

УДК 669.017.13'72'28'26'-194:544.344:621.48(045)

<sup>1</sup>О. М. Заславський, канд. хім. наук, доц.<sup>2</sup>Т. А. Великанова, мол. наук. співроб.

## ВПЛИВ ТЕРМІЧНОЇ ОБРОБКИ НА ФАЗОВИЙ СКЛАД І МІКРОСТРУКТУРУ ЗРАЗКІВ СИСТЕМИ Fe–Mo–C

<sup>1</sup>НАУ, кафедра хімії і хімічної технології<sup>2</sup>Інститут проблем матеріалознавства ім. І. М. Францевича НАН України

*Зразки потрійної системи Fe–Mo–C були піддані термічному впливу за методом Пірані-Альтертума. Рентгенографічно та металографічно досліджено вплив термообробки на зміну фазового складу і мікроструктури зразків. Установлено, що термічний вплив не приводить до утворення  $\pi$  та  $\chi$  фаз у субсолідусній частині діаграми стану системи Fe–Mo–C. Висунуто припущення, що утворення цих фаз у системі відбувається за механізмами, відмінними від твердофазних.*

*The Fe–Mo–C ternary alloys have been heat-treated by Pirani-Alterthum method. The heat-treatment influence on the changing of phase composition and microstructure of this alloys has been examined by means X-Ray and metallography methods. It was determined that heat-treatment not results in formation of Mn-like  $\pi$  and  $\chi$  phases in the subsolidus area of the Fe–Mo–C ternary system. Assumption has been put forward that formation of this phases occurs on nonsolid-phase mechanism.*

### Вступ

Вироби з інструментальних і конструкційних сталей, створених на основі композицій Fe–Mo–C, під час експлуатації постійно зазнають знакозмінного термічного впливу. Якщо матеріал виробів не перебуває в стані термодинамічної рівноваги, виникає можливість перебігу рекристалізаційних процесів, що може не лише збільшити розміри кристалітів, а й зумовити твердофазні переходи. Вони, в свою чергу, можуть стати причиною зміни експлуатаційних властивостей матеріалів, а іноді і їх повної деструкції.

Щоб уникнути цього негативного явища, треба під час побудови діаграми стану системи досягти дійсно положення термодинамічної рівноваги. В одержаних рівноважних зразках треба вивчити фазові співвідношення в усіх практично важливих концентраційних інтервалах, з'ясувати структурні особливості утворених фаз і габітус їх кристалітів. Крім того, треба добре розуміти, яким чином впливають режими термообробки і загартування на структурні особливості матеріалів, відхилення їх стану від термодинамічно рівноважного, а також кінетичну стабільність імовірно утворюваних нерівноважних фаз. Для системи Fe–Mo–C це набуває особливого значення, оскільки умови утворення та існування в ній потрійних марганцеподібних  $\pi$  та  $\chi$  фаз, які суттєво впливають на властивості матеріалів, дотепер детально не визначені.

### Аналіз досліджень і публікацій

Хоча через свою особливу практичну значущість система Fe–Mo–C уже протягом кількох десятиріч привертає пильну увагу численних дослідників, наприклад [1–4] та список посилань до них, її діаграму стану й досі остаточно не по-

будовано. Це пояснюється надзвичайно складними умовами фазових рівноваг, великою кількістю карбідних фаз, що утворюються, які часто густо ізоструктурні між собою, і наявністю близько двох десятків твердофазних перетворень. Найбільш суперечливою є інформація про існування в системі так званих  $\pi$  та  $\chi$  фаз, наявність яких безперечно встановлена в системах, утворених кристалохімічними аналогами феруму, молібдену і карбону [5–7]. Найімовірніше це пов'язано з аномальними температурними межами існування  $\pi$  та  $\chi$  фаз на діаграмі стану системи Fe–Mo–C і специфічністю механізмів їх утворення.

### Мета роботи

Метою цієї роботи було встановлення впливу термообробки на зміну фазового складу і мікроструктури зразків системи Fe–Mo–C, визначення можливості утворення  $\pi$  та  $\chi$  фаз у концентраційних межах їх імовірного існування внаслідок термічного впливу на зразки, з'ясування ступеня відхилення стану зразків від термодинамічно рівноважного, спричиненого різними способами їх отримання.

### Методика одержання зразків та способи їх дослідження

Відпалювання зразків проводили за методикою, запропонованою Пірані та Альтертумом [8]. У досліджуваному зразку, одержаному із середини відливки, що утворилася при вільному охолодженні розплаву лігатур на водоохолоджуваному піддоні дугової печі в титаногетерованій атмосфері аргону, висвердлювали отвір завдовжки 4 мм і діаметром 1 мм. Зразки розташовували між двома водоохолоджуваними мідними

електродами з вольфрамовими наконечниками в індукційній печі в атмосфері аргону. За утворенням розплаву на дні отвору в зразку безпосередньо спостерігали за допомогою пірометра ЕОП-66. Умови спостерігання наближались до фіксації опромінювання абсолютно чорного тіла [9], а концентрація потужності індукційної печі відбувалася на дні отвору, незначно підвищуючи температуру всього зразка. Температуру початку плавлення матеріалу зразка встановлювали за допомогою термопари за наявності характерної темної точки на дні отвору (оскільки випромінювання розплавленого металу набагато менше, аніж твердого). Потім, термоцикуючи в межах субсолідусної температури (на 20–30 °С нижчої від температури початку плавлення), відпалювали зразки протягом двох годин. Уважалося, що цього часу достатньо для приведення зразка невеликої маси в стан термодинамічної рівноваги. З відключенням індукційного нагріву відбувалося вільне охолодження матеріалу в зоні отвору зразка за умов тепловідведення в матеріал зразка в цілому і у водоохолоджувані мідно-вольфрамові електроди. Досліджували матеріал зразків із зони отвору. Склад зразків визначали за допомогою кількісного хімічного аналізу. Дослідження фазового складу зразків проводили в рентгенівській камері зворотної зйомки в  $Co_{Ka}$ , опромінювані на апараті ДРОН-3. За допомогою металографічного мікроскопа МИМ-8 після приготування шліфів за стандартною методикою досліджували мікроструктуру зразків.

### Результати дослідження

Визначені за допомогою методу Пірані-Альтертума температури початку плавлення зразків різних хімічних складів наведено в табл. 1.

Можна вважати, що ці значення відповідають температурам солідусу діаграми стану системи Fe–Mo–C і, як це видно з експериментальних даних, суттєво залежать від співвідношення компонентів у зразках.

Результати вивчення зміни фазового складу відпалених зразків порівняно з невідпаленими наведено в табл. 2.

Наведені в цій таблиці позначення відповідають таким фазам:  $\eta$ -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 Fe71Mo24,5C4,5 після загартування від 1280 °С;  $\alpha$ -Fe – кубічна фаза просторової групи  $Im\bar{3}m$  формульного співвідношення  $Fe_{1-x-y}Mo_xC_y$ , яка за умов  $x = 0, y = 0$ , за температури  $T = 25$  °С має період кристалічної ґратки  $a = 0,28665$  нм;  $R$  – фаза просторової гру-

пи  $R$ -3 формульного співвідношення  $Fe_5Mo_3$  з параметрами кристалічної ґратки  $a = 1,0910$  і  $c = 1,9354$  нм у гексагональній установці та  $a = 0,9016$  нм і  $\alpha = 4,461^\circ$  у ромбоєдричній установці;  $\sigma$  – тетрагональна фаза просторової групи  $P4_2/mnm$  формульного співвідношення  $MoFe$  з періодами кристалічної ґратки  $a = 0,9226$  та  $c = 0,4832$  нм у сплаві Fe48Mo42C10 після загартовування від 1390 °С;  $Mo_2C$  – гексагональна фаза просторової групи  $P6_3/mmc$  з періодами кристалічної ґратки  $a = 0,2998$  та  $c = 0,4731$  нм у сплаві складу  $Mo_2C$  після загартування від 1300–1450 °С у рідкій галій;  $Mo$  – кубічна фаза формульного співвідношення  $Mo_{1-x-y}Fe_xC_y$  просторової групи  $Im\bar{3}m$ , яка за умов  $x = 0, y = 0$  при  $T = 25$  °С має період кристалічної ґратки  $a = 0,31470$  нм. Видно, що в більшості випадків змін у фазовому складі не відбувається. Виняток становлять лише зразки номерів 5 та 10, де термічний вплив чинять фазові перетворення.

Таблиця 1

Температури початку плавлення зразків системи Fe–Mo–C залежно від їх хімічного складу

Номер зразка	Хімічний склад зразків, масові частки			Температура солідусу, °С
	Fe	Mo	C	
1	62,3	36,9	0,8	1280
2	51,4	47,8	0,8	1345
3	44,9	54,3	0,8	1375
4	32,0	67,2	0,8	1425
5	56,5	41,6	1,9	1160
6	45,7	52,4	1,9	1285
7	39,2	59,0	1,8	1390
8	28,4	69,9	1,7	1410
9	53,7	43,8	2,5	1170
10	44,1	53,5	2,4	1280
11	37,5	60,2	2,3	1390
12	27,5	70,3	2,2	1410

Фотографії мікроструктури шліфів деяких досліджених зразків показано на рис. 1. На цих фотографіях можна спостерігати, що основним результатом термічного впливу на зразки є суттєве збільшення розмірів кристалітів утворених

фаз, при цьому габітус кристалітів лишається майже незмінним. Це дає підстави вважати, що зразки системи перебувають у стані термодинамічної рівноваги, а їх фазовий склад і мікроструктура відповідають рівноважним за температур солідусу діаграми стану системи Fe–Mo–C. За цих умов існування в системі Fe–Mo–C  $\pi$  та  $\chi$  фаз не встановлено.

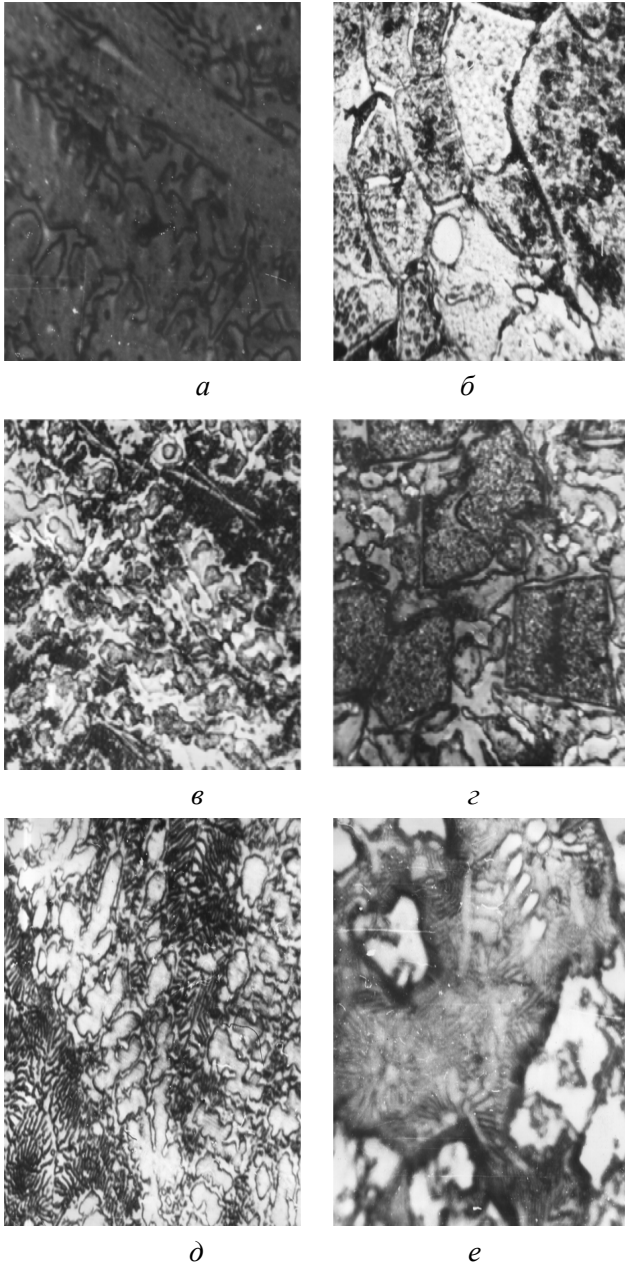


Рис. 1. Вплив термічної обробки на мікроструктуру зразків  $\times 500$ : *a, б* – зразок 6 до та після відпалювання відповідно; *в, г* – зразок 2 до та після відпалювання відповідно; *д, е* – зразок 9 до та після відпалювання відповідно

### Фазовий склад литих та відпалених за субсолідусних температур зразків системи Fe–Mo–C

Номер зразка	Фазовий склад литих зразків	Фазовий склад відпалених зразків
1	$\eta + R + \langle \alpha\text{-Fe} \rangle$	$\eta + R + \langle \alpha\text{-Fe} \rangle$
2	$\eta + R + \sigma$	$\eta + R + \sigma$
3	$\eta + R + \sigma$	$\eta + R + \sigma$
4	$\eta + \text{Mo} + \sigma$	$\eta + \text{Mo} + \sigma$
5	$\eta + \langle \alpha\text{-Fe} \rangle$	$\eta + \langle \alpha\text{-Fe} \rangle + \langle \text{Mo}_2\text{C} \rangle$
6	$\eta$	$\eta$
7	$\eta + R + \sigma$	$\eta + R + \sigma$
8	$\eta + \sigma + \langle \text{Mo}_2\text{C} \rangle$	$\eta + \sigma + \langle \text{Mo}_2\text{C} \rangle$
9	$\eta + \langle \text{Mo} \rangle + \langle \text{Mo}_2\text{C} \rangle$	$\eta + \langle \text{Mo} \rangle + \langle \text{Mo}_2\text{C} \rangle$
10	$\eta + \langle \alpha\text{-Fe} \rangle + \langle \text{Mo}_2\text{C} \rangle$	$\eta + \langle \text{Mo}_2\text{C} \rangle$
11	$\eta$	$\eta$
12	$\eta + \langle \text{Mo}_2\text{C} \rangle + \langle \text{Mo} \rangle$	$\eta + \langle \text{Mo}_2\text{C} \rangle + \langle \text{Mo} \rangle$

### Обговорення результатів дослідження

Під впливом термічної обробки в зразках системи Fe–Mo–C відбувається цілком закономірне зростання розміру кристалітів, а оскільки зменшення ступеня дисперсності зразків не супроводжується фазовими перетвореннями, габітус кристалітів лишається незмінним. У випадку зразків 5 та 10, де спостерігаються фазові переходи, з'являються характерні для цих фаз кристалічні утворення. Термообробка сприяє просуванню стану зразків до термодинамічно рівноважного.

За достатньо тривалого термічного впливу, часу якого у випадку зразків 5 та 10 виявляється цілком достатньо для проходження твердофазних переходів, утворення  $\pi$  та  $\chi$  фаз не спостерігається. Це дає підстави вважати, що їх формування не відбувається за механізмами твердофазних перетворень, характерних для субсолідусної частини діаграми стану системи Fe–Mo–C.

### Висновки

Установлено, що термічна обробка за субсолідусних температур майже не впливає на зміну фазового складу зразків системи Fe–Mo–C. Єдиним наслідком термічного впливу є збільшення розмірів кристалітів без зміни їх габітусу. Перехід зразків системи в термодинамічно рівноважний стан, характерний для поверхні солідусу діаграми стану системи Fe–Mo–C, не приводить

до утворення марганцеподібних  $\pi$  та  $\chi$  фаз. Це дає змогу висунути припущення про те, що в субсолідусній частині діаграми стану системи Fe–Mo–C  $\pi$  та  $\chi$  фаз та утворюються за більш складними, ніж твердофазні перетворення, механізмами.

### Література

1. *Rivlin V. G.* Critical Review of Constitution of Carbon-Iron-Molybdenum System // *Int. Met. Rev.*, – 1985. – V.30, N3. – P. 109–124.
2. *Andersson J.-O.* A Thermodynamic Evaluation of the Fe–Mo–C System // *Calphad.* – 1988. – V.12, №1. – P. 9–23.
3. *Ragavan V.* The Fe–Mo–C System // *J. Phase Equilibria.* – 1994. – V.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.* – К.: 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. – V.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. Ing.* – 1987. – V.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. – V.22A. – P. 251–253.
8. *Pirani M., Alterthum H.* Uber eine Methode fur Schmelzpunktbestimmung an Hochschmelzenden Metallen // *Z. Elektrochem.*–1923.–V.29.–N1/2.–S. 5–8.
9. *Листовничий В. Е.* Расчет излучательной способности цилиндрических полостей // *Инж.-физ. журн.* – 1964. – Т.7. – №11. – С. 32–35.

Стаття надійшла до редакції 27.10.06.