



УДК 669.187.526:51.001.57

СТРУКТУРА СЛИТКОВ МОЛИБДЕНА, МОДИФИЦИРОВАННЫХ ДИСПЕРСНЫМИ ЧАСТИЦАМИ ВТОРОЙ ФАЗЫ

В. О. Мушегян

На основании многочисленных исследований процессов испарения и плавки металлов в электронно-лучевых установках определены пути преодоления хладноломкости в слитках молибдена. Экспериментально установлены способы повышения пластичности молибдена — рафинирование от примесей, измельчение структуры, введение модификаторов. Модифицирование молибдена карбидами циркония позволило существенно измельчить структуру слитков и отливок.

Basing on numerous investigations of processes of evaporation and melting of metals in electron beam units, the ways of cold brittleness prevention in molybdenum ingots were defined. Methods of improvement of molybdenum ductility, such as refining from impurities, structure refining, adding modifiers, were experimentally found. The molybdenum modifying by zirconium carbide allowed refining significantly the structure of ingots and castings.

Ключевые слова: электронно-лучевой переплав; молибден; слиток; кристаллизация; порог хладноломкости; высокотемпературная гетерогенизация; структура; включения

Слитки молибдена чрезвычайно чувствительны к неметаллическим примесям (особенно к кислороду), которые вызывают так называемый эффект хладноломкости — резкое снижение пластичности, особенно ударной вязкости металла при уменьшении температуры слитка до уровня 400 °С и ниже [1]. Зачастую слитки самопроизвольно разрушаются на отдельные кристаллиты при выемке из печи под действием внутренних напряжений.

На структуру слитков оказывают влияние не только общее количество примесей, но и размер зерна слитков [2]. При измельчении структуры слитка увеличивается суммарная площадь границ зерен. Поскольку на разрушение слитков влияют примеси, находящиеся вдоль границ зерна, при увеличении общей площади границ удельное количество примесей на единицу площади уменьшается, и пластичность слитков растет.

В то же время некоторые примеси, например углерод в молибдене, приводят к явлению высокотемпературной гетерогенизации, т. е. образованию частиц карбидов, сопровождающемуся измельчением зерна в слитках и повышением уровня механических свойств. Таким образом, существует некоторая немонотонная зависимость свойств молибденовых слитков от примесей, когда некоторые примеси в определенных количествах могут улучшать или ухудшать эти свойства [3]. Возможно нахождение экстремума зависимости, т. е. оптимального

количества примесей, максимально повышающего точку порога хладноломкости (рис. 1). Также эффективным может быть измельчение структуры слитков теплофизическими способами в результате интенсификации кристаллизации.

Задача оптимизации содержания примесей и структуры слитков для улучшения обрабатываемости молибденовых слитков при комнатных температурах является, безусловно, актуальной. Цель настоящей работы заключалась в достижении измельчения зерен первичной структуры слитка, что сопровождается улучшением последней.

Электронно-лучевая плавка способствует повышению значений свойств слитков молибдена путем рафинирования металла от примесей; введения других элементов в процессе плавки; регулирования

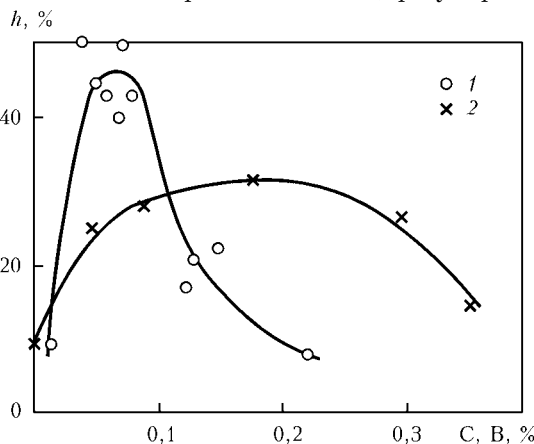


Рис. 1. Зависимость относительной осадки h от содержания углерода (1) и бора (2) в сплавах Mo-C и Mo-B [3]



Таблица 1. Химический состав исходного сырья и слитков молибдена при ЭЛПЕ

Вид продукции	Массовая доля элементов, %					
	C	S	Fe	Cu	O	N
Молибден металлический в виде спеченных брикетов (ТУ РА28-54-529-61-661-2007)	0,1	0,01	0,5	0,01	1,0	-
Слитки ЭЛПЕ диаметром 70 и 100 мм	0,002	<0,001	0,007	<0,001	0,0005	0,002

процесса кристаллизации слитков. Начало подобным исследованиям автора положили эксперименты по электронно-лучевому испарению и осаждению гетерогенных конденсатов [4–8].

Исследованы закономерности процесса электронно-лучевого испарения молибдена при получении конденсированных материалов типа Ni–Co–Cr–Al–Y–Mo [4], влияние тепловых условий кристаллизации при электронно-лучевом нагреве на структуру металлических материалов, механизм влияния концентрации частиц второй фазы в металлической матрице на структуру и механические свойства дисперсно-упрочненных материалов [5]. Как следует из работы [5], при некоторой объемной доле второй фазы, когда средний свободный путь Λ между частицами равен среднему размеру зерна D металлической матрицы, относительное удлинение двухфазных материалов достигает максимума. Значения Λ для сферических частиц определены из соотношения

$$\Lambda = \frac{2d}{3f} (1 - f),$$

где d – диаметр частиц; f – объемная доля второй фазы. Пика пластичности конденсатов, упрочненных оксидными частицами, достигали при условии $\Lambda = D$.

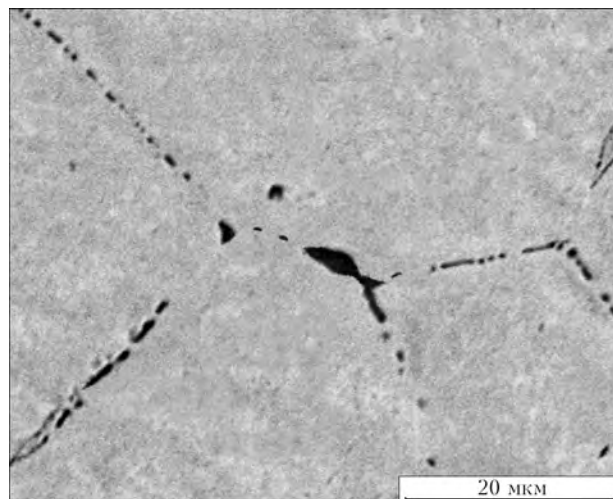


Рис. 2. Включения в молибденовых слитках ЭЛПЕ

Таблица 2. Результаты измерений зерна в отливке чистого молибдена, мкм

Номер зерна	Длина зерна	Ширина зерна	Номер зерна	Длина зерна	Ширина зерна
1	600	1800	11	1700	1700
2	2200	3500	12	2000	2300
3	1800	2500	13	6000	7000
4	2500	4500	14	1000	1200
5	5000	6800	15	1200	1500
6	500	1000	16	2000	3000
7	6000	8000	17	2500	3000
8	1200	3000	18	5000	7000
9	7000	8000	19	3500	8000
10	1500	2100			
Промежуточное среднее значение	2830	4120		2490	3470
Среднее значение			3200		

Установленные закономерности применены в настоящей работе при электронно-лучевой плавке молибдена с промежуточной емкостью (ЭЛПЕ), что позволило получить качественные слитки молибдена, содержащие оптимальное количество примесей и отличающиеся уменьшенным размером зерна [8]. Переплав с промежуточной емкостью позволил очистить исходный молибден брикетов ТУ РА28-54-529-61-661-2007 производства завода ОАО «Чистое железо» (Ереван) до 97 % молибдена: содержание кислорода уменьшено до 0,0005, углерода – до 0,002 мас. % (табл. 1). Применение периферийного нагрева [9]

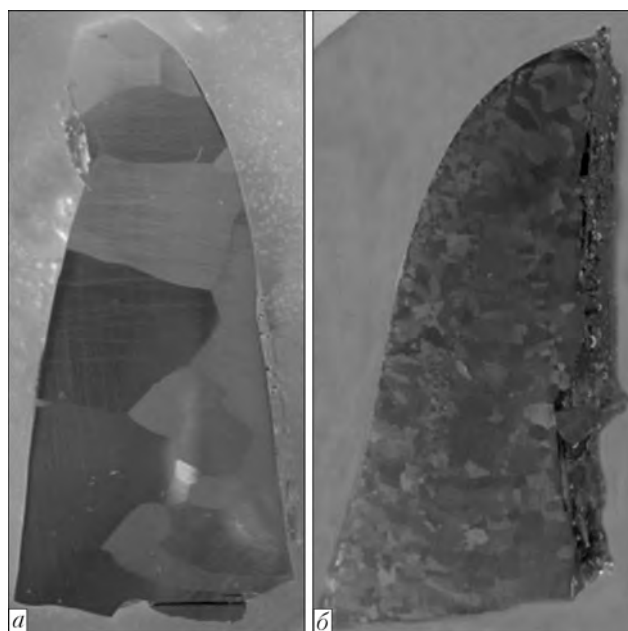


Рис. 3. Макроструктура фрагментов отливки 100×100×30 мм: а – чистый молибден; б – молибден +1 % карбида циркония (по шихте)

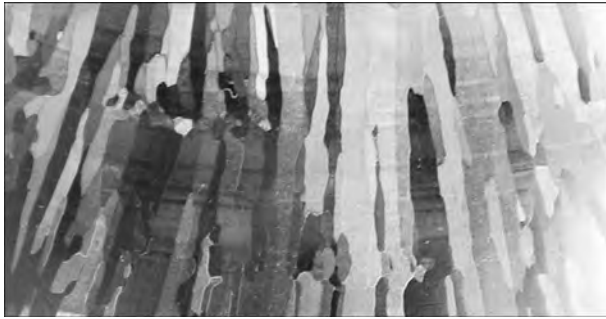


Рис. 4. Макроструктура слитка молибдена ЭЛПЕ диаметром 70 мм, модифицированного карбидом циркония

привело к существенному измельчению макроструктуры слитка, по сравнению со слитком молибдена, полученным с помощью традиционной электронно-лучевой технологии. Размер зерен уменьшился приблизительно в 5 раз — от 9 до 2 мм [8]. При этом размер неметаллических включений (карбида и оксиды молибдена) в экспериментальных слитках составил 0,15... 1,50 мкм, они имели правильную округлую форму (рис. 2).

Проведены эксперименты по влиянию частиц карбидов на структуру слитков (отливок) молибдена при электронно-лучевом переплаве. В исходный молибден чистотой 99,89 ($\pm 0,05$) % в процессе формирования шихты добавляли 1 % карбида циркония. Получены отливки 100×100 мм толщиной 30 мм как из исходного молибдена, так и из его сплава с карбидом циркония. Содержание усвоенного циркония, как показали данные спектрального анализа, составило 0,28 ($\pm 0,02$) %. Таким образом, степень перехода карбида циркония в отливку достигла 30 % от предварительной шихтовки. Фрагменты отливок изучали с точки зрения структуры и свойств металла. Исследования структуры (рис. 3) показали значительное уменьшение среднего размера кристаллитов — более, чем в 13 раз (3200:244 мкм). Размер зерна определяли для образца молибдена +1 % карбида циркония по методу секущих, для образца чистого молибдена — измерением линейных размеров всех зерен во взаимно перпендикулярных направлениях (табл. 2) на оптическом микроскопе «Неофот-32» с использованием металлографических шлифов после травления. Такое существенное уменьшение размеров зерна свидетельствует о модифицирующем влиянии карбида циркония на молибден.

Также из молибдена, модифицированного карбидом циркония, получены в печи ЭЛПЕ слитки в кристаллизаторе диаметром 70 мм. Макроструктура продольного сечения слитка представлена на рис. 4. Слиток состоит из вытянутых вдоль оси зерен с

поперечным сечением 1... 4 мм, что на порядок меньше, чем в слитках молибдена ЭЛП (11... 16 мм) [3].

Макрошлиф слитка однородный, без трещин, материал хорошо поддавался шлифовке. Растрескивания на отдельные кристаллиты, как в слитках чистого молибдена электронно-лучевой плавки с крупными зернами, не происходит. Определение твердости по Бринеллю на приборе ТШ-2М (при нагрузке 2943 Н, диаметре стального шарика 10 мм и времени выдержки 30 с) показали для образца молибдена +1 % карбида циркония значение 1430 МПа, образец чистого молибдена разрушился во время испытаний. При этом усредненное по результатам 12 испытаний значение микротвердости (прибор ПМТ-3, нагрузка 50 г, время нагрузки 10 с) образцов чистого молибдена и молибдена +1 % карбида циркония почти не различается — соответственно 2280 и 2460 МПа.

Средняя микротвердость образца металла слитка при нагрузке 100 г составила 2160 МПа, что несколько ниже, чем для отливки толщиной 30 мм.

Таким образом, путем модифицирования литого молибдена небольшим количеством (до 1 %) карбида циркония получено существенное уменьшение размера зерна (до 13 раз) как в отливках, так и в слитке.

1. Моргунова Н. Н., Клыпин Б. А., Бояришинов В. А. Сплавы молибдена. — М.: Металлургия, 1975. — 392 с.
2. Подрезов Ю. Н., Даниленко В. И., Писаренко В. А. Влияние размера зерна на параметры упрочнения // Электронная микроскопия и прочность материалов. Труды ИПМ. — 2010. — № 17. — С. 12–19.
3. Мовчан Б. А., Статкевич В. Н. Повышение пластичности литых и рекристаллизованных сплавов молибдена при выделении высокотемпературной второй фазы // Изв. АН СССР. Металлы. — 1969. — № 2. — С. 129–136.
4. Структура и свойства конденсированных материалов Ni-Co-Cr-Al-Y-Mo, Ni-Co-Cr-Al-Y-NbC / В. И. Топал, В. А. Осокин, Б. А. Мовчан, В. О. Мушегян // Спец. электрометаллургия. — 1987. — Вып. 62. — С. 62–66.
5. Исследование структуры и свойств дисперсно-упрочненных материалов Ni-Cr-Al₂O₃, Ni-Cr-Y-Al₂O₃ / Б. А. Мовчан, В. О. Мушегян, Т. А. Молодкина, Н. И. Гречанюк // Пробл. спец. электрометаллургии. — 1988. — № 4. — С. 47–50.
6. Мушегян В. О., Гречанюк Н. И., Мовчан Б. А. Структура и свойства пористых конденсатов NiCrY-Al₂O₃ // Спец. электрометаллургия. — 1985. — Вып. 58. — С. 63–68.
7. Структура и некоторые свойства толстых вакуумных конденсатов Ti-C / А. С. Лисилян, Е. В. Черненко, В. О. Мушегян, Б. А. Мовчан // Пробл. спец. электрометаллургии. — 1990. — № 3. — С. 65–68.
8. Мушегян В. О. Электронно-лучевая плавка с промежуточной емкостью — эффективный способ повышения механических свойств молибдена // Современ. электрометаллургия. — 2010. — № 9. — С. 28–31.
9. Жук Г. В. Влияние мощности электронно-лучевого нагрева на структуру и свойства титановых слитков // Металлург. и горноруд. пром-сть. — 2003. — № 3. — С. 36–38.

ГП НТЦ «Патон-Армения», Киев

Поступила 10.01.2012