

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

О.М. Заславський, д-р хім. наук, проф.
Т.А. Великанова, мол. наук. співроб.**КРИСТАЛОХІМІЧНІ ПЕРЕДУМОВИ УТВОРЕННЯ π -ФАЗИ ТА χ -ФАЗИ
В СИСТЕМІ Fe–Mo–C**

*Визначено, що за кристалохімічними критеріями в системі Fe–Mo–C можливе утворення марганцепо-
дібних π -фаз та χ -фаз. Ці фази мають споріднену кубічну структуру і являють собою тверді розчини
втілення з різним вмістом карбону. Формування цих фаз слід очікувати за високих температур. За нор-
мальних умов у системі Fe–Mo–C їх можна одержати методом швидкісного охолодження розплаву.*

*This phases have related cubic structures and represent itself the interstitial solid solutions with different
carbon content. The formation of this phases most likely must be expected on high temperatures. On normal
conditions this phases can be obtained by high speed cooling from the melt.*

Вступ

Дослідження фазових рівноваг у багатокомпо-
нентних металевих системах на основі феруму
має неабияке наукове та практичне значення.
Хоча системи такого типу детально досліджу-
ються вже протягом більш ніж ста років, інтерес
до них не тільки не згасає, а й дедалі посилюється.
Це пов'язано з можливістю створення на їх осно-
ві нових конструкційних сталей та композицій-
них матеріалів з унікальними властивостями.

Застосування сучасних технологій впливу на ма-
теріали, таких, як надшвидке загартування, газо-
транспортні реакції, формування наноструктур
тощо [1], відкривають необмежені можливості
впливу на властивості здавалось би вже давно
досліджених об'єктів.

З іншого боку, застосування сучасних методів
структурних досліджень, таких, як рентгеногра-
фія високої роздільної здатності, дифракційна
електронна мікроскопія, рентгеноспектральний
мікроаналіз, комп'ютерне моделювання струк-
тур, дозволило значно поглибити й уточнити ві-
домості про кінетичні особливості фазових пере-
творень у високолегованих сталях. Знання про
будову діаграм стану, в свою чергу, є теоретич-
ною базою вибору технологічного впливу на ре-
човину для створення матеріалів з потрібними
експлуатаційними властивостями.

Аналіз досліджень і публікацій

На діаграмі стану системи Fe–Mo–C натеper
незаперечно знайдено подвійні карбіди, прита-
манні бінарним обмежуючим системам, та пот-
рійний η -карбід, що являє собою кубічну фазу
просторової групи Fd3m формульного співвід-
ношення Fe₃Mo₃C [2–5]. Подвійні карбіди зі
структурами α -Mn та β -Mn, які зазвичай носять
назву χ -фаза та π -фаза відповідно, в системі
однозначно не встановлено.

У споріднених системах, які утворюються кри-
сталохімічними аналогами компонентів дослід-
жуваної системи, а також у тетрарній системі
Fe–Mo–Cr–C існування π -фази та χ -фази доведе-
но беззаперечно [6–8].

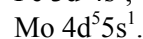
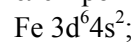
Мета роботи полягає в застосуванні загальних
кристалохімічних закономірностей, що поясню-
ють утворення π -фази та χ -фази, для оцінки мож-
ливостей їх існування в системі Fe–Mo–C, виз-
наченні чинників, які сприяють утворенню і ста-
білізації структур α -Mn та β -Mn, з'ясуванні ме-
ханізму їх дії, висуненні припущень щодо фізи-
ко-хімічної природи зазначених фаз.

**Створення кристалохімічних моделей
 π -фази та χ -фази**

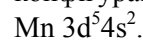
При створенні кристалохімічних моделей π -фази
та χ -фази впливом атомів карбону нехтують,
вважаючи, що кристалічна ґратка утворюється
лише атомами металу, а атоми карбону займають
певні положення в її порожнинах.

При визначенні середнього групового числа ви-
сувається припущення, що під час утворення ін-
терметалідної сполуки двома (або більшою кіль-
кістю) типами атомів металів їх валентні елект-
рони переходять у колективну власність нової
кристалічної ґратки у співвідношеннях, пропор-
ційних атомним часткам елементів у формулі
сполуки.

Валентні орбіталі феруму і молібдену мають такі
електронні конфігурації:



Усереднена кількість валентних електронів у ін-
терметалідній сполуці типу Fe_xMo_y – від 6 до 8,
прямує до значення 7, що добігає електронної
конфігурації марганцю:



Отже, кристалічні структури ферум-молібденових інтерметалідів і ферум-молібденових карбідів можуть бути ізоморфними кристалічним структурам поліморфних модифікацій марганцю. Відомо, що марганець залежно від температури утворює різні кристалічні структури, в яких атоми марганцю різного сорту мають різну координативність і, виходячи з цього, різні розміри атомних радіусів.

Співвідношення між цими розмірами дорівнює приблизно 1,1.

Співвідношення між розмірами атомів молібдену і феруму становить $1,400/1,274 = 1,1$ відповідно [9]. Це означає, що атоми Fe і Mo мають такі геометричні співвідношення, що можуть утворювати просторові конструкції, аналогічні атомним угрупованням марганцю.

З узагальнювального аналізу численних теоретичних і експериментальних даних за структурами і механізмами утворення карбідних фаз у системах кристалохімічних аналогів, який проведений авторами праці [10], можна зробити такі модельні структурні припущення.

χ -фаза кристалізується в структурі низькотемпературної поліморфної модифікації α -Mn. Просторова група $I43m$, T^3_d . Кубічна елементарна комірка має параметр $a = 0,8912$ нм. Просторова група дозволяє 58 атомам розміститися по таких позиціях:

2(a);

8(c);

24(g);

24(g).

В індивідуальному марганці з підвищенням температури збільшується амплітуда теплових коливань атомів. Це дає змогу описати положення атомів більш симетричною просторовою групою $R4_132$, O^7_h .

Кубічна елементарна комірка високотемпературної β -модифікації Mn має менший параметр $a = 0,6315$ нм.

Просторова група включає 20 фіксованих позицій для атомів, які можуть займати положення:

4(a);

8(c);

12(d).

Подвійний карбід такої структури отримав назву « π -фаза».

Висувається припущення, що за аналогією з індивідуальним марганцем [11] позиції в цій структурі заповнюються в такий спосіб: 8 еквівалентних атомів Fe, які мають менший радіус, займають положення 8(c) з координаційним числом 12, а 12 еквівалентних атомів Mo більшого радіуса – положення 12(d) з координаційним числом 14.

Атоми карбону у кількості до чотирьох знаходяться в октаедричних порожнинах, які описуються позиціями 4(a). Хімічна формула такого карбиду, що відображає співвідношення між атомами різних елементів, буде $Fe_8Mo_{12}C_4$ або Fe_2Mo_3C .

Розташування атомів у структурі χ -фази нижчої симетрії більш суперечливе.

На відміну від загальноприйнятої концепції, яка чомусь не враховує генезисного зв'язку між цими структурами не тільки в карбідних фазах, а і в індивідуальному марганці, ми припускаємо, що атоми феруму не змінюють своїх кристалографічних позицій. Отже, 8 атомів Fe лишаються в положеннях 8(c). Процентне співвідношення вуглецю в сполуці порівняно з π -фазою зменшується, оскільки атоми карбону займають лише дві дозволені тетраедричні порожнини в положеннях 2(a). Якщо взяти до уваги, що співвідношення ґраткоутворюючих металевих атомів в індивідуальному інтерметаліді не повинно змінюватися, то 12 атомів молібдену статистично займають положення 24(g)1 і 24(g)2, що і спричиняє зниження симетрії з октаедричної в π -фазі до тетраедричної в χ -фазі.

Можна вважати, що збільшення концентрації вуглецю у випадку подвійних карбідів призводить до дії, аналогічної підвищенню температури у разі поліморфних перетворень індивідуального марганцю.

З підвищенням концентрації вуглецю за рахунок сил електростатичного відштовхування відбуваються викривлення валентних кутів між ґраткоутворюючими атомами металів. Атоми зміщуються зі своїх кристалографічних положень тим сильніше, чим більший вміст карбону в елементарній комірці. Зрештою, симетрія елементарної комірки підвищується в меншому просторовому угрупованні атомів.

Схематично вказане можна відобразити у такий спосіб:

α -Mn \rightarrow T \rightarrow β -Mn;

χ -фаза \rightarrow вміст C \rightarrow π -фаза.

χ -фаза та π -фаза є твердими розчинами втілення карбону в інтерметалідній сполуці типу Fe_xMo_y , яка внаслідок кристалографічних напружень за невисоких температур в індивідуальній формі нестабільна.

З охолодженням розплаву трикомпонентної системи Fe–Mo–C спочатку має кристалізуватися більш пересичена карбоном π -фаза (якщо вона плавиться конгруентно), а з подальшим охолодженням втрачати «надлишок» карбону і переходити у χ -фазу. Якщо ж перетворення в системі відбуваються за перитектичною реакцією, то

первинно викристалізована π -фаза взаємодіє з розплавом, збідненим карбоном, з утворенням χ -фази.

Цікавим є і такий взаємозв'язок між структурами цих споріднених фаз. Якщо об'єм елементарної комірки π -фази збільшити у вісім разів, кількість атомів у ній за рахунок загальних граней збільшиться приблизно втричі, а період – вдвічі. Значення параметра збільшеної комірки буде дорівнювати

$$a = 2 \times 0,6315 = 1,263 \text{ нм.}$$

Якщо розділити це значення на величину параметра кристалічної ґратки χ -фази, то отримуємо $1,263 : 0,8912 = 2^{1/2}$.

Ці фази можна вважати «вкладеними» надструктурами, орієнтованими одна відносно одної під кутом 45° .

Висновки

1. У системі Fe–Mo може існувати інтерметалід Fe_xMo_y , який утворює з карбоном тверді розчини втілення. Існування такого інтерметаліду більш імовірно за високих температур.
2. χ -фаза та π -фаза є твердими розчинами втілення карбону різної концентрації у цьому інтерметаліді.
3. Збільшення вмісту карбону через вплив його кристалічного поля призводить до викривлення первинної кристалічної ґратки Fe_xMo_y інтерметаліду і утворення χ -фази та π -фази різної кубічної симетрії та ступеня упорядкованості.
4. У системі Fe–Mo–C, щоб досягти потрібної для утворення χ -фази та π -фази концентрації карбону, намовірніше необхідно загартувати пересичені тверді розчини. Тобто карбіди зі структурами $\alpha\text{-Mn}$ та $\beta\text{-Mn}$ існують на діаграмі стану системи за високих температур і за нормальних умов їх можна стабілізувати тільки швидкісним загартуванням. Температурний перехід між цими фазами залежить від можливості кристалічної ґратки Fe_xMo_y інтерметаліду «втримати» певну кількість карбону.

5. Для коригування отриманих результатів бажано було б провести квантово-механічні розрахунки структури Fe_xMo_y інтерметаліду.

Література

1. *Третьяков Ю.Д.* Развитие неорганической химии как фундаментальной основы создания новых поколений функциональных материалов // *Успехи химии.* – 2004. – Т.73, №9. – С.899–916.
2. *Rivlin V.G.* Critical Review of Constitution of Carbon-Iron-Molybdenum System // *Int. Met. Rev.* – 1985. – Vol. 30, №3. – P.109–124.
3. *Andersson J.-O.* A Thermodynamic Evaluation of the Fe–Mo–C System // *Calphad.* – 1988. – Vol. 12, №1. – P. 9–23.
4. *Ragavan V.* The Fe–Mo–C System // *J. Phase Equilibria.* – 1994. – Vol. 15, №4. – P. 425–427.
5. *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.
6. *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, №5. – P. 329–375.
7. *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.
8. *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.
9. *Teatum E., Gshneidner K., Waber J.* La-2345, U.S.Department of Commerce, Washington, D.C., 1960.
10. *Еременко В.Н., Великанова Т.Я., Харькова А.М., Великанова Т.А.* Фазы внедрения на основе металлов в тройных системах переходных металлов с углеродом // *УХЖ.* – 1990. – Т.56, №4. – С. 356–363.
11. *Крипякевич П.И.* Структурные типы интерметаллических соединений.–М.: Наука, 1977.–288 с.

Стаття надійшла до редакції 16.02.07.