO_2$ - $V_2O_3$ -C. Установлено, что взаимодействие начи-

нается с диссоциации оксида титана  $TiO_2$  с образованием  $Ti_4O_7$  в интервале температур 720-800 К. Карбид титана образуется при взаимодействии оксида  $Ti_4O_7$  и углерода при температурах 830-850 К, а далее он реагирует с оксидом бора  $V_2O_3$  с образованием борида  $TiB_2$ . Величина теплового эффекта  $\Delta H$  химического превращения  $TiC + V_2O_3 \rightarrow TiB_2$  составляет 175-177 кДж/моль.

В этой системе при температуре 1073 К представлены разрезы:  $V_2O_3-Ti_4O_7$ ,  $V_2O_3-Ti_2O_3$ ,  $V_2O_3-TiB_2$ ,  $TiC-TiB_2$ ,  $TiB_2-C$ ,  $TiB_2-V_4C$ . При понижении давления с  $10^{-2}$  до  $10^{-4}$  Па появляется двухфазная область 7, содержащая  $TiB_2$  и  $V_4C$ . Это связано с поведением карбида  $V_4C$ , которое проявляется наличием отрезков  $V_4C-b$  и  $V_4C-c$ , в системе  $V_2O_3-C$ , стороне концентрационного треугольника. Составы точек  $b$  (36 мол %  $V_2O_3$ ) и  $c$  (50 мол %  $V_2O_3$ ). При этом однофазный борид  $TiB_2$  можно наблюдать в точке стехиометрического состава, а также на отрезке  $TiB_2-c$ .

Особо стоит отметить разрез  $Ti_2O_3-TiB_2$ , который меняет положение при изменении давления от  $10^{-2}$  до  $10^{-4}$  Па, при этом появляется двухфазная область 9. При  $10^{-3}$  Па однофазный  $TiB_2$  отражается линией  $TiB_2-b_2-b_1$ . Разрез  $Ti_2O_3-TiB_2$  смещается вдоль линии  $TiB_2-b_2-b_1$  до точки  $b_2$ . При этом аналогичным образом смещается разрез  $V_2O_3-TiB_2$ , и появляется двухфазная область  $V_2O_3-b_1-b_2$  содержащая  $V_2O_3$  и  $TiB_2$ . Дальнейшее понижение давления до  $10^{-4}$  Па приводит к смещению разреза  $Ti_2O_3-TiB_2$  в точку  $c_1$ , при этом двухфазная область  $V_2O_3-c_1-c$  состоит из  $V_2O_3$  и  $TiB_2$ . Координаты точек:  $b_1$  (8 мол %  $TiO_2$ , 30 мол %  $V_2O_3$ , 62 мол % C),  $b_2$  (12 мол %  $TiO_2$ , 18 мол %  $V_2O_3$ , 70 мол % C),  $c_1$  (11 мол %  $TiO_2$ , 21 мол %  $V_2O_3$ , 68 мол % C). Область 8 наблюдается при давлениях  $10^{-2}$  и  $10^{-3}$  Па и содержит  $V_2O_3$ ,  $TiB_2$  и  $V_4C$ .

Таким образом, бориды  $MeB_2$  ( $Me=Ti, Zr, V$ ) можно получить в смесях, содержащих 12-14 мол %  $MeO_2$  - 14-20 мол %  $V_2O_3$  - 67-71 мол % C, при температурах 973 К-1473 при давлении в диапазоне от  $10^{-2}$  до  $10^{-4}$  Па.

#### Синтез и свойства слоев $MeB_2$ .

Анализ термодинамических расчетов позволил определить оптимальные условия образования боридов переходных металлов. Синтез  $TiB_2$ ,  $ZrB_2$  и  $VB_2$  осуществляли на поверхности образцов, изготовленных из углеродистой стали Ст20 и 45. Образцы готовили путем нанесения борлирующих обмазок на предварительно подготовленную поверхность сплава. В состав обмазки входили 1:1 по объему смеси оксидов, борсодержащих компонентов и углерода, а также органического связующего - раствора 1:10 клея БФ-6 в ацетоне. Обработку образцов проводили в течение 2-5 минут при мощности электронного пучка 150-300 Вт. Давление в вакуумной камере не превышало  $2 \cdot 10^3$  Па

Электронный нагрев проводили с помощью электровакуумной установки, содержащей аксиальную электронную пушку ЭПА-60-04.2 с блоком управления БУЭЛ [9]. В качестве исходных веществ использовали  $V_4C$  (технический), древесный уголь (березовый),  $V_2O_3$  - "хч",  $TiO_2$  - "осч" (ругил).  $TiO_2$  (анатаз) и  $ZrO_2$  (моноклинная фаза) получали из соответствующих азотнокислых солей титанила и цирконила при прокаливании при 550-650°C в течение 5-10 часов.

На рис.6 представлены микроструктуры слоя  $ZrB_2$ , исследованные на сканирующем электронном микроскопе LEO 1430VP. Одновременно определен химический состав боридного слоя. Рентгеноспектральный анализ выполнен с использованием энергодисперсионного анализатора INCA Energy 300 Oxford Instruments. Следует отметить, что одновременное оп-

ределение Zr и В невозможно ввиду перекрытия аналитических линий  $K\alpha$  серии этих атомов. Определение бора во всех исследованных образцах сопровождалось высокой погрешностью, что приводило только к качественному анализу. Как видно из рис.6, слои в поперечном срезе неоднородны в распределении фаз по толщине. Можно наблюдать светлые включения (рис.6.а, б), основная масса которых хаотически сосредоточена около

или вблизи поверхности слоя, и содержит атомы Zr и С.

Во всех исследованных образцах наблюдали четкую границу раздела “слой-металл”. Однако в слое обнаруживаются светло серые овальные включения, химический состав которых аналогичен стали 45 (рис.6.а и в). Наряду с этим, в слое фиксируются черные вкрапления, в состав которых входят атомы Zr и Fe.

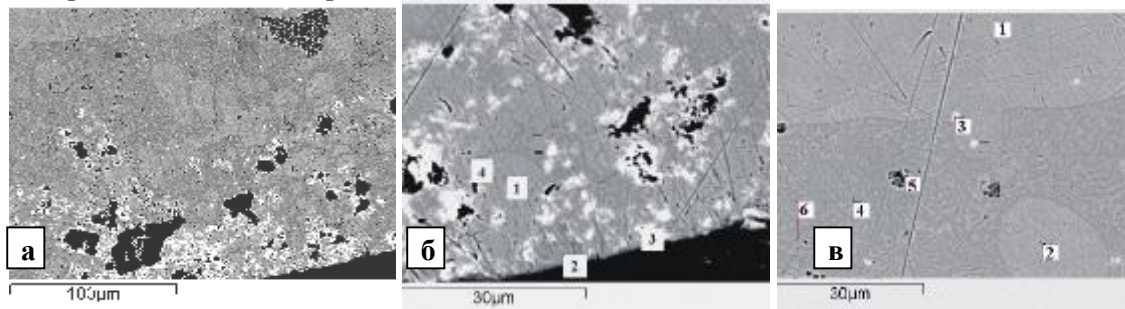


Рис. 6. Строение слоя  $ZrB_2$

По данным рентгенофазового анализа (дифрактометр D8 Advance,  $Cu K\alpha$ -излучение, Si стандарт) на поверхности боридных слоев присутствуют следующие фазы:  $ZrB_2$ ,  $ZrC$ ,  $ZrO_2$ ,  $Fe_3Zr$ ,  $\square$ -Fe. Присутствие исходного оксида  $ZrO_2$  и карбида  $ZrC$  может свидетельствовать, о том, что при электронно-лучевой обработке в вакууме происходит испарение промежу-

точного оксида  $B_2O_3$ , что приводит к отклонению от стехиометрии. Для того чтобы уменьшить это влияние до минимума, попробовали сформировать слои под защитным слоем аморфного оксида  $B_2O_3$ .

На рис.7. приведено строение слоев  $VB_2$ , сформированных на Ст20 без (рис.7.а) и с (рис.7.б) защитным слоем  $B_2O_3$ .

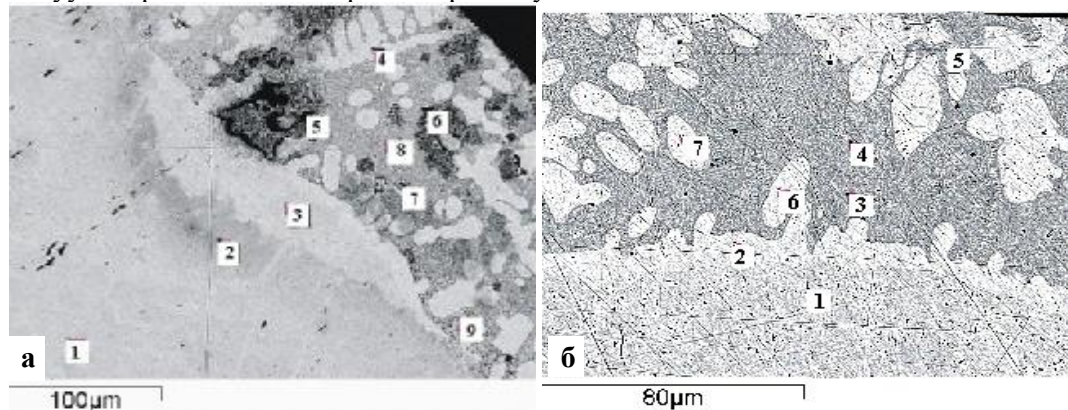


Рис.7. Строение слоев: а-  $VB_2$ ; б-  $VB_2+B_2O_3$

Следует отметить, что применение защитного слоя аморфного оксида  $B_2O_3$  (1:1 по объему реакционная обмазка: обмазка

на основе  $B_2O_3$ ) приводит к формированию более равномерных боридных слоев. Можно выделить светло серые овальные

включения (т. 3 и 4, рис.7.а и т. 2, 6, 7 рис.7.б) и светлую полосу на границе раздела “слой-металл”, которые содержат до 0,9-1,15 вес % V; черные включения (т. 5 и 6, рис.7.а), принадлежащие карбиду (бориду) ванадия с содержанием до 84-88 вес.% V; а также эвтектические дендриты

с 3,01-3,65 вес % V. На рентгенограммах можно наблюдать рефлексы отражений, принадлежащие фазам: ванадированному ферриту  $\square$ -Fe-V, соответствующему  $\square$ -Fe<sub>9</sub>V; VB<sub>2</sub>; VC.

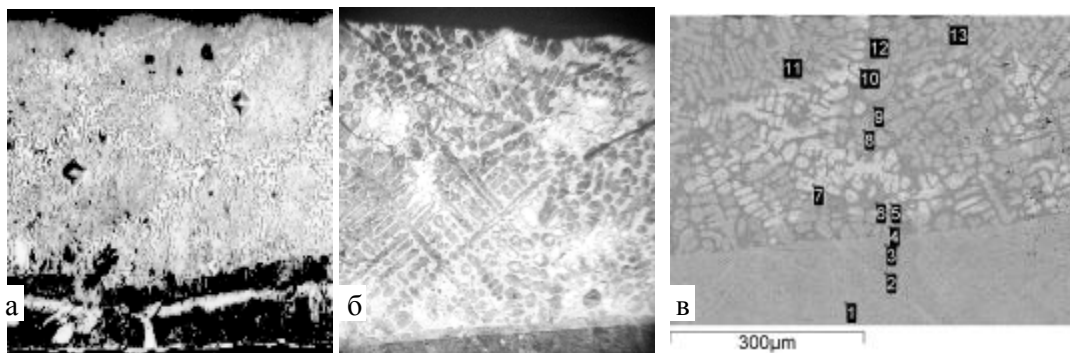


Рис.8. Строение слоев на поверхности C20: а- CrB<sub>2</sub> (□250), б-CrB<sub>2</sub>+V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (□300), в- CrB<sub>2</sub>+V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>

Наиболее интересно строение слоев боридов CrB<sub>2</sub> (рис.8). Слои однородные, без больших областей включений как для случая с или без защиты V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Имеются небольшие овальные серые включения дендритного типа, которые располагаются в определенном порядке и содержание хрома в них не превышает 0,19 вес % (рис.8.в). Кроме того, можно наблюдать эвтектику, а также отдельные черные вкрапления, в которых присутствуют атомы Cr и C (В). По данным РФА, слои содержат фазы: CrB<sub>2</sub>, (Fe,Cr)V,  $\square$ -Fe.

### Список литературы

- [1] Смирнягина Н.Н., Сизов И.Г., Семенов А.П. //Неорган. материалы, 2002, т.138, №1, с.48-54.  
 [2] Смирнягина Н.Н., Сизов И.Г., Семенов А.П., Ванданов А.Г. //МиТОМ, 2002, №1, с.32-36  
 [3] Смирнягина Н.Н., Сизов И.Г., Семенов А.П., Ванданов А.Г. //ФиХОМ, 2001, №2, с.63-67.  
 [4] Самсонов Г.В., Виницкий И.М. Ту-

гоплавкие соединения.М.:Металлургия 1976. 560 с.

[5] Высокотемпературные бориды. Серебрякова Т.И., Неронов В.А., Пешев П.Д.. М. Metallurgy, Челябинское отделение. 1991. 368 с.

[6] Самсонов Г. В., Серебрякова Т. И., Неронов В. Л. Бориды. М., Атомиздат, 1975. 376 с.

[7] Ватолин Н.А., Моисеев Г.К., Трусов Б.Г. Термодинамическое моделирование в высокотемпературных неорганических системах. М.Металлургия, 1994. 352с.

[8] Применение ЭВМ для термодинамических расчетов металлургических процессов. /Синярев Г.Б., Ватолин Н.А., Трусов Б.Г., Моисеев Г.К. М.:Наука, 1982, 264с.

[9] Мощная плавильная технологическая печь с электронно-лучевым нагревом / Григорьев Ю.В., Семенов А.П., Нархинов В.П. и др. //Комплексное использование минерального сырья в Забайкалье. Улан-Удэ, 1992, С.139-148.

