

Структура та фазові перетворення в литих сплавах системи В—Fe—Mo, багатих на залізо

В. З. Кублій, С. В. Уткін, С. І. Лисенко, А. А. Бондар

Методами рентгенівського фазового, диференційного термічного та металографічного аналізу досліджено багаті на залізо литі сплави системи В—Fe—Mo. Особливостями вивчених сплавів є кристалізація трифазної евтектики ($\alpha\delta$ -Fe) + Fe₂V + Mo₂FeV₂ при 1120 °С, кристалізація μ -фази (Mo₆Fe₇) з розплаву та конгруентне плавлення тернарної фази Mo₂FeV₂. Запропоновано проекцію поверхні ліквідуса для багаті на залізо області складів.

Вступ

Система В—Fe—Mo становить інтерес як базова для розробки твердих безвольфрамних сплавів та зносостійких матеріалів із боридною твердою складовою [1—4]. У більшості опублікованих за останні 50 років наукових праць, що стосуються цієї системи, наведено результати досліджень структури і фізико-механічних властивостей окремих сплавів або структури фаз, розглядаються питання практичного застосування матеріалів. Із аналізу даних щодо структури та властивостей сплавів системи В—Fe—Mo, проведеного в огляді [4], випливає, що фазові рівноваги в широкому інтервалі складів потрібної системи досліджені лише в роботах [5—7] і тільки для твердого стану. Експериментальні дані щодо способу кристалізації сплавів та фазових рівноваг у цій системі при температурах плавлення-кристалізації в літературі відсутні. Брак цієї інформації обмежує можливості розробки нових сплавів чи оптимізації наявних.

Мета цієї роботи — вивчити особливості структури литих сплавів і фазові співвідношення при температурах плавлення-кристалізації (солідуса і ліквідуса) багатих на залізо сплавів системи В—Fe—Mo (Fe—Fe₂V—Mo₂FeV₂—FeMo) методами рентгенівського фазового (РФА) і диференційного термічного аналізу (ДТА) та металографії.

Бінарні системи, що обмежують потрібну

Діаграми стану бінарних систем В—Fe і Fe—Mo наведені на рис. 1 і 2, а кристалографічні характеристики унарних та бінарних фаз — у табл. 1. Діаграми обох систем прийняті за даними роботи [8], що базуються на критичному аналізі наявних літературних даних. Версія діаграми стану системи В—Fe [8] практично збігається з результатами роботи [16], в якій використано термодинамічний розрахунок (CALPHAD). Варіант, наведений у роботі [17], відрізняється наявністю високотемпературної фази Fe₃V. Цю фазу знайдено в роботах [12, 13], але більшість дослідників вважають її метастабільною. Очевидно, питання потребує додаткових досліджень.

Стан дослідження потрібної системи

У роботі [5] методами рентгенівського фазового аналізу і металографії вивчено приготувані дуговою плавкою сплави після відпалу 500 год при 1000 °С та загартування у воді. Для приготування сплавів використано

© В. З. Кублій, С. В. Уткін, С. І. Лисенко, А. А. Бондар, 2008

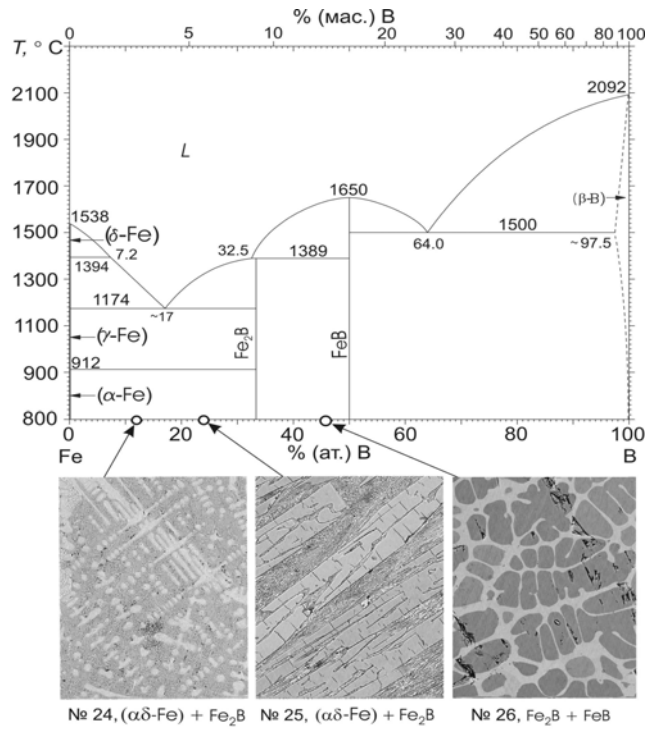


Рис. 1. Діаграма стану системи В–Fe за даними роботи [8] та мікроструктура досліджених литих сплавів.

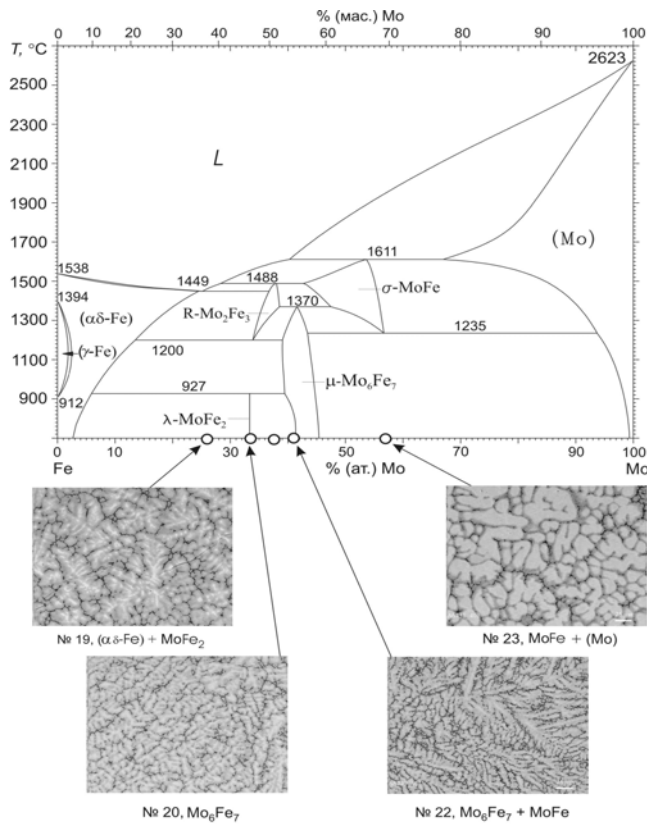


Рис. 2. Діаграма стану системи Fe–Mo за даними роботи [8] та мікроструктура досліджених литих сплавів.

Т а б л и ц я 1. Кристалографічні дані твердих фаз

Фаза, температура існування (°C)	Символ Пірсона, просторова група, прототип	Періоди ґратки, пм	Коментарі, посилання
1	2	3	4
(β-В) <2092	<i>hR105</i> $\bar{R}3m$ β-В	$a = 1017$ $\alpha = 65,12^\circ$	При 25 °C [8] Розчиняє ~2,5% (ат.) Fe при 1500 °C [8] Розчиняє <1% (ат.) Mo при 1920 °C [8]
α, δ, (αδ-Fe) <1538	<i>cI2</i> $\bar{I}m\bar{3}m$ W	$a = 286,65$	При 25 °C [8]
γ, (γ-Fe) 1394—912	<i>CF4</i> $\bar{F}m\bar{3}m$ Cu	$a = 364,67$	При 915 °C [8, 9] Розчиняє 1,7% (ат.) Mo при 1140 °C [8]
(Mo) <2623	<i>cI2</i> $\bar{I}m\bar{3}m$ W	$a = 314,70$	При 25 °C [8] Розчиняє <1% (ат.) В при 2175 °C і 31,3% (ат.) Fe при 1611 °C [8]
Fe ₂ B <1399	<i>tI12</i> <i>I4/mcm</i> CuAl ₂	$a = 511,0$ $c = 424,9$	33,3% (ат.) В [9]
FeB <1603	<i>oP8</i> <i>Pnma</i> FeB	$a = 550,6$ $b = 295,2$ $c = 406,1$	50% (ат.) В [9]
σ, MoFe 1611—1235	<i>tP30</i> <i>P4₂/mnm</i> σ-CrFe	$a = 918,8$ $c = 481,2$	Від 43,3 до 57,1% (ат.) Fe [8] Дані [10]
μ, Mo ₆ Fe ₇ <1370	<i>hR13</i> $\bar{R}3m$ W ₆ Fe ₇	$a = 475,46$ $c = 2571,6$	Від 56 до 61% (ат.) Fe [8] Дані [9]
R, Mo ₂ Fe ₃ 1488—1200	<i>hR53</i> $\bar{R}3m$ R-(Co, Cr, Mo)	$a = 1091,0$ $c = 1935,4$	Від 61,5 до 66,1% (ат.) Fe [8] Mo _{1,9} Fe _{3,1} , при 1250—1490 °C [9]

Продолжение табл. 1

1	2	3	4
λ , MoFe ₂ <927	<i>hP12</i> <i>P6₃/mmc</i> MgZn ₂	$a = 475,5$ $c = 776,7$	66,7% (ат.) Fe [8] Дані [9]
β -MoB 2600—1800	<i>oC8</i> <i>C mcm</i> CrB	$a = 315,1$ $b = 847,0$ $c = 308,2$	48—51% (ат.) B [8] Дані [11]
α -MoB <2180	<i>tI16</i> <i>I4₁/amd</i> α -MoB	$a = 311,0$ $c = 1695$ $a = 311,0$ $c = 1695$	48—50% (ат.) B [8] Дані [9], розчиняє 0,5% (ат.) Fe при 1050 °C [6] У литому сплаві Mo ₄₅ Fe ₅ B ₅₀ після відпалу при 1050 °C [6]
Mo ₂ B <2280	<i>tI12</i> <i>I4/mcm</i> CuAl ₂	$a = 554,7$ $c = 473,9$ $a = 554,87$ $c = 473,47$	33—34% (ат.) B [8] Дані [9] У спеченому при 1050 °C сплаві Mo ₆₀ Fe ₁₀ B ₃₀ [6]
Fe ₃ B Метастабільна	<i>tI32</i> <i>I4</i> Ni ₃ P	$a = 865,5$ $c = 429,7$	Розупорядкована високотемпературна модифікація, що утворена загартуванням розплаву Fe ₇₆ B ₂₄ від 1150—1250 °C [12, 13]
Fe ₃ B Метастабільна	<i>t32</i> Fe ₃ P _{0,37} B _{0,63}	$a = 864,8$ $c = 431,4$	Упорядкована низькотемпературна модифікація [13]
Fe ₃ B Метастабільна	<i>oP16</i> <i>Pnma</i> Fe ₃ C	$a = 443,9$ $b = 542,8$ $c = 669,9$	Співіснує з високотемпературною модифікацією у швидкозагартованих сплавах [13, 14]
Mo _{0,2} Fe _{2,8} B 1050—1110	<i>tP32</i> <i>P4₂/n</i> Ti ₃ P	$a = 863,4$ $c = 428,1$ $a = 863,17(7)$ $c = 431,30(8)$	Після відпалу при 1050 °C [6] Дані [7]
τ , Mo ₂ FeB ₂ 1000, 1050	<i>tP10</i> <i>P4/mbm</i> U ₃ Si ₂	$a = 578,2$ $c = 314,8$ $a = 580,7$ $c = 314,2$ $a = 577,26$ $c = 314,61$	Дані [15] Після відпалу при 1000 °C [5] Після відпалу при 1050 °C [7]

порошки заліза, молібдену та бору чистотою 99,9% (мас.). Побудовано ізотермічний переріз системи при 1000 °C. У багатих на залізо сплавах виявлено фазу Mo₂FeB₂ зі структурою типу U₃Si₂, раніше знайдено в роботі [15] (табл. 1).

У роботі [6] побудовано ізотермічний переріз системи В—Fe—Mo при 1050 °С за результатами металографічного і рентгеноструктурного досліджень виплавлених у дуговій печі і потім відпалених сплавів. У багатих на залізо сплавах, крім відомої раніше фази Mo_2FeB_2 (типу U_3Si_2), виявлено ще одну потрійну сполуку $\text{Mo}_2\text{Fe}_{13}\text{B}_5$ структурного типу Ti_3P (табл. 1).

У роботі [7] методами рентгенівського фазового аналізу та кількісного мікроаналізу досліджували виплавлені в дуговій печі або спечені сплави В—Fe—Mo, відпалені при 1050 °С упродовж 7 або 14 днів відповідно. Проведено також уточнення кристалічної структури потрійних сполук за методом Рітвельда. Використано вихідні матеріали з вмістом основного компонента не менш як 99,9%. Окремі сплави були відпалені при 1350, 1400 або 1500 °С протягом 2—4 днів. У сплавах залізного кута системи підтверджено існування сполуки Mo_2FeB_2 типу U_3Si_2 , знайденої у роботах [5, 15]. У цій самій області складів утворюється фаза $\text{Mo}_{0,2}\text{Fe}_{2,8}\text{B}$ зі структурою типу Ti_3P , стабільна в інтервалі температур 1080—1110 °С (табл. 1), яку розглядають як стабілізований молібденом твердий розчин на основі метастабільного бориду Fe_3B .

Приготування та дослідження сплавів

Приготовлено сплави, що знаходяться на ізоконцентраті 12% (ат.) В, та сплави складів, які відповідають відомим із літератури потрійним сполукам Mo_2FeB_2 і $\text{Mo}_2\text{Fe}_{13}\text{B}_5$, а також окремі сплави бінарних систем Fe—В та Fe—Mo, що обмежують потрійну (табл. 2). Сплави виплавлені в дуговій печі з невитратним вольфрамовим електродом на мідному поду, що охолоджується водою, в середовищі аргону. Вихідними компонентами були порошки молібдену (вміст молібдену 99,9% (мас.)), карбонільного заліза (99,9% (мас.)) та аморфного бору (99,4% (мас.)). Порошок молібдену попередньо переплавляли в дуговій печі з метою його очищення від легких домішок. Сплави шихтували з лігатур складу (% (ат.))* 62,6Fe—37,4Mo, 54,1Fe—45,9В, 74,6Mo—25,4В, 49,8Mo—50,2В, виплавлених в ідентичних умовах, та порошку заліза. У процесі приготування кожний сплав переплавляли 3—4 рази, перевертаючи його в лунці після кожного розплавлення, потім подрібнювали і знову переплавляли стільки ж разів. Сплави, яких не вдавалося подрібнити, плавили 8 разів, перевертаючи.

Литі сплави досліджено методами рентгенівського фазового та диференційного термічного аналізів і металографії. Дифрактограми знімали від шліфа або порошку в установці ДРОН-3 (CuK_α -випромінювання, поточковий режим, діапазон кутів $2\theta = 20\text{—}80^\circ$, крок сканування — $0,05^\circ$, експозиція в точці — 8 с). Дифракційні максимуми визначали в автоматичному режимі за програмою Full Prof 2000. Фазовий аналіз проводили, використовуючи програму Powder Cell. Періоди кристалічних ґраток фаз розраховували за стандартними програмами.

Термічний аналіз виконували в установці ВДТА-3 зі струнною термопарою [18]. Похибка визначення температури ефектів оцінена як $\pm 1\%$. Зразки досліджували в тиглях з Al_2O_3 або HfO_2 в середовищі гелію; швидкість нагріву та охолодження становила $35^\circ\text{C}/\text{хв}$.

* Склад сплавів тут і далі наведено в % (ат.).

Т а б л и ц я 2. Фазовий склад та періоди ґраток фаз у литих сплавах за даними РФА

Номер сплаву*	Склад сплаву, % (ат.)			Фазовий склад	Періоди кристалічних ґраток, пм		
	Mo	Fe	B		a	b	c
1	10	65	25	($\alpha\delta$ -Fe) + + Mo ₂ FeB ₂	287,4(2) 573,7(8)	—	— 311,0(2)
2	40	20	40	Mo ₂ FeB ₂ + + β -MoB	578,6(2) 316,3(6)	— 847,0(4)	314,6(1) 309,0(8)
3	3	85	12	($\alpha\delta$ -Fe) + + Mo ₂ FeB ₂	287,5(1) —	— —	— —
4	6	82	12	($\alpha\delta$ -Fe) + + Mo ₂ FeB ₂	287,0(1) —	— —	— —
5	9	79	12	($\alpha\delta$ -Fe) + + Mo ₂ FeB ₂	287,0(1) 573,7(8)	— —	— 316,0(1)
6	12	76	12	($\alpha\delta$ -Fe) + + Mo ₂ FeB ₂	287,5(1) 575,3(3)	— —	— 314,2(3)
7	15	73	12	($\alpha\delta$ -Fe) + + Mo ₂ FeB ₂	288,6(1) 576,9(2)	— —	— 315,7(4)
8	18	70	12	($\alpha\delta$ -Fe) + + Mo ₂ FeB ₂ + + Mo ₆ Fe ₇	289,7(1) 578,4(2) —	— — —	— 314,2(3) —
9	25	63	12	($\alpha\delta$ -Fe) + + Mo ₂ FeB ₂ + + Mo ₆ Fe ₇	289,8(3) 579,3(5) —	— — —	— 314,7(4) —
10	32	56	12	($\alpha\delta$ -Fe) + + Mo ₂ FeB ₂ + + Mo ₆ Fe ₇	— 579,9(3) 474,3(6)	— — —	— 313,7(3) 2571,0(6)
11	37	51	12	Mo ₂ FeB ₂ + + Mo ₆ Fe ₇	580,7(6) 475,7(6)	— —	314,3(4) 257,2(3)
12	41	47	12	Mo ₂ FeB ₂ + + Mo ₆ Fe ₇ + + MoFe	581,4(6) 477,1(6) —	— — —	313,7(4) 2575,0(3) —
13	47	41	12	Mo ₂ FeB ₂ + + Mo ₆ Fe ₇ + + (Mo) + MoFe	581,2(6) 475,5(1) —	— — —	314,0(3) 2565,0(1) —
19	26	74	0	($\alpha\delta$ -Fe) + + MoFe ₂	287,5(4) —	— —	— —
20	33,5	66,5	0	Mo ₆ Fe ₇	475,5(2)	—	2563,0(2)
21	37,4	62,6	0	Mo ₆ Fe ₇ + + MoFe	475,4(1) —	— —	2570,0(1) —
22	41	59	0	Mo ₆ Fe ₇ + + MoFe	476,0(2) —	— —	2574,0(1) —
23	57	43	0	MoFe + + (Mo)	918,0(3) 310,6(2)	— —	478,0(3) —
24	0	88	12	($\alpha\delta$ -Fe) + + Fe ₂ B	286,6(3) —	— —	— —
25	0	76	24	Fe ₂ B + + ($\alpha\delta$ -Fe)	509,4(2) 285,6(5)	— —	423,6(2) —
26**	0	54,1	45,9	FeB + + Fe ₂ B	407,0(2) 511,4(7)	549,7(2) —	294,3(1) 425,7(7)
**	74,6	0	25,4	(Mo) + + Mo ₂ B	314,8(1) 554,8(1)	— —	— 473,9(1)
**	49,8	0	50,2	β -MoB + + MoB ₂ + + α -MoB	312,9(3) 303,6(2) 307,(3)	848,0(9) — —	311,4(3) 305,6(9) 1677,0(9)

* Номери сплавів використані в рис. 1—6. ** Лігатура.

Мікроструктуру сплавів вивчали методами оптичної та скануючої електронної мікроскопії (СЕМ). Мікротвердість фаз визначали на приладі ПМТ-3. Металографічні шліфи готували стандартним способом, використовуючи кислотний травник (водний розчин HF та HNO₃).

Результати дослідження та їх обговорення

Отримані в нашій роботі фазовий склад (табл. 2), дані ДТА (табл. 3) і мікроструктура бінарних сплавів системи В—Fe відповідають прийнятій у роботі [8] діаграмі стану (див. рис. 1). У литих сплавах фазу Fe₃B не спостерігали.

Температури початку і кінця плавлення подвійних сплавів Fe—Mo на кривих нагріву узгоджуються з температурами солідуса і ліквідуса за прийнятою діаграмою стану (див. рис. 2). Проте фазовий склад сплавів і їх мікроструктура свідчать про яскраво виражену схильність до переохолодження. Характерна особливість литих сплавів цієї системи — відсутність R-фази Mo₂Fe₃. У подвійних сплавах (як і в потрійних) тих областей, у яких вона повинна кристалізуватись із розплаву відповідно до діаграми стану (склади № 19, 20 і 21), в литих сплавах спостерігаються низькотемпературні λ-MoFe₂ або μ-Mo₆Fe₇ фази разом із (αδ-Fe) або σ-MoFe (табл. 2). Для детальнішого з'ясування способу кристалізації сплавів цієї системи потрібні додаткові дослідження.

За даними РФА, в досліджених потрійних сплавах існують фази на основі αδ-Fe і молібдену, μ-Mo₆Fe₇, σ-MoFe, β-MoB та потрійна сполука Mo₂FeB₂ (рис. 3, табл. 2). Як і в подвійних Fe—Mo сплавах, R-фаза не спостерігається. Криві нагріву та охолодження окремих потрійних сплавів наведено на рис. 4. На цьому рисунку вказано температури фазових перетворень, що відповідають початку і завершенню плавлення на кривих нагріву, та ефекти кристалізації на кривих охолодження. Ці температури для всіх досліджених сплавів наведено в табл. 3, а для сплавів із вмістом бору 12% (ат.) також представлені на рис. 5.

Методом РФА в литому сплаві складу 65Fe—10Mo—25B (№ 1) виявлено дві фази: (αδ-Fe) і Mo₂FeB₂. В мікроструктурі цього сплаву спостерігали світлі дендрити первинної фази Mo₂FeB₂ і евтектику (рис. 6). Ознак кристалізації потрійної фази складу Mo_{0,2}Fe_{2,8}B не виявлено. Сплав складу 20Fe—40Mo—40B (№ 2), що відповідає тернарній фазі Mo₂FeB₂, за даними РФА, крім фази Mo₂FeB₂, містить борид β-MoB (рис. 3, а; табл. 2). Його мікроструктура (рис. 6) близька до однофазної, містить крупні поліедричні зерна потрійного бориду Mo₂FeB₂, що мають високу мікротвердість. Така мікроструктура свідчить про конгруентний спосіб плавлення потрійної сполуки Mo₂FeB₂, температура якого, за даними ДТА, вище 2000 °С.

В мікроструктурах литих сплавів із вмістом 85—79% (ат.) заліза та 12% (ат.) бору (№ 3—5) спостерігаємо дендрити ОЦК фази на основі αδ-Fe, що кристалізувалась первинно, та евтектику (рис. 6). Найнижча у потрійній системі і практично однакова температура початку плавлення для цих сплавів 1120 °С (рис. 5) та дані щодо обмежуючих подвійних систем і фазових рівноваг при 1000 і 1050 °С [5, 6] вказують на те, що всі ці сплави, а також сплави складів 76Fe—12Mo—12B і 73Fe—15Mo—12B (№ 6 і 7) містять трифазну евтектику (αδ-Fe) + Fe₂B + Mo₂FeB₂, хоча рентгенографічно фіксуються

Т а б л и ц я 3. Мікротвердість структурних складових та температури фазових перетворень за даними ДТА литих сплавів

Номер сплаву*	Склад сплаву, % (ат.)			Структурні складові сплаву	Мікротвердість H_V , ГПа ($P = 0,49$ або $0,98$ Н)		Температура фазових перетворень, °С		
	Mo	Fe	B		Структурна складова	H_V	Ефекти на кривих нагріву		Ефекти на кривих охолодження
							Солідус	Ліквідус	
1	10	65	25	($\alpha\delta$ -Fe) + евтектика (($\alpha\delta$ -Fe) + $\text{Mo}_2\text{FeB}_2 + \text{Fe}_2\text{B}$)	Евтектика	9—14	1120	1535	1520, 1215, 1110
2	40	20	40	$\text{Mo}_2\text{FeB}_2 + \beta\text{-MoB}$	Mo_2FeB_2	27	До 2000 °С не плавиться		
3	3	85	12	(αδ-Fe) + евтектика + ((αδ-Fe) + $\text{Mo}_2\text{FeB}_2 + \text{Fe}_2\text{B}$)	(αδ-Fe)	4,5	1123	1266	1235, 1112, 1098
					Евтектика	7—8			
4	6	82	12	(αδ-Fe) + евтектика ((αδ-Fe) + $\text{Mo}_2\text{FeB}_2 + \text{Fe}_2\text{B}$)	Евтектика	6	1122	1245	1234, 1171, 1105
5	9	79	12	(αδ-Fe) + евтектика ((αδ-Fe) + $\text{Mo}_2\text{FeB}_2 + \text{Fe}_2\text{B}$)	Евтектика	5	1122	1268	1222, 1081
6	12	76	12	(αδ-Fe) + евтектика ((αδ-Fe) + Mo_2FeB_2)	Евтектика	4,5	1230	1296	1269
7	15	73	12	(αδ-Fe) + евтектика ((αδ-Fe) + Mo_2FeB_2)	Евтектика	5	1270	1328	1316, 1282
					Евтектика	4			
8	18	70	12	(αδ-Fe) + евтектика ((αδ-Fe) + $\text{Mo}_2\text{FeB}_2 + \text{Mo}_6\text{Fe}_7$)	Mo_6Fe_7	7,5	1300	—	1392, 1301
					Евтектика	4			
9	25	63	12	(αδ-Fe) + евтектика ((αδ-Fe) + $\text{Mo}_2\text{FeB}_2 + \text{Mo}_6\text{Fe}_7$)	Евтектика	6,5	1300	1393	1383, 1295
10	32	56	12	(αδ-Fe) + евтектика ((αδ-Fe) + $\text{Mo}_2\text{FeB}_2 + \text{Mo}_6\text{Fe}_7$)	Mo_6Fe_7	15	1300	1386	1356, 1295
					Евтектика	7,5			
11	37	51	12	Евтектика ($\text{Mo}_2\text{FeB}_2 + \text{Mo}_6\text{Fe}_7$)	Евтектика	9—10	1376	1447	1376, 1357
12	41	47	12	Евтектика ($\text{Mo}_2\text{FeB}_2 + \text{Mo}_6\text{Fe}_7$)	Mo_6Fe_7	14	1366	1503	1496, 1420, 1359
					Евтектика	9—10			
13	47	41	12	Евтектика ($\text{Mo}_2\text{FeB}_2 + \text{Mo}_6\text{Fe}_7$) + (Mo)	Евтектика	10	1460	1636	—
19	26	74	0	(αδ-Fe) + MoFe_2	(MoFe_2)	11,5	1457	1478	1347, 1271
20	33,5	66,5	0	Mo_6Fe_7	Mo_6Fe_7	11	1454	1580	1472, 1453
21	37,4	62,6	0	Високодисперсна структура	—	—	1346	1585	1523, 1370, 1322
22	41	59	0	$\text{Mo}_6\text{Fe}_7 + \text{MoFe}$	Mo_6Fe_7	9	1348	1620	1432, 1411, 1353, 1312
					MoFe	10,5			
23	57	43	0	$\text{MoFe} + (\text{Mo})$	MoFe	9	1610	1890	1723, 1590
					(Mo)	11			
24	0	88	12	(αδ-Fe) + евтектика ((αδ-Fe) + Fe_2B)	(αδ-Fe)	2,3	1150	1395	1249, 1118
					Евтектика	7,5			
25	0	76	24	$\text{Fe}_2\text{B} +$ евтектика ((αδ-Fe) + Fe_2B)	Fe_2B	14	1149	1335	1268, 1151
					Евтектика	5			
26	0	54,1	45,9	FeB (первинна) + Fe_2B	FeB	15,5	1390	1615	1585, 1375

* Номери сплавів використані в рис. 1—6.

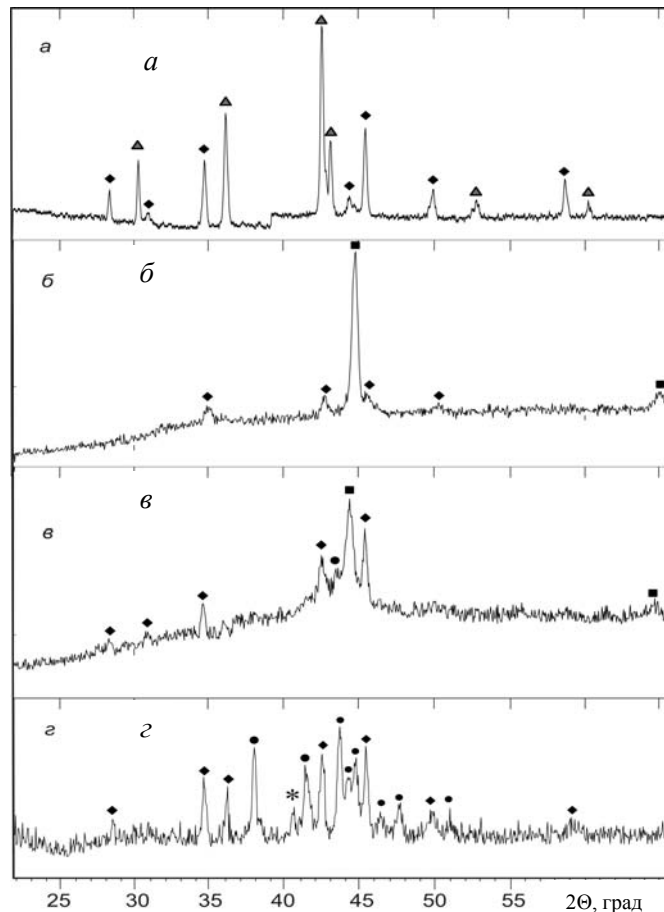


Рис. 3. Рентгенограми литих сплавів системи В—Fe—Мо (% (ат.)): *а* — сплав № 2 складу 20 Fe—40Мо—40В; *б* — № 5, 79Fe—9Мо—12В; *в* — № 9, 63Fe—25Мо—12В; *г* — № 12, 47Fe—41Мо—12В: ♦ — Mo_2FeB_2 ; ■ — $(\alpha\delta\text{-Fe})$; ● — $\mu\text{-Mo}_6\text{Fe}_7$; Δ — $\beta\text{-MoB}$; * — $\sigma\text{-MoFe}$.

лише дві фази: $(\alpha\delta\text{-Fe})$ і Mo_2FeB_2 (табл. 2; рис. 3, б). Сплав № 6 складається переважно з евтектики, тому важко визначити первинну фазу (рис. 6). Сплав № 7 повністю евтектичний і не містить первинно кристалізованих фаз (рис. 6). Можливо, евтектична складова включає моноваріантну двофазну евтектику $(\alpha\delta\text{-Fe}) + \text{Mo}_2\text{FeB}_2$ і трифазну $(\alpha\delta\text{-Fe}) + \text{Fe}_2\text{B} + \text{Mo}_2\text{FeB}_2$. Чітко видно, що кількість первинно кристалізованої фази $(\alpha\delta\text{-Fe})$ у сплавах складів $(85\text{—}76)\text{Fe}\text{—}(3\text{—}15)\text{Mo}\text{—}12\text{B}$ (№ 3—6) зменшується зі збільшенням вмісту в них молібдену. Це означає, що моноваріантна евтектична крива спільної кристалізації фаз із збільшенням вмісту молібдену наближається до ізоконцентрати бору 12% (ат.), на якій знаходяться склади сплавів, і перетинає її в точці складу сплаву № 7.

Методом РФА в сплавах складу $(63\text{—}70)\text{Fe}\text{—}(18\text{—}25)\text{Mo}\text{—}12\text{B}$ (№ 8 і 9) виявили ті самі фази $(\alpha\delta\text{-Fe})$ і Mo_2FeB_2 , а в сплаві $63\text{Fe}\text{—}25\text{Mo}\text{—}12\text{B}$ (№ 9), додатково до вказаних, — ще й фазу $\mu\text{-Mo}_6\text{Fe}_7$ (табл. 2; рис. 3, в). Мікроструктура цих двох сплавів дуже близька: спостерігається одна й та сама інтерметалідна первинно кристалізована фаза (світлі гладенькі зерна)

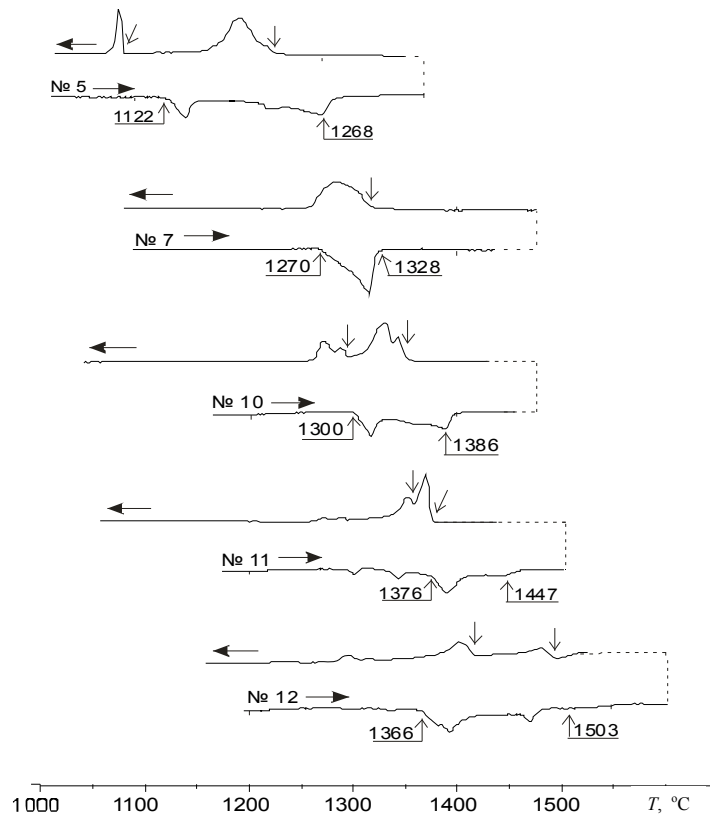


Рис. 4. Диференційні криві нагріву (\rightarrow) та охолодження (\leftarrow) литих сплавів системи В—Fe—Mo (номер кривої відповідає складу сплаву в табл. 2, 3. Температури початку і завершення плавлення (перша і друга стрілки \uparrow відповідно) та ефекти кристалізації на кривих охолодження (\downarrow).

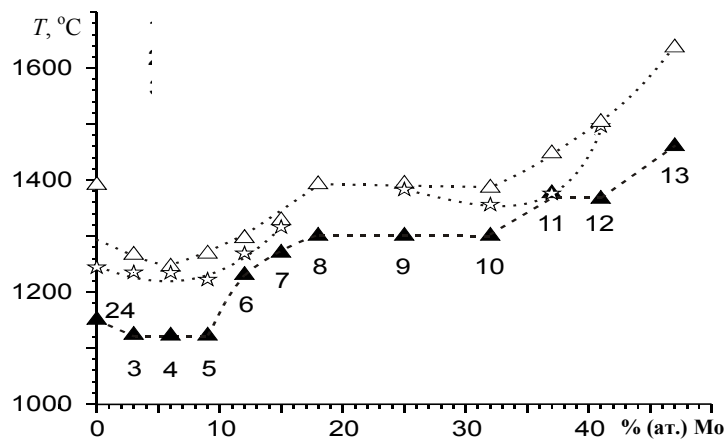


Рис. 5. Концентраційна залежність температур початку і кінця плавлення та початку кристалізації за даними ДТА для сплавів В—Fe—Mo з вмістом бору 12% (ат.): \blacktriangle , \triangle — початок та кінець плавлення; * — початок кристалізації. Цифри — номери сплавів.

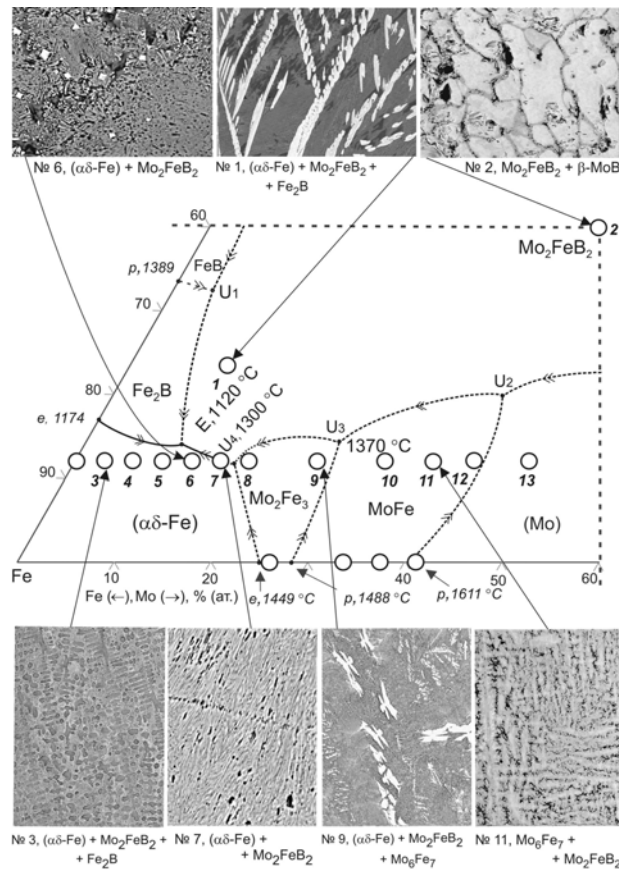


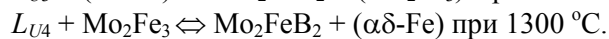
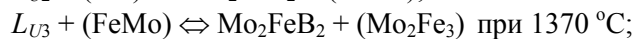
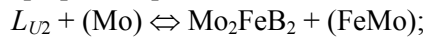
Рис. 6. Прогнозована проекція поверхні ліквідуса системи В–Fe–Mo у залізнму куті та мікроструктура литих сплавів.

та евтектика (рис. 6). Зерна первинно кристалізованої фази, яку ми трактуємо як $\mu\text{-Mo}_6\text{Fe}_7$ на підставі її мікротвердості і даних РФА, не містять жодних ознак перетворення в твердому стані. Це може вказувати на те, що ця фаза кристалізується безпосередньо з переохолодженої рідини, а не утворюється при охолодженні в твердому стані в результаті перитектичного перетворення за участю високотемпературної R-фази Mo_2Fe_3 , як можна було б очікувати, виходячи із будови подвійної системи Fe—Mo.

За даними РФА, у сплавах складу $(47\text{—}56)\text{Fe}\text{—}(32\text{—}41)\text{Mo}\text{—}12\text{B}$ (№ 10—12) містяться μ -фаза (Mo_6Fe_7) як основна і Mo_2FeB_2 . Крім того, в сплаві № 10, додатково до вказаних, виявлена фаза $(\alpha\delta\text{-Fe})$, а в сплаві № 12 — σ -фаза (MoFe) в невеликій кількості. Про наявність σ -фази свідчила лише одна слабка лінія з індексами (410) на рентгенограмах цього сплаву (як і для сплаву № 13 складу $41\text{Fe}\text{—}47\text{Mo}\text{—}12\text{B}$), що не накладалася на лінії інших фаз (див. рис. 3, з). На теоретичній рентгенограмі σ -фази інтенсивність цієї лінії становить 80%. Інші лінії σ -фази з такою самою або більшою інтенсивністю співпали з лініями μ -фази Mo_6Fe_7 . Металографічно у цих сплавах μ -фаза Mo_6Fe_7 спостерігається у вигляді дендритів (рис. 6), відносна кількість яких зростає при збільшенні вмісту молібдену. В зернах цих дендритів не виявлено слідів перетворень у твердому стані. Очевидно, що і в цих сплавах μ -фаза кристалізується з переохолодженого розплаву, можливо, як первинна.

Цікаво, що потрійні сплави містять менше σ -фази (MoFe) і більше μ -фази Mo_6Fe_7 порівняно з відповідними бінарними сплавами Fe—Mo складу $(43\text{—}59)\text{Fe—}(41\text{—}57)\text{Mo}$ (№ 22 і 23), тобто при близькому вмісті молібдену. При побудові проекції поверхні ліквідуса (рис. 6) припускається, що в області складів $(47\text{—}56)\text{Fe—}(32\text{—}41)\text{Mo—}12\text{B}$ первинно кристалізується σ -фаза (MoFe), однак це питання потребує подальшого вивчення. В мікроструктурі сплаву $41\text{Fe—}47\text{Mo—}12\text{B}$ (№ 13), наступного за вмістом молібдену на перерізі 12% (ат.) бору, чітко проявились дендрити первинної ОЦК фази на основі молібдену.

Попередній варіант проекції поверхні ліквідуса потрійної системи в області, багатій на залізо (рис. 6), побудовано за даними про фази, що кристалізуються первинно, за результатами ДТА потрійних литих сплавів та на базі діаграм стану бінарних обмежуючих систем. Поверхня ліквідуса включає поля первинної кристалізації фаз на основі FeB , Fe_2B , $\alpha\delta\text{-Fe}$, Mo_2FeB_2 , Mo_2Fe_3 (R), MoFe (σ) та Mo (рис. 6). Склад трифазної евтектики знаходиться поблизу сплавів № 5 і 6 при $75\text{Fe—}11\text{Mo—}14\text{B}$. Температура відповідної евтектичної нонваріантної рівноваги — $1120\text{ }^\circ\text{C}$ (рис. 5, 6). З урахуванням напрямку зміни температур плавлення сплавів та будови діаграми стану Fe—Mo зроблено висновок про існування нонваріантних чотирифазних рівноваг:



Склади рідкої фази, що знаходиться в цих нонваріантних рівновагах із твердими фазами, на рис. 6 показані приблизно.

Значення мікротвердості H_V фаз і евтектик наведені в табл. 3. Для $(\alpha\delta\text{-Fe})$ H_V становить 4,5 ГПа. Мікротвердість інтерметалідної фази $\mu\text{-Mo}_6\text{Fe}_7$ — ~ 11 ГПа, потрійної сполуки Mo_2FeB_2 — 27 ГПа. Мікротвердість евтектичної складової залежить від складу сплаву: у сплавах № 3—6 — 5,5 ГПа; у сплавах № 7, 8 — 4,5 ГПа, у сплавах № 9—11 — 7 ГПа, а в сплаві № 12 — 9,5 ГПа.

Висновки

Встановлено, що кристалізація сплавів потрійної системи B—Fe—Mo (як і подвійної Fe—Mo) на поду електродугової печі відбувається нерівноважно: із переохолодженого розплаву кристалізується μ -фаза (Mo_6Fe_7), а не R-фаза (Mo_2Fe_3), як слід було б очікувати за діаграмою стану системи Fe—Mo . Фаза $\mu\text{-}(\text{Mo}_6\text{Fe}_7)$ кристалізується первинно у сплавах ізоконцентрати 12% (ат.) B при вмісті молібдену 18—41% (ат.).

Підтверджено існування потрійної сполуки Mo_2FeB_2 ; встановлено, що вона плавиться конгруентно. Фази в області існування високотемпературного бориду Fe_3B ($\text{Mo}_2\text{Fe}_{13}\text{B}_5$ чи $\text{Mo}_{0,2}\text{Fe}_{2,8}\text{B}$) не виявлено.

Вперше побудовано попередній варіант проекції поверхні ліквідуса для багатой на залізо області системи. Встановлено температуру нонваріантної евтектичної рівноваги $L_E \leftrightarrow (\alpha\delta\text{-Fe}) + \text{Fe}_2\text{B} + \text{Mo}_2\text{FeB}_2$ — $1120\text{ }^\circ\text{C}$.

Найнижчу мікротвердість (4,5 ГПа) має фаза на основі $\alpha\delta\text{-Fe}$; найвищу (27 ГПа) — потрійна сполука Mo_2FeB_2 . Мікротвердість евтектичної складової сплавів залежить від складу і змінюється в межах 4,5—9,5 ГПа.

Автори висловлюють вдячність доктору хімічних наук, професору Т. Я. Великановій за плідне обговорення результатів, Л. А. Думі та В. М. Петюху — за допомогу в проведенні експерименту.

1. *Takagi K.* Development and application of high strength ternary boride base cermets // *J. Solid State Chem.* — 2006. — **179**. — P. 2809—2818.
2. *Youngguo W., Zhaoqian L.* Development of ternary-boride-based hard cladding material // *Mater. Res. Bull.* — 2002. — **37**. — P. 417—423.
3. *Кублій В. З., Бондар А. А., Уткін С. В. та ін.* Фазові рівноваги в нікелевому куті системи Мо—Ni—В при близьких до плавлення температурах // *Порошковая металлургия.* — 2008. — № 3/4. — С. 69—83.
4. *Korniyenko K., Bondar A.* Boron—iron—molybdenum // *Landolt-Börnstein, Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology (New Series) Group IV: Physical Chemistry. Vol. 11C3, Berlin, Heidelberg: Springer-Verlag, 2007.* — P. 354—367.
5. *Гладышевский Е. И., Федоров Т. Ф., Кузьма Ю. Б., Сколоздра Р. В.* Изотермическое сечение системы молибден—железо—бор // *Порошковая металлургия.* — 1966. — № 4. — С. 55—60.
6. *Haschke H., Nowotny H., Benesovsky F.* Investigation in the ternary systems {Mo, W}—{Fe, Co, Ni}—B // *Monatsh. Chem.* — 1966. — **97**, No. 5. — P. 1459—1468.
7. *Leithe-Jasper A., Klesnar H., Rogl P. et al.* Reinvestigation of isothermal section in M (M = Mo, W)—Fe—B ternary systems at 1323 K (in Japanese) // *J. Jpn. Inst. Met.* — 2000. — **64**, No. 2. — P. 154—162.
8. *Massalski T. B., Subramanian P. R., Okamoto H., Kasprzak L.* Binary Alloy Phase Diagrams. — 3 vols. — Ohio: ASM Internat., Materials Park, 1990. — 3589 p.
9. *Villars P., Calvert L. D.* Pearson's Handbook of Crystallographic Data for Intermetallic Phases. — 4 vols. — Ohio: ASM Internat., Materials Park, 1991. — 3566 p.
10. *Хансен М., Андерко К.* Структуры двойных сплавов: (Справ.). — М.: Металлургиздат, 1962. — Т. 1. — 608 с.
11. *Raghavan V.* The B—Fe—Mo (boron—iron—molybdenum) system // *Phase Diagrams of Ternary Iron Alloys.* — Calcutta: Indian Institute of Metals, 1992. — **6A**. — P. 365—369.
12. *Khan Y., Kneller E., Sostarich M.* Stability and crystallization of amorphous iron—boron alloys obtained by quenching from melt // *Z. Metallk.* — 1982. — **72**, No. 8. — P. 553—557.
13. *Khan Y., Kneller E., Sostarich M.* The phase Fe₃B // *Ibid.* — 1982. — **73**, No. 10. — P. 624—626.
14. *Rogl P.* The system B—N—Mo // *Phase Diagrams of Ternary Boron Nitride and Silicon Nitride Systems.* — Ohio: ASM Internat., Materials Park, 1992. — P. 33—36.
15. *Rieger W., Nowotny H., Benesovsky F.* The crystal structure of Mo₂FeB₂ (in German) // *Monatsh. Chem.* — 1964. — **95**. — P. 1502—1503.
16. *Hallems B., Wollants P., Roos J. R.* Thermodynamic reassessment and calculation of the Fe—B phase diagram // *Z. Metallkd.* — 1994. — **85**, No. 10. — P. 676—682.
17. *Диаграммы состояния двойных металлических систем: (Справ.).* В 3-х т. Т. 1. — М.: Машиностроение, 1996. — 992 с.
18. *Кочержинский Ю. А., Шишкин Е. А., Василенко В. И.* Аппарат для ДТА с термодатчиком до 2200 °С // *Диаграммы состояния металлических систем.* — М.: Наука, 1971. — С. 245—249.