

УДК 669.017.13'72'28'26'-194:544.344(045)

¹О.М. Заславський, канд. хім. наук, доц.
²Т.А. Великанова, мол. наук. співроб.**ФАЗОВІ РІВНОВАГИ В СИСТЕМІ Fe-Mo-C**¹НАУ, кафедра хімії і хімічної технології²Інститут проблем матеріалознавства ім. І.М.Францевича НАН України

Методами рентгенографії і металографії досліджено сплави потрібної системи Fe-Mo-C. Визначено їх фазовий склад і мікроструктура. Утворення π та χ фаз, яке очікувалося на підставі аналізу літературних даних, не спостерігалось. Для пояснення експериментальних даних висунуто припущення щодо особливостей будови діаграми стану системи Fe-Mo-C.

Fe-Mo-C alloys has been investigated using X-Ray and metallography methods. Phase composition and microstructure of this alloys has been determined. π and χ phases formation, as would be expected according to literature data, has not been observed. Assumption, concerning structure peculiarities of the Fe-Mo-C phase diagram, has been set up for the experimental data explanation.

Вступ

Відомості, які можна одержати на підставі аналізу діаграми стану системи Fe-Mo-C є науковим підґрунтям для створення інструментальних сталей нового покоління. Експлуатаційні властивості виробів з цих матеріалів залежать не лише від їх узагальненого хімічного складу.

Велике значення має також структура і склад фаз, що утворюються відповідно до субсолідусної частини діаграми стану.

Найважливішим фактором, що спричиняє утворення тієї чи іншої фази, є режим термічного впливу на зразок.

Аналіз досліджень і публікацій

Хоча на сьогодні вивченню діаграми стану системи Fe-Mo-C присвячено декілька десятків робіт, наприклад [1–4], єдиної точки зору стосовно її будови дослідники не дійшли.

Найбільш суперечливим моментом є утворення в системі так званих π та χ фаз та їх хімічна природа.

У споріднених системах, які утворюються кристалохімічними аналогами компонентів досліджуваної системи, існування π та χ фаз доведено однозначно [5–7].

Авторами праці [8] визначено, що утворення цих фаз призводить до підвищення крихкості виробів, з одного боку, але з іншого – є невід'ємною умовою високоефективного спікання об'єктів, які виробляються за методами порошкової металургії.

Мета роботи – систематичне поглиблене вивчення фазових рівноваг у системі Fe-Mo-C в області співвідношення компонентів, сприятливого для утворення π та χ фаз, визначення найважливіших факторів, що можуть сприяти їх утворенню, та з'ясування хімічної природи цих фаз.

Методика одержання зразків

Найважливішою умовою ефективної взаємодії між компонентами з метою досягнення рівноваги і утворення фаз зі складною впорядкованою структурою є:

- висока дисперсність компонентів;
- гомогенність суміші;
- тривалий час термічного впливу при певній температурі.

Зразки для дослідження отримували з лігатур, які, в свою чергу, являли собою сплави подвійних систем Fe-C, Mo-C, Fe-Mo з певними ваговими частками компонентів.

Плавлення лігатур і зразків проводилося на водоохолоджуваному піддоні дугової печі з невитратним вольфрамовим електродом у титано-гетерованій атмосфері аргону.

Приблизна температура плавлення зразків становила 1400–3800 °C.

Маса відливок коливалася в межах 7–35 г.

Після вимкнення вольфрамового електрода охолодження зразків відбувалося разом з водоохолоджуванним піддоном печі в атмосфері аргону.

Склад зразків і лігатур на всіх етапах одержання контролювали за допомогою кількісного хімічного аналізу.

Зразки і лігатури, з яких їх одержували, перед плавленням ретельно диспергували і перемішували в агатовій ступці.

Дослідження фазового складу зразків проводили в рентгенівській камері зворотної зйомки в $Co_{K\alpha}$ опромінюванні на апараті ДРОН-3.

У металографічному мікроскопі МИМ-8 після приготування шліфів за стандартною методикою досліджували мікроструктуру зразків. Для досліджень використовували центральну частину відливки, що остигала на піддоні дугової печі.

Результати дослідження хімічного і фазового складу зразків

Аналіз рентгеноскопічних даних свідчить про те, що в досліджуваних зразках утворюється лише одна фаза, що не є характерною для подвійних обмежувачих систем.

Це так званий η -карбід, що являє собою кубічну фазу просторової групи $Fd\bar{3}m$ формульного співвідношення Fe_3Mo_3C з періодом кристалічної ґратки $a = 1,1117$ нм у сплаві $Fe_{71}Mo_{24,5}C_{4,5}$ після загартування від 1280 °C.

Наведені в таблиці позначення відповідають таким фазам:

α -Fe – кубічна фаза просторової групи $Im\bar{3}m$ формульного співвідношення $Fe_{1-x}Mo_xC_y$, яка за умов $x = 0, y = 0$ при $T=25$ °C має період кристалічної ґратки $a = 0,28665$ нм;

R – фаза просторової групи $R\bar{3}$ формульного співвідношення Fe_3Mo_3 з параметрами кристалічної ґратки $a = 1,0910$ і $c = 1,9354$ нм у гексагональній установці та $a = 0,9016$ нм і $\alpha = 74,461^\circ$ у ромбоєдричній установці;

σ – тетрагональна фаза просторової групи $P4_2/mnm$ формульного співвідношення $MoFe$ з періодами кристалічної ґратки $a = 0,9226$ та $c = 0,4832$ нм у сплаві $Fe_{48}Mo_{42}C_{10}$ після загартовування від 1390 °C;

Mo_2C – гексагональна фаза просторової групи $R\bar{6}_3/mmc$ з періодами кристалічної ґратки $a = 0,2998$ та $c = 0,4731$ нм у сплаві складу Mo_2C після загартування від 1300 – 1450 °C у рідкий галій;

Mo – кубічна фаза формульного співвідношення $Mo_{1-x}Fe_xC_y$ просторової групи $Im\bar{3}m$, яка за умов $x = 0, y = 0$ при $T = 5$ °C має період кристалічної ґратки $a = 0,31470$ нм.

Як видно з фотографій (див. рисунок), мікроструктура шліфів зразків закономірно змінюється залежно від їх хімічного і фазового складу.

Більшість кристалів має великий розмір і сформовану характерну огранку (див. рисунок *a, з*), що свідчить про достатньо довгий час термічного впливу під час формування зразків.

Мікроструктура зразків однорідна, кристали фаз розташовані у просторі рівномірно без зон ліквідації і текстурування.

Проведені дослідження не виявили утворення в системі Fe-Mo-C π та χ фаз, характерних для систем, що складаються з карбону та кристалохімічних аналогів феруму і молібдену.

Це може свідчити про таке:

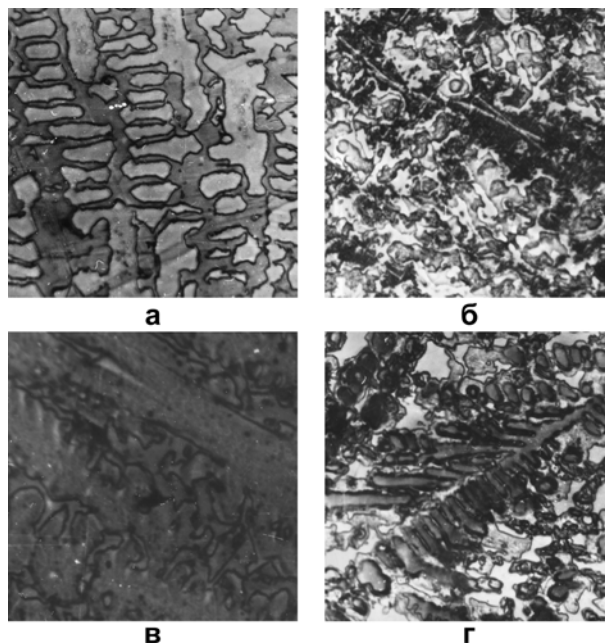
1) утворення π та χ фаз взагалі не притаманне системі Fe-Mo-C;

2) π та χ фази мають складну впорядковану структуру і для її утворення часу термічного впливу, за який формувався зразок, виявилось недостатньо;

3) π та χ фази є метастабільними для умов, за яких одержувалися і досліджувалися зразки, і перетворилися під час температурної еволюції сплавів.

Результати дослідження хімічного і фазового складу зразків системи Fe-Mo-C

Номер зразка	Хімічний склад зразків, вагові частки			Фазовий склад зразків
	Fe	Mo	C	
1	62,3	36,9	0,8	$\eta + R + <\alpha\text{-Fe}>$
2	51,4	47,8	0,8	$\eta + R + \sigma$
3	44,9	54,3	0,8	$\eta + R + \sigma$
4	32,0	67,2	0,8	$\eta + Mo + \sigma$
5	56,5	41,6	1,9	$\eta + <\alpha\text{-Fe}>$
6	45,7	52,4	1,9	η
7	39,2	59,0	1,8	$\eta + R + \sigma$
8	28,4	69,9	1,7	$\eta + \sigma + <Mo_2C>$
9	53,7	43,8	2,5	$\eta + <Mo> + <Mo_2C>$
10	44,1	53,5	2,4	$\eta + <\alpha\text{-Fe}> + <Mo_2C>$
11	37,5	60,2	2,3	η
12	27,5	70,3	2,2	$\eta + <Mo_2C> + <Mo>$



Залежність мікроструктури зразків від їх хімічного складу $\times 500$:

a – зразок №5; *б* – зразок №2; *в* – зразок №6; *г* – зразок №8

Перше припущення мало ймовірно, оскільки в літературі містяться, хоча, на жаль, розрізнені і не систематизовані, відомості про існування в системі Fe-Mo-C π та χ фаз [9; 10].

Крім того, теоретичні розрахунки свідчать про те, що система Fe-Mo-C не є винятком у ряду систем, утворених кристалохімічними аналогами, де існування аналогічних фаз однозначно доведено багатьма дослідниками, наприклад [5–7].

Друге припущення більш імовірно, але треба зазначити, що умови одержання зразків стандартні для всіх фізико-хімічних досліджень, за результатами яких будують діаграми стану. Як вже згадувалося раніше, в інших системах, зразки яких були одержані в такий самий спосіб, π та χ фази були знайдені.

Крім того, треба взяти до уваги, що часу термічного впливу на зразок при його формуванні вистачило для перебігу дифузійних процесів взаємодії між компонентами, наслідком яких стало утворення η фази Fe₃Mo₃C. Ця фаза має не менш упорядковане угруповання атомів в елементарній комірці ніж π та χ фази. Найбільш імовірним, на наш погляд, є третє припущення, але його підтвердження або спростування потребує додаткових досліджень.

Висновки

У результаті проведеного дослідження визначено фазовий склад і мікроструктуру зразків діаграми стану системи Fe-Mo-C в концентраційній області ймовірного утворення π та χ фаз. Утворення цих фаз не виявлено, що може бути пов'язано з специфічними умовами фазових рівноваг у системі Fe-Mo-C порівняно з системами, утвореними карбоном і кристалохімічними аналогами феруму та молібдену.

Література

1. Rivlin V.G. Critical review of constitution of Carbon-Iron-Molybdenum System // Int. Met. Rev. – 1985. – Vol. 30, N3. – P. 109–124.
2. Andersson J.-O. A Thermodynamic evaluation of the Fe-Mo-C System // Calphad. – 1988. – Vol.12, №1. – P. 9–23.
3. Ragavan V. The Fe-Mo-C System // J. Phase Equilibria. – 1994. – Vol.15, №4. – P. 425–427.
4. Даниленко В.М., Рубашевский А.А., Великанова Т.А. Компьютерное моделирование поверхности ликвидус-диаграммы состояния системы Mo-Fe-C // Достижения в области физического материаловедения: Сб. науч. тр. ИПМ НАНУ. – 1995. – С. 110–126.
5. Raynor G.V., Rivlin V.G. Phase equilibria in Iron ternary alloys. Critical evaluation of ternary alloys of Iron and Molybdenum with Cobalt, Chromium, Manganese and Nickel // Int. Metals Rev. – 1984. – Vol. 29, N5. – P. 329–375.
6. Inoue A., Arnberg L., Oguchi M. Preparation of Fe-Cr-Mo-C amorphous powders and microstructure and mechanical properties of their hot-pressed products // Mat. Sci. Eng. – 1987. – Vol.95. – P. 101–114.
7. Era H., Kishitaki K., Otsubo F., Tanaka E. A13-type phase revealed in rapidly solidified high-carbon iron alloy // Met. Trans. – 1992. – Vol. 22A. – P. 251–253.
8. Ульшин В.И., Позняк Л.А., Ульшин С.В. Фазовые и структурные изменения при спекании в прессовках быстрорежущих сталей, полученных из порошков с разными скоростями кристаллизации // Порошковая металлургия. – 1999. – №11/12. – С. 44–52.
9. Inoe A., Iwadachi T., Minemura T., Masumoto T. Nonequilibrium phases in the Fe-X-C (X=Cr, Mo or W) Ternary alloys quenched rapidly from melts // Trans. Jpn. Inst. Met. – 1981. – Vol. 22, N3. – P. 197–209.
10. Khaenko B.V., Golub S.Ya., Velikanova T.A., Kuprin V.V. Formation of phases with Alpha-Mn and Beta-Mn structures in Iron-based alloys // Phys. Met. Metallogr. – 1993. – Vol. 75, N1. – P. 86–91.

Стаття надійшла до редакції 10.11.06.