

Академик АН УССР В. И. АРХАРОВ, А. С. ДРАЧИНСКИЙ,
В. А. ПИСАРЕНКО, З. А. САМОЙЛЕНКО, В. И. ТРЕФИЛОВ

**К ВОПРОСУ О ХАРАКТЕРЕ ИЗМЕНЕНИЯ МЕЖАТОМНОЙ СВЯЗИ
В МЕЖКРИСТАЛЛИТНЫХ ЗОНАХ МАЛОЛЕГИРОВАННОГО Мо
В ЗАВИСИМОСТИ ОТ ТЕМПЕРАТУРЫ ОТЖИГА**

С целью исследования различий в карбидообразовании в сплаве $\text{Mo} - \text{Ti} - \text{Zr} - \text{C}$ при различных условиях отжига по изменению химизма межатомной связи, что проявлялось в смещении эмиссионных линий рентгеновского спектра, были проведены рентгеноспектральные исследования поверхностных слоев межкристаллитных изломов малолегированного Mo -сплава ($\text{Ti} - 0,5\%$; $\text{Zr} - 0,05\%$; $\text{C} - 0,012\%$) в сравнении со шлифами того же сплава. Образцы отжигались в вакууме (10^{-5} тор) при различных температурах в интервале $1400 - 2300^\circ\text{C}$ с последующим охлаждением с печью с различной скоростью. Отдельные образцы были закалены от 2000° в галлий, и часть из них состарена при 800° . Понижение температуры при охлаждении сопровождалось локальным распадом твердого раствора в межкристаллитных зонах. При этом микроскопически в толще кристаллитов частиц выделений почти не обнаруживалось. Разрушение образцов осуществлялось ударом при комнатной температуре. Изломы, по данным фрактографических наблюдений, были интеркристаллитными.

Предварительные данные рентгеноспектральных, рентгеноструктурных и электронно-микроскопических исследований, изложенные в ⁽¹⁾, показали, что в результате отжига в исследуемом интервале температур химический состав межкристаллитных зон оказывается существенно отличным от состава толщи кристаллита и с повышением температуры отжига меняется пемопотонно. После отжига при температурах $1400 - 1600^\circ$ и быстрого охлаждения на межкристаллитных изломах этих образцов обнаружено повышенное содержание Ti и появление частиц, дающих структурные линии карбида TiC . Отжиг при более высоких температурах, $1700 - 1900^\circ$, обогащал границы зерен цирконием, после отжига и охлаждения на межкристаллитных изломах обнаруживались частицы, дающие структурные отражения, соответствующие карбиду Zr , а с дальнейшим повышением температуры отжига — частицы карбида Mo_2C (рис. 1). Отжиг при температурах порядка $2200 - 2300^\circ$ приводил к образованию на границах зерен довольно однородного твердого раствора. При этом ранее образовавшиеся частицы второй фазы растворялись, что наглядно видно из рис. 2.

Такое изменение химического и фазового состава в межкристаллитных зонах при незначительном изменении его в толще кристаллов, естественно, должно быть связано с изменением характера межатомной связи в межкристаллитных зонах. В межкристаллитных зонах частицы карбидов не расположены сплошным слоем, а перемежаются участками твердого раствора. Эти участки в случае очень быстрого охлаждения (закалки) после отжига представляют собой зоны твердого раствора, насыщенного углеродом и элементом, адсорбированным при температуре отжига, т. е. пересыщенного при исследуемой температуре. Небольшое замедление процесса охлаждения образцов вызывает локальный распад твердого раствора в межкристаллитных зонах. При этом количество частиц второй фазы зависит от степени распада. Полученные в нашей работе значения смещений

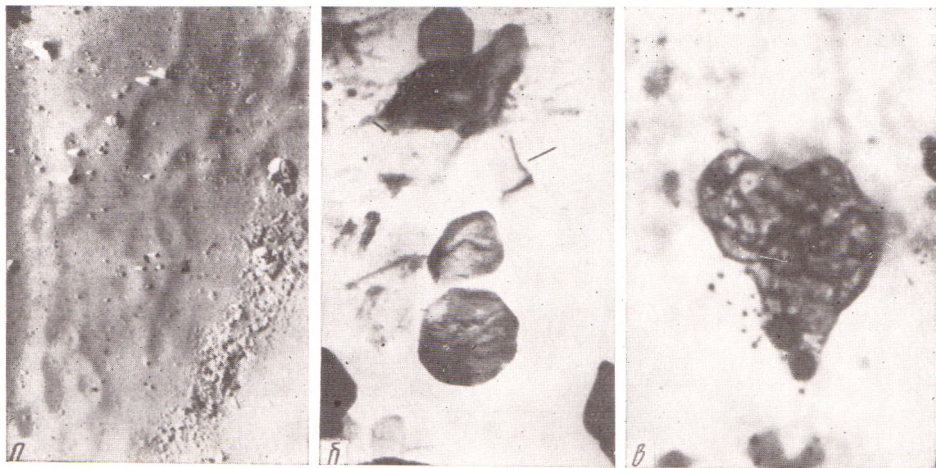


Рис. 1. Пограничные выделения второй фазы, экстрагированные с помощью углеродных реплик с образцов, отожженных в вакууме: *а* — 1400° , 4 час. (карбид титана); *б* — 1700° , 4 час. (карбид циркония); *в* — 2000° , 1 час (карбид молибдена); $20\,000\times$

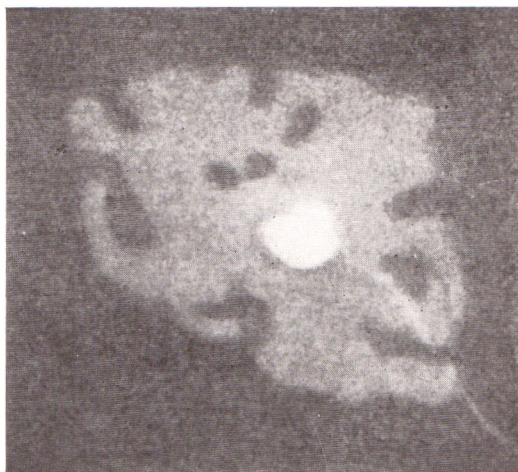


Рис. 2. Частичное растворение второй фазы на поверхности зерна (в изломе) после отжига в течение 3 час. при температуре 2200° ; растровая электронная микроскопия во вторичных лучах, $850\times$

характеристических линий сравнимы с данными ⁽²⁾ при сопоставлении чистых карбидов с металлами.

Линии K спектра Ti и L спектра Mo , в 3 и 1 порядках соответственно, получены на вакуумном спектрографе ДРС-2 с фоторегистрацией и кристаллом кварца (10 $\bar{1}0$). Обратная линейная дисперсия в исследованной области длин волн была 14,6 Х/мм. Характеристическое излучение возбуждалось электронами при ускоряющем напряжении на рентгеновской трубке 10 кВ и токе 6 Ма. Для исключения влияния рельефа использовалась

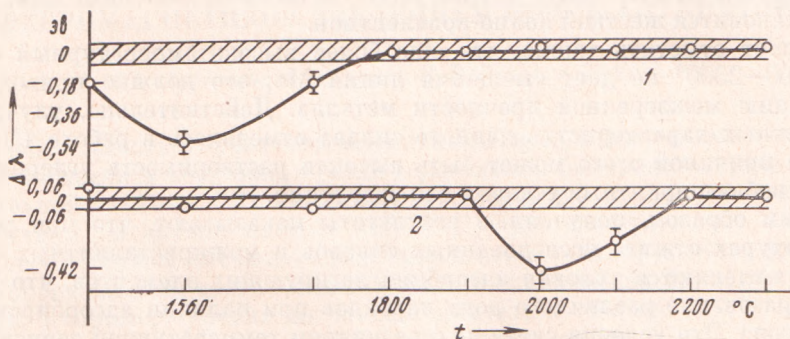


Рис. 3. Относительное смещение линии $Ti K_{\alpha_{1,2}}$ (1) и $Mo L_{\beta_1}$ (2) после вакуумного отжига в интервале температур 1400–2300°

рентгеновская трубка с обратным выходом. Анодом служил исследуемый излом и один и тот же W-шлиф, так как в качестве эталонной для Mo служила линия $L_{\beta_1}NIV$ (для Ti — $L_{\alpha_1}Mo$).

Анализировалось по два излома от различных образцов, отожженных при одной и той же температуре. С каждого излома получено по две рентгенограммы, которые микрофотометрировались в трех точках по высоте спектральной линии. Положение линии определялось по максимуму, пайденному по 5–7 точкам на 20% h_{max} *. В областях температур отжига, где наблюдались смещения линий, выходящие за пределы погрешности, количество исследуемых изломов было увеличено до 5. В работе приведены усредненные результаты (рис. 3).

Аналогичное исследование на шлифах, характеризующее состояние твердого раствора внутри зерен, не обнаружило каких-либо выходящих за пределы ошибок измерений изменений в спектрах. Следовательно, либо распад в поверхностных зонах зерен прошел значительно полнее, чем в теле зерен, либо, что более вероятно, возникающая при термической обработке адсорбция углерода в поверхностных слоях позволила наблюдать смещение линий в связи с существенно большим, чем в объеме, числом частиц.

Как видно из рис. 3, смещения линии $TiK_{\alpha_{1,2}}$ и линии MoL_{β_1} происходят в разных температурных интервалах. Если для Ti максимальное смещение линии наблюдалось после отжига в интервале температур 1400–1700°, то для Mo — 2000–2100°. Такое различие может быть объяснено сложной зависимостью адсорбционной активности компонентов сплава от температуры отжига, что отмечено и ранее ⁽¹⁾.

Характер смещения как линии титана, так и линии молибдена одинаков: оно происходит в сторону увеличения длины волны и порядок величины смещения составляет несколько десятых электронвольта. Необходимо подчеркнуть, что величина смещения линий одинакова для межкристаллитных зон, в которых распад локально обогащенного твердого раствора произошел до различной стадии: а) зоны предвыделений, б)

* Методика предложена М. А. Блохиным.

мало частиц второй фазы, в) много частиц). В соответствии с объяснениями, данными в работе ⁽²⁾, наблюдаемое смещение линий может быть объяснено изменением степени вовлеченности $3d$ -электронов Ti и $4d$ -электронов Mo в химическую связь. В зонах границ зерен при отжиге создается концентрация углерода и одного из легирующих элементов. При этом возрастает энергия обменного взаимодействия, увеличивается перекрытие волновых функций соседних атомов, что приводит к понижению энергетического уровня валентных электронов и, следовательно, к длинноволновому смещению линий. Более мягкая почти-металлическая связь между атомами становится жесткой ионно-ковалентной.

Следует отметить также, что еще более высокотемпературный отжиг при $2200-2300^\circ$ не дает смещения линий Mo; это должно приводить к улучшению межзеренной прочности металла. Действительно, улучшение прочностных характеристик данного сплава отмечалось в работе ⁽³⁾. Возможной причиной этого может быть высокая растворимость углерода при 2200° и неблагоприятные условия для адсорбции.

Таким образом, полученные результаты показывают, что при разных температурах отжига исследованных сплавов и межкристаллитных сочленениях изменяются условия адсорбции легирующих элементов, что вызывает образование различного рода карбидов при наличии адсорбированного углерода. Эти условия связаны с различием температурной зависимости межкристаллитной внутренней адсорбции компонентов сплава.

Донецкий физико-технический институт
Академии наук УССР

Поступило
29 XII 1972

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ В. И. Архаров, В. А. Денисюк и др., Физ. мет. и металловед, **35**, в. 3 (1973). ² М. А. Блохин, А. Т. Шубаев, Изв. АН СССР, сер. физ., **26**, 429 (1962). ³ И. А. Данющенко, А. С. Драчинский и др., Сб. Металлофизика, **43**, Киев, 1972.