

Академик Н. В. АГЕЕВ, Д. В. ИГНАТОВ, М. М. КАНТОР, А. М. НАЛЕТОВ

## О ПРОИСХОЖДЕНИИ КАРБИДНЫХ ВКЛЮЧЕНИЙ В МОЛИБДЕНЕ И ЕГО СПЛАВАХ С УГЛЕРОДОМ

Литой молибден при современных методах его производства представляет собой двухфазную систему, состоящую из твердого раствора углерода в молибдене и распределенных в нем разной степени дисперсности включений карбида молибдена  $\text{Mo}_2\text{C}$  (1, 2). Присутствие включений  $\text{Mo}_2\text{C}$  в молибдене вполне объяснимо: содержание углерода в молибдене даже высшей чистоты, достижимой в настоящее время, по-видимому, по меньшей мере на порядок превышает растворимость его в молибдене при комнатной температуре (3). С повышением температуры растворимость углерода в молибдене увеличивается, достигая при температуре эвтектики  $\text{Mo} - \text{Mo}_2\text{C}$  ( $2200^\circ\text{C}$ ) максимального значения, которое составляет 0,02 вес. % (4). В этой связи естественно предположить, что с понижением температуры вследствие уменьшения растворимости углерода в молибдене происходит распад твердого раствора с выделением избыточного углерода в виде  $\text{Mo}_2\text{C}$ . С другой стороны, при современных методах производства слитков молибдена и его сплавов их кристаллизация протекает в весьма неравновесных условиях и носит отчетливо выраженный дендритный характер (5). При кристаллизации в таких условиях можно ожидать появления эвтектики, состоящей из твердого раствора углерода в молибдене и карбида молибдена  $\text{Mo}_2\text{C}$ , уже при минимальных содержаниях углерода, которые даже ниже предельной растворимости углерода в молибдене при эвтектической температуре, как это имеет место в ряде других систем (6, 7). Из сказанного следует, что в молибдене включения  $\text{Mo}_2\text{C}$  могут быть как первичные (эвтектического происхождения), так и вторичные (образовавшиеся при распаде твердого раствора).

В настоящей работе методом дифракционной электронной микроскопии изучали природу карбидных включений, их форму и особенности расположения, а также характер распределения дислокаций в сплавах  $\text{Mo} - \text{C}$  в зависимости от условий затвердевания и содержания углерода в сплаве.

Объектами исследования были слитки сплавов  $\text{Mo} - \text{C}$ , затвердевание которых происходило в различных условиях: 1) слитки 1-й серии весом  $\sim 50$  г выплавлялись в дуговой печи на водоохлаждаемом медном поду, причем скорости затвердевания этих слитков были очень высокими; 2) слитки 2-й серии весом  $\sim 3$  кг были получены в электроннолучевой печи методом капельной плавки в водоохлаждаемом медном кристаллизаторе с периодическим вытягиванием затвердевшего слитка через дно кристаллизатора\*; затвердевание этих слитков происходило со значительно меньшими скоростями. Были изучены также слитки сплавов  $\text{Mo} - \text{C}$  как с содержанием углерода ниже значения предельной растворимости его в молибдене при эвтектической температуре (0,014—0,018 вес. %), так и с содержанием, превышающим это значение (0,05—0,07 вес. %).

Из описанных слитков вырезались пластины толщиной  $\sim 0,5$  мм. С обеих сторон этих пластин электролитической полировкой снимались слои толщиной 0,10—0,15 мм. После этого штампом вырубались диски диаметром 3 мм. Окончательное утонение производилось методом струйной электролитической полировки в электролите, состоящем из 95 мл  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и 5 мл метилового спирта. Образцы просматривались в электронном микроскопе при ускоряющем напряжении 200 кВ.

При этом в образцах всех слитков были обнаружены включения раз-

\* За предоставление слитков электроннолучевой плавки авторы выражают благодарность М. С. Макунину.

личного вида. От некоторых из них были получены электронограммы, согласно которым они являются включениями гексагонального карбида молибдена  $\text{Mo}_2\text{C}$ , что подтверждается также исследованием, проведенным на экстракционных репликах. На рис. 1а приведены наблюдавшиеся в слитке 1-й серии сплава  $\text{Mo}-\text{C}$  с содержанием 0,015 вес. % углерода длинные и тонкие выделения внутри зерна, которые строго определенным образом ориентированы относительно матрицы, это указывает на то, что они образовались при распаде твердого раствора. Внимательное изучение большого числа таких вторичных выделений показало, что по форме они являются тонкими пластинами (рис. 1б). Описанные выделения являются источниками дислокаций, которые, однако, часто закреплены и малоподвижны. Тонкие ориентированные пластины наблюдаются также и в непосредственной близости границ зерен. Следует отметить, что все дислокации, наблюдавшиеся в недеформированных кристаллах этого слитка, изломаны и содержат большое число перегибов, что говорит о сильном взаимодействии их с растворенными атомами (8). Иногда наблюдались еще более мелкие частицы, также, по-видимому, являющиеся выделениями  $\text{Mo}_2\text{C}$ , образование которых связано с дислокациями. Однако никаких выделений первичного происхождения в этих слитках не было обнаружено.

Изучение слитка 1-й серии сплава  $\text{Mo}-\text{C}$ , содержащего 0,05 вес. % углерода, показало, что в этом случае между отдельными зернами твердого раствора располагаются целые колонии ярко выраженного эвтектического происхождения. На рис. 2а показана такая колония пластинчатой межзеренной эвтектики, состоящая из двух эвтектических зерен: пластины, составляющие одно зерно, ориентированы параллельно друг другу, однако хорошо видно, что пластины, относящиеся к различным зернам, ориентированы по-разному. Внутри кристаллов твердого раствора наблюдаются отдельные, связанные с дислокациями выделения, которые имеют округлую форму, отличаясь этим от описанных пластинчатых выделений. Очень характерным для этого слитка являются выделения на дислокациях (рис. 2б). Однако, в отличие от предыдущего случая, дислокации в кристаллах этого слитка весьма прямые. Обращает на себя внимание отсутствие пластинчатых выделений, ориентированных относительно кристаллов маточной фазы, подобных тем, которые наблюдались в слитке сплава, содержащего 0,015 вес. % углерода.

При исследовании слитков 2-й серии во всех изученных сплавах были обнаружены крупные включения в форме неправильных шестиугольных призм (рис. 3а). Характерная для этих включений полосчатость, большие поверхности сочленения их с матрицей, а также тот факт, что при наклоне образца относительно первичного пучка контраст на этих выделениях резко меняется, указывает на значительную толщину таких выделений. Вокруг них видны дислокации, которые, по-видимому, являются результатом различного сжатия выделения и матрицы при охлаждении слитка.

Большие размеры и особенно значительная толщина этих включений наводят на мысль об их первичном происхождении. При этом отсутствие внешнего сходства с эвтектикой не должно вызывать удивления: известно, что при малых степенях переохлаждения даже сплавы эвтектического состава затвердевают с самостоятельным образованием крупных кристаллов отдельных фаз, составляющих эвтектику (9). В изучаемых сплавах к моменту затвердевания эвтектики в расплаве уже присутствуют кристаллы твердого раствора углерода в молибдене; в таких условиях кристалл твердого раствора, входящий в состав эвтектики, является непрерывным продолжением первичного кристалла того же твердого раствора, образуя с ним один монокристалл, как это наблюдалось при кристаллизации некоторых других сплавов (10). В этом случае наличие в сплаве  $\text{Mo}-\text{C}$  эвтектики сказывается только в присутствии в нем отдельных крупных включений  $\text{Mo}_2\text{C}$ .

Именно такие включения и наблюдались нами во всех изученных спла-

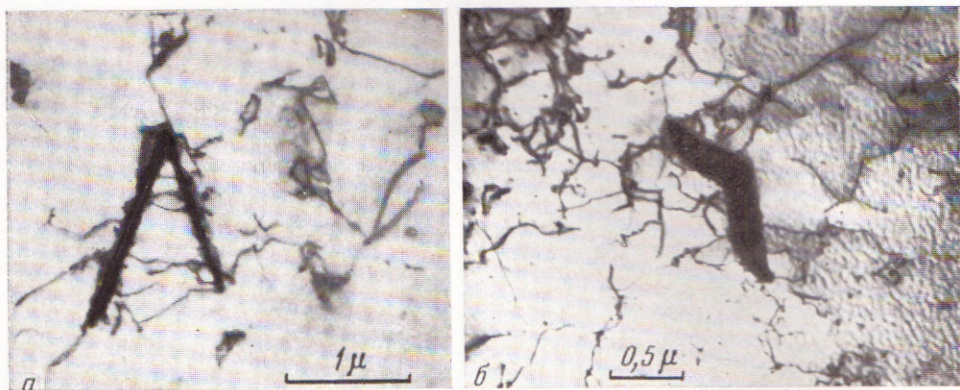


Рис. 1. Вторичные выделения  $\text{Mo}_2\text{C}$  в сплаве 1-й серии  $\text{Mo} + 0,15 \text{ вес.} \% \text{ C}$

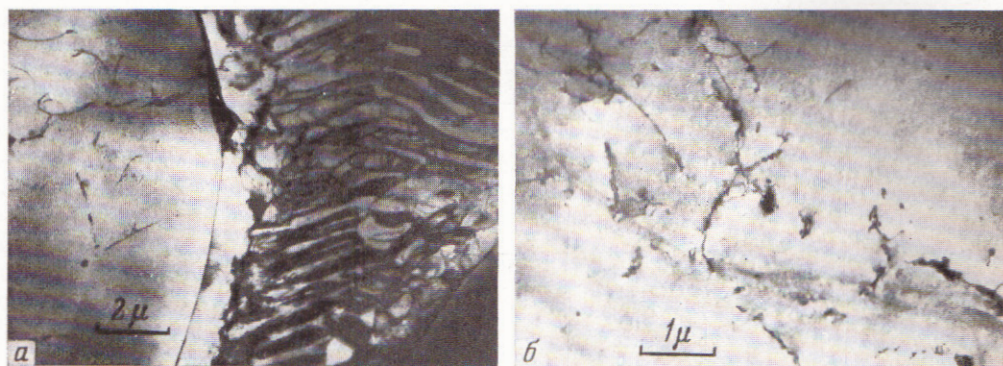


Рис. 2. Межзеренная эвтектика (а) и выделения на дислокациях (б) в сплаве 2-й серии  $\text{Mo} + 0,06 \text{ вес.} \% \text{ C}$

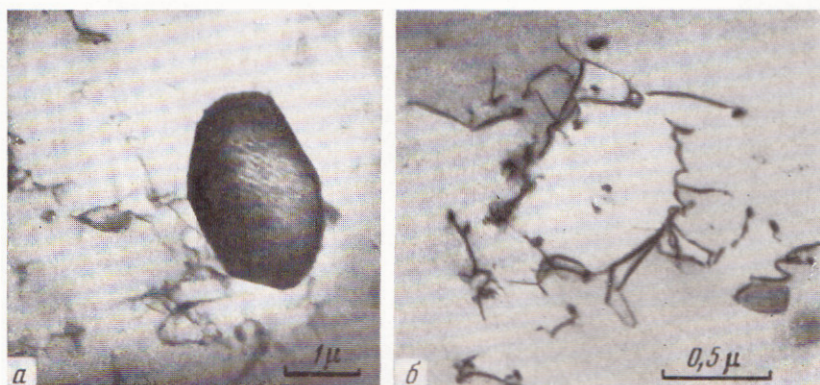


Рис. 3. Первичное включение  $\text{Mo}_2\text{C}$  (а) и дислокации в сплаве 2-й серии  $\text{Mo} + 0,015 \text{ вес.} \% \text{ C}$  (б)

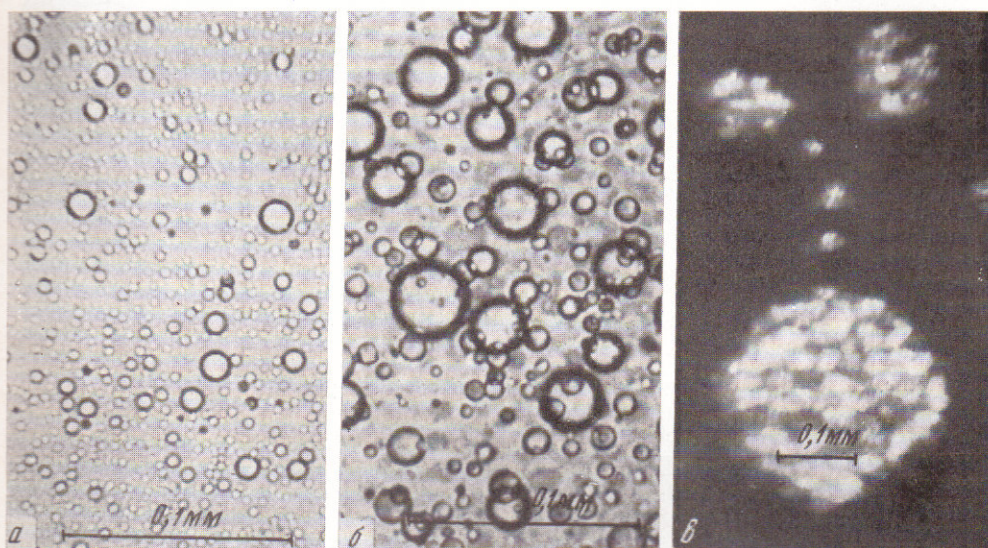


Рис. 2. Капли новых дисперсных фаз, выделившиеся из метастабильных растворов ПЭУ: а — 3% ПЭУ С в 90% ДМФА + 10%  $H_2O$  («коацерватные капли»), б — 50% ПЭУ П в 90% ДМФА + 10%  $H_2O$  («вакуоли»), в — коацерватные капли в поляризованном свете

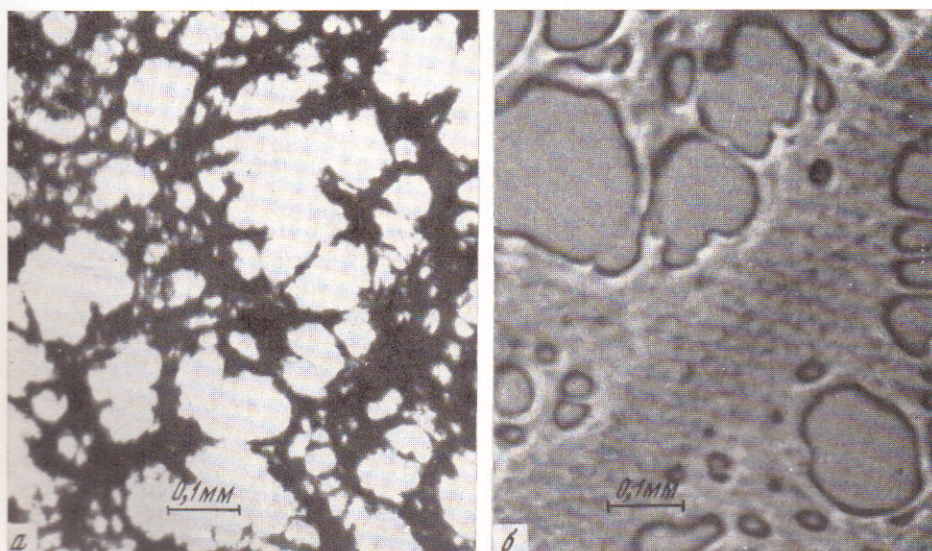


Рис. 3. Конденсационные структуры ПЭУ С: а — сетчатая конденсационная структура первого рода, полученная из тонкого слоя 7% раствора ПЭУ при контакте с парами воды; б — ячеистая конденсационная структура второго рода, полученная охлаждением 20% раствора ПЭУ в 90% ДМФА

вах слитков 2-й серии. При этом с повышением содержания углерода в сплаве увеличивалось количество таких включений. При определенном содержании углерода в сплаве включения этого типа наблюдались на границах зерен. Иногда были обнаружены тонкие пластинчатые выделения, которые могут рассматриваться как вторичные, однако число их невелико. Наблюдались также выделения на дислокациях. Последние в кристаллах этих слитков содержат лишь незначительное число перегибов (рис. 3б).

Итак, в изученных сплавах нами обнаружены выделения двух типов соответственно их различному происхождению. В сплаве слитка 1-й серии, содержащего углерод в количестве, меньшем его предельной растворимости при эвтектической температуре, наблюдались лишь карбидные выделения вторичного происхождения. Кристаллизация слитка протекала со столь высокими скоростями, что эвтектика в этом слитке отсутствует. Образовавшийся в таких условиях твердый раствор сильно пересыщен углеродом. Поэтому в местах наибольшей концентрации углерода как внутри, так и по границам зерен происходит его распад с гомогенным образованием выделений. Пересыщение при этом частично снимается, однако в твердом растворе все еще содержится очень значительное количество атомов углерода. Взаимодействие последних с дислокациями приводит к тому, что в кристаллах слитка линии дислокаций изломаны, а сами дислокации малоподвижны.

При затвердевании слитка 2-й серии с таким же содержанием углерода появляется некоторое количество эвтектики. Это обстоятельство имеет основополагающее значение для течения процесса распада твердого раствора, ибо в данном случае твердый раствор менее пересыщен углеродом, чем это имело место в предыдущем случае. Некоторым указанием на это могут служить линии дислокаций, которые во всех сплавах с эвтектикой весьма прямолинейны и содержат лишь небольшое число перегибов. В таких условиях распад твердого раствора носит отчетливо выраженный гетерогенный характер, а влияние дислокаций на процесс распада оказывается наиболее значительным<sup>(11)</sup>: выделения карбидной фазы, образующиеся на дислокациях, при своем росте успевают поглотить растворенные атомы углерода из близлежащих участков еще до начала гомогенного образования зародышей. Вероятно, играет роль также существование в эвтектике готовой границы раздела фаз  $Mo - Mo_2C$ , вследствие чего распад твердого раствора должен приводить к укрупнению первичных выделений.

Результаты изучения структуры других слитков, содержащих эвтектическую составляющую, показывают также, что появление эвтектики, по-видимому, всегда приводит к значительному снижению пересыщения твердого раствора, что обуславливает гетерогенный характер его распада в процессе охлаждения слитка с преимущественным образованием выделений на дислокациях и уже существующих границах раздела фаз.

Изменив условия кристаллизации, можно изменить характер распада твердого раствора в процессе остывания слитка.

Институт металлургии им. А. А. Байкова  
Академии наук СССР  
Москва

Поступило  
14 VIII 1969

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> Н. В. Агеев, Д. В. Игнатов, М. М. Кантор, ДАН, 167, № 3, 635 (1966).  
<sup>2</sup> Н. В. Агеев, Д. В. Игнатов и др., ДАН, 179, № 6, 1400 (1968). <sup>3</sup> G. T. Hahn, A. Gilbert, R. Y. Jaffee, Proc. of Chicago Refractory Metals Symposium, N. Y., 1962. <sup>4</sup> Г. С. Спейсил, Дж. Вульф, Сборн. Молибден, М., 1962, стр. 176.  
<sup>5</sup> Н. В. Агеев, Д. В. Игнатов, М. М. Кантор, ДАН, 184, № 5, 1088 (1969).  
<sup>6</sup> Д. А. Петров, Вопросы теории сплавов алюминия, М., 1951. <sup>7</sup> И. И. Новиков, В. С. Золотаревский, Дендритная ликвация в сплавах, М., 1966. <sup>8</sup> А. Х. Коттрелл, Дислокации и пластическое течение в кристаллах, М., 1959. <sup>9</sup> А. А. Бочвар, Исследование механизма и кинетики кристаллизации сплавов эвтектического типа, М.—Л., 1935. <sup>10</sup> Я. В. Гречный, ДАН, 74, № 5, 933 (1950). <sup>11</sup> А. Релли, Р. Никлсон, Дисперсионное твердение, М., 1966.