

А. Я. ШИНЯЕВ, В. Б. ФЕДОРОВ, Л. В. ГОРШКОВА, Д. Б. ЧЕРНОВ

СТАБИЛИЗАЦИЯ КАРБИДНЫХ ФАЗ В СИСТЕМЕ МОЛИБДЕН — УГЛЕРОД ПРИ ВЫСОКОМ ДАВЛЕНИИ

(Представлено академиком Л. Ф. Верещагиным 7 II 1973)

Согласно литературным данным (^{1, 2}) в системе Мо — С образуется три соединения: полукарбид Mo_2C и дефектные по углероду монокарбиды $\eta\text{-MoC}_{1-x}$ и $\alpha\text{-MoC}_{1-x}$, из которых только Mo_2C устойчив при температурах ниже 1650°C . Монокарбиды распадаются с высокой скоростью по эвтектичным реакциям: $\eta\text{-MoC}_{1-x}$ распадается при 1655°C на Mo_2C и графит, $\alpha\text{-MoC}_{1-x}$ при 1960°C на $\eta\text{-MoC}_{1-x}$ и графит. Кроме указанных соединений в сплавах Мо — С наблюдались нестабильные фазы γ и γ' (³), появление которых связывается с влиянием кислорода (⁴).

В ряде исследований показано, что высокотемпературные карбиды молибдена могут быть стабилизированы легированием их переходными металлами: Ti, Zr, Ta, W и др. (^{2, 4, 6}).

В работе (⁷) кубический карбид $\alpha\text{-MoC}_{1-x}$ наблюдался в чистом виде после обработки под давлением 40–70 кбар эквипотенциальной смеси молибдена и графита при температурах 1800–2500°С. В продуктах синтеза при более низких давлениях и температурах присутствовали все известные соединения системы Мо — С: Mo_2C , $\eta\text{-MoC}_{1-x}$, $\alpha\text{-MoC}_{1-x}$, γ и γ' -фазы.

Нами проведено исследование фазового состава сплавов молибден — углерод в области концентрации 36–43 ат.% при температуре 1500°C и давлении 25 кбар. Предварительно была выполнена термодинамическая оценка, исходя из рассчитанных объемов смещения, которая показала, что давление должно стабилизировать в большей степени гексагональный монокарбид $\eta\text{-MoC}_y$, а не кубический монокарбид, как предполагалось в работе (⁷). Структура и вычисленные объемы смещения исследуемых фаз приведены в табл. 1. Анализ диаграммы состояния Мо — С с учетом этих данных показывает, что при $T < 1928^\circ\text{K}$ гексагональная монокарбидная фаза $\alpha\text{-MoC}_y$ метастабильна. Для расчета стабилизаций этой фазы от температуры и давления воспользуемся равенством свободных энергий смещения в двухфазной области Mo_2C и монокарбидной фазы.

Согласно правилу «рычага» имеем

$$\frac{1-x_2}{1-x_1} = \Delta\Phi_{\text{см}}^{\alpha\text{-Mo}_{1-x_1}\text{C}_{x_1}}(P, T) = \Delta\Phi_{\text{см}}^{\eta\text{-Mo}_{1-x_2}\text{C}_{x_2}}, \quad (1)$$

где $x_1=0,333$ — концентрация углерода в $\alpha\text{-Mo}_2\text{C}$, $x_2=0,40$ — концентрация углерода в $\eta\text{-MoC}_{0,67}$.

Следует отметить, что если для $\alpha\text{-Mo}_2\text{C}$ фазы имеются довольно надежные исследования свободной энергии смещения (⁸), то для $\eta\text{-MoC}_{0,67}$ фазы таких данных нет.

Представим свободную энергию смещения $\alpha\text{-Mo}_{1-x_1}\text{C}_{x_1}$ фазы при высоких температурах ($T > 1500^\circ\text{K}$) в виде

$$\Delta\Phi_{\text{см}}(\text{Mo}_{1-x_1}\text{C}_{x_1}) = -4,35 - 0,334 \cdot 10^3 \cdot T - 0,617 \cdot 23,9 \cdot 10^3 \cdot P, \quad (2)$$

где P — давление в кбар.

Монокарбидную фазу $\eta\text{-Mo}_{1-x_2}\text{C}_{x_2}$ выразим в приближении нерегулярных растворов (⁹). В качестве нерегулярного раствора принят раствор дефектов в фазах внедрения, протяженность которого определяется областью гомогенности.

$$\Delta F_{\text{см}}(\text{Mo}_{1-x_2}\text{C}_{x_2}) \approx \Delta H^{\text{опр}}(x_2) - RT \left[A_1 x + A_1 x^2 + (1-x) \ln \frac{1-x}{1-2x} - \right. \\ \left. - x \ln \frac{x}{1-2x} \right] + \Delta V_{\text{см}}(x_2) P. \quad (3)$$

В выражении (3) первые два числа в квадратных скобках учитывают изменение колебательной, последующие — конфигурационной частей свободной энергии смещения.

Согласно (9), для карбидов молибдена имеем

$$A_1 = 0,78; \quad A_2 = -0,84.$$

Для определения теплоты образования η -фазы воспользуемся выражением (1) с учетом (8, 10) при $P=0$ и $T=1928^\circ \text{K}$, т. е. при стабилизации без давления. Теплота образования $\text{MoC}_{0,67}$ -фазы будет $\Delta H^{\text{опр}}(\text{MoC}_{0,67}) = -2,37$ ккал/г-ат или -4 ккал/моль, что в пределах ошибки эксперимента совпадает со значениями, рекомендуемыми Стормсом (10), -3 ± 2 ккал/моль.

Итак, имея свободные энергии и объемы смещения для двух фаз, получаем выражение для описания зависимости стабильности η -фазы от температуры и давления:

$$\frac{1-0,40}{1-0,33} - 4,35 - 0,334 \cdot 10^{-3} T - 0,617 \cdot 23,9 \cdot 10^{-3} = \\ = -2,37 - 1,1 \cdot 10^{-3} T - 0,88 \cdot 23,9 \cdot 10^{-3} T$$

или

$$-1,54 + 0,8 \cdot 10^{-3} T + 8,75 \cdot 10^{-3} P = 0. \quad (4)$$

Из анализа уравнения (4) следует, что с увеличением давления температура фазового перехода понижается и при 10,30 и 50 кбар равна соответственно 1647, 1362 и 1107°C , т. е. при давлении должна стабилизироваться область η -фазы.

Таблица 1

Характеристика карбидных фаз

Фаза	Содержание C, ат. %	Атомное отношение C/Me	Тип структуры	Период решетки, Å	Объем 1 г-ат, см ³	Объем смещения, см ³ /г-ат
Mo_2O	33,3	0,5	ромбическая	4,73 6,03	7,4	-0,617
$\eta\text{-MoC}_{1-x}$	40,0	0,67	гексагональная г.ц.к. (B1)	5,20	6,88	-0,88
$\alpha\text{-MoC}_{1-x}$	40,0	0,67		3,01 14,63 4,28	7,05	-0,69

В расчетах полагалось, что атомы углерода занимают октаэдрические пустоты металлической подрешетки. Сложная гексагональная (ячейка) решетка $\eta\text{-MoC}_{1-x}$ содержит 6 металлических атомов. Экспериментально проведено исследование фазового состава сплавов с концентрацией углерода 36,2—42,3 ат. % после закалки с температуры 1500°C при нормальном давлении и 25 кбар.

Образцы готовились методом порошковой металлургии с последующим переплавом в дуговой вакуумной печи. В качестве исходных материалов служили порошки молибдена и графита спектральной чистоты. Термообработке под давлением подвергались сплавы в литом состоянии и после закалки с различных температур, а также смесь порошков молибдена и графита.

Отжиг под давлением проводился на твердофазной установке использованием камеры типа наковальни с выемкой; в качестве среды, передающей давление, служил катинит.

Давление в камере градуировалось по фазовым переходам с точностью 1–3 кбар. Температура измерялась с помощью вольфрам-рениевой термпары с точностью 25–50°. Продолжительность отжига составляла 40 мин., после чего выключался нагрев, что обеспечивало закалку под давлением со скоростью 200°/сек.

Фазовый состав изучали методами рентгеновского и микроструктурного анализов с применением измерения микротвердости.

Таблица 2

Фазовый состав образцов в исходном состоянии и после термообработки под давлением 25 кбар при 1500°С

№ образца	Исходные образцы		Образцы после обработки, фазовый состав
	химический состав, ат. %	фазовый состав	
1	Mo — 36,2% C	Mo ₂ C + η	Mo ₂ C + η
2	Mo — 39,8% C	Mo ₂ C + C	η + сл. Mo ₂ C
3	Тот же		η + Mo ₂ C
4	Mo — 42,3% C	α + η	η + α + сл. Mo ₂ C

Примечание. Образец № 3 состоит из смеси молибдена и графита.

Результаты рентгеновского анализа приведены в табл. 2, из которой видно, что во всех сплавах, независимо от их фазового состава в исходном состоянии, после отжига под давлением 25 кбар и температуре 1500°С содержится гексагональный η-карбид. Кубический α-карбид наблюдался только в том случае, если он присутствовал и в исходных образцах.

Для периодов решетки η-фазы после термообработки под давлением были получены следующие значения: $a=3,02$; $c=14,41$ Å (36,2 ат. % C) и $a=3,011$; $c=14,63$ Å (42,3 ат. % C). Согласно работе ⁽¹⁾ при атмосферном давлении и температурах ниже 1800°С η-фаза имеет узкую область гомогенности и периоды $a=3,011$; $c=14,64$ Å. Эти данные указывают, что высокое давление расширяет область гомогенности η-фазы в сторону более низких концентраций по углероду.

Таким образом, в результате термодинамического расчета и экспериментального исследования показано, что высокое давление оказывает стабилизирующее влияние на монокарбиды молибдена. Установлено, что давление, равное 25 кбар, понижает температуру распада гексагонального η-карбида с 1650° до 1380°С и расширяет его область гомогенности в сторону низких концентраций по углероду. Стабилизирующий эффект высокого давления в случае гексагонального монокарбида проявляется сильнее, чем в случае кубического α-карбида.

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

Поступило
25 I 1973

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ E. Rudi, S. Windish et al., Trans. AIME, **239**, 1247 (1967). ² В. Н. Еременко, П. Я. Великанова, С. В. Шабанова, В сборн. Новые исследования титановых сплавов, «Наука», 1965, стр. 11. ³ K. Kio, G. Hagg, Nature, **170**, 245 (1952). ⁴ Т. Ф. Федоров, Ю. Б. Кузьма, Л. В. Горшкова, Порошковая металлургия, № 3, 69 (1965). ⁵ E. Rudi, C. E. Bruke, S. Windish, J. Am. Ceram. Soc., **51**, № 5, 239 (1968). ⁶ Л. В. Горшкова, В. С. Телегус и др. В сборн. Диаграммы состояния металлических систем, «Наука», 1971, стр. 106. ⁷ E. V. Clougherty, Nature, **191**, 1194 (1961). ⁸ H. L. Schick, Thermod. of Centern Refractory Compounds, № 4, 1966. ⁹ Б. Г. Федоров, А. Я. Шиняев, Н. Н. Шинков, ЖФХ, **13**, № 4 (1973). ¹⁰ Э. Стормс, Тугоплавкие карбиды, 1970, стр. 149.