

Академик Н. В. АГЕЕВ, Д. В. ИГНАТОВ, М. М. КАНТОР,
Н. Н. БОКАРЕВА, М. С. МАКУНИН

ВЛИЯНИЕ УГЛЕРОДА НА ФОРМИРОВАНИЕ СТРУКТУРЫ СЛИТКОВ МОЛИБДЕНА

Известно, что даже малые количества других компонентов и примесей, присутствующих в расплаве, оказывают на процесс кристаллизации очень большое влияние (¹⁻³). Поскольку в литом молибдене при современных методах производства наиболее распространенной примесью является углерод (^{4,5}), представляется важным изучение влияния различных концентраций углерода в молибдене на формирование структуры его слитков.

Объектами исследования служили слитки молибдена весом $\sim 2,5$ кг, выплавленные методом капельной плавки в лабораторной электронно-лучевой печи мощностью 50 кВт и затвердевавшие в водоохлаждаемом медном кристаллизаторе. Режим плавки характеризовался следующими параметрами: мощность электронного луча 35—37 кВт, скорость плавки 4,0—5,0 кг/час, скорость вытягивания слитка 12 мм в мин., диаметр кристаллизатора 50 мм; давление остаточных газов в плавильной камере $1 \cdot 10^{-4}$ тор. В качестве шихты использовались металлокерамический молибден марки МЧ и карбид молибдена с содержанием углерода 6,0—6,2 вес.%. Крупка карбида молибдена закладывалась в отверстия, высверленные по длине прутка молибдена, служившего расходным электродом. Было выплавлено 6 слитков молибдена с различным содержанием углерода. Определение концентраций остаточного углерода в них проводилось методом сжигания с кондуктометрическим окончанием (⁶).

Были изучены размеры столбчатых кристаллов слитков, а также направления их роста в зависимости от содержания углерода в сплаве. Для изучения направлений роста столбчатых кристаллов от каждого слитка на одной и той же высоте вырезали темплеты и готовили на них макрошлифы вдоль оси слитка. Выявление макроструктуры проводилось методом электролитического травления (⁷) с предварительным удалением электролитической полировкой наклепанного слоя металла. На выявленных травлением зернах рентгенографическим методом (обратная съемка по Лауэ) определяли отклонение кристаллографического направления $\langle 100 \rangle$ (принимая на основании ранее полученных данных (⁸), что оно является направлением роста столбчатых кристаллов) от оси слитка.

На рис. 1 показаны макроструктуры изученных слитков. Во всех слитках наблюдаются две зоны зерен. Узкую наружную зону составляют мелкие, равноосные зерна. Большую же часть слитков занимают столбчатые кристаллы. Ни в одном из изученных слитков равноосных зерен в середине слитка не наблюдалось. Обращают на себя внимание очень большие размеры столбчатых кристаллов: в слитке молибдена с 0,010% углерода длина отдельных кристаллов составляет 50—70 мм.

Крупнокристалличность слитков, выплавляемых методом капельной электроннолучевой плавки, связана со спецификой нагрева и теплоотвода, которая обуславливает очень малую глубину жидкой ванны. Так, в работе (⁹) при перегреве поверхности металла на $\approx 500^\circ$ глубина жидкой ванны составляла всего 20—25 мм. Незначительная глубина жидкой ванны, малая скорость кристаллизации, существование постоянного на протяжении всей плавки температурного градиента (ибо в капельной электронно-

лучевой плавке процессы плавления и затвердевания совмещены по времени) приводят к тому, что, несмотря на наличие очень значительного градиента температур, кристаллизация молибдена протекает при небольшом начальном переохлаждении. Количество образующихся зародышей пропорционально величине этого переохлаждения. Поскольку переохлаждение, необходимое для образования зародышей, значительно больше переохлаждения, обеспечивающего их рост, можно полагать, что все зароды-

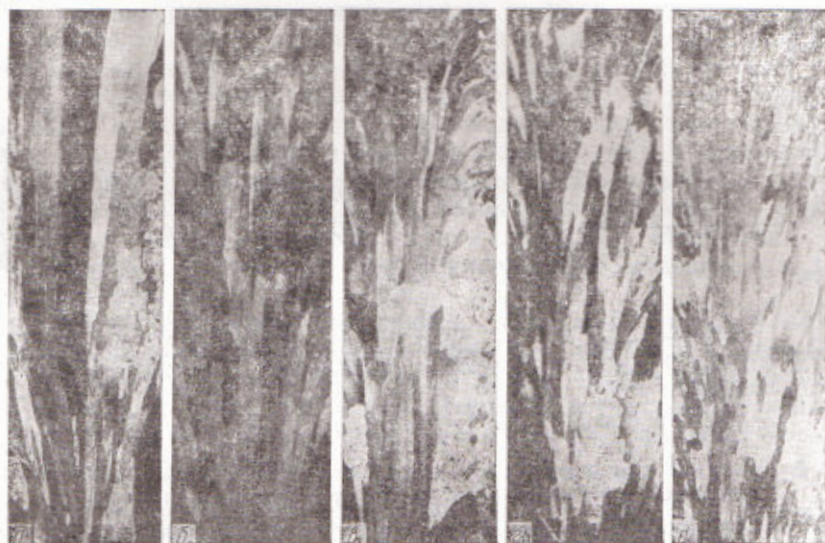


Рис. 1. Макроструктура слитков сплавов молибден — углерод (уменьшено в 2 раза). Количество остаточного углерода (%): а — 0,010; б — 0,015; в — 0,022; г — 0,040; д — 0,050

ши образуются на ранней стадии кристаллизации, когда переохлаждение максимально (²). Кроме того, при описываемом методе производства слитков неизбежен значительный перегрев жидкого металла, что также приводит к увеличению начального размера зерен.

По этим причинам слитки нелегированного молибдена, полученные методом капельной электроннолучевой плавки, состоят из отдельных крупных столбчатых кристаллов.

Из макроструктур, представленных на рис. 1, также видно, что, как уже сообщалось (¹⁰, ¹¹), повышение концентрации углерода в молибдене приводит к измельчению кристаллов слитка. При этом особенно резко уменьшается длина столбчатых кристаллов (рис. 2), несколько слабее уменьшается ширина их. Следует также отметить, что в описанных условиях получения слитков молибдена наиболее эффективными оказались малые добавки углерода (вплоть до 0,020—0,025%).

Дополнительные сведения о влиянии содержания углерода на формирование структуры его слитков дает изучение направлений роста отдельных кристаллов. На стандартных стереографических треугольниках (рис. 3) с осью проекций $\langle 100 \rangle$ представлены ориентировки столбчатых кристаллов относительно оси слитка для сплавов молибдена с различным содержанием углерода. Видно, что хотя каждый кристалл в отдельности растет в направлении, близком к $\langle 100 \rangle$, в слитке молибдена с 0,01% углерода текстура кристаллизации по существу отсутствует (рис. 3а). Повышение содержания углерода ведет к формированию текстуры кристаллизации, стягивая ориентировки отдельных кристаллов к полюсу $\langle 100 \rangle$. При содержании в сплаве 0,02% углерода уже большинство столбчатых кристаллов ориентировано вблизи полюса $\langle 100 \rangle$ (рис. 3в).

Явление формирования в слитках молибдена (при введении в них углерода) волокнистой текстуры с осью $\langle 100 \rangle$ описывалось в работе (¹²), однако, там оно отмечалось при концентрациях углерода, отличных от 0,02%, что возможно, связано с различиями в условиях проведения плавки и затвердевания слитков. В наших опытах повышение содержания углерода в молибдене до 0,04—0,05% привело к появлению в макроструктуре слитков отдельных зерен, ориентация которых весьма далека от оси текстуры $\langle 100 \rangle$ (рис. 3*д, е*).

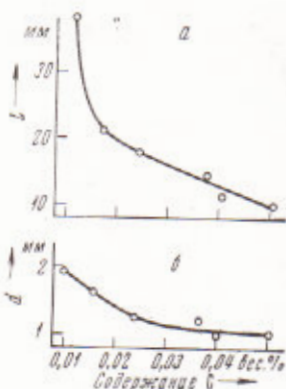


Рис. 2

Рис. 2. Длина (*а*) и ширина (*б*) кристаллов в столбчатой зоне слитков сплавов молибден — углерод в зависимости от содержания углерода

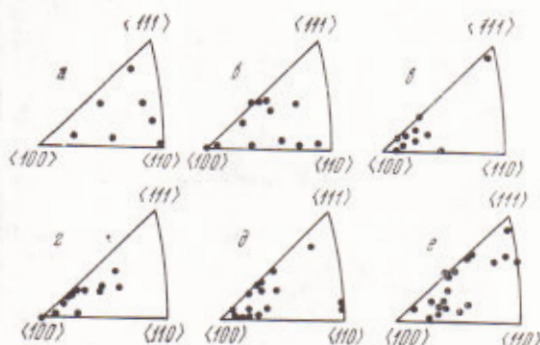


Рис. 3

Рис. 3. Ориентировка кристаллов в столбчатой зоне слитков сплавов молибден — углерод при содержании углерода (%): *а* — 0,010; *б* — 0,015; *в* — 0,022; *г* — 0,037; *д* — 0,040; *е* — 0,050

Причина этих явлений, по-видимому, состоит в том, что при неравновесной кристаллизации молибдена происходит непрерывное обогащение углеродом слоя жидкой фазы на границе ее раздела с твердой. Поэтому соответствующий объем расплава оказывается в состоянии концентрационного переохлаждения (¹⁻³), которое появляется сразу же после начала кристаллизации. С повышением содержания углерода объем переохлажденного расплава увеличивается. При концентрации углерода 0,04—0,05% он становится столь значительным, что оказывается возможным независимое зарождение кристаллов в жидкой фазе перед фронтом кристаллизации. Большинство этих вновь образовавшихся кристаллов, по-видимому, поглощается основной массой твердой фазы еще до столкновения друг с другом, и они проявляются в макроструктуре слитков как отдельные случайным образом ориентированные небольшие зерна. Некоторые из них и были обнаружены при рентгенографическом изучении направлений роста столбчатых кристаллов (рис. 3*д, е*).

Кроме того возможно, что углерод является поверхностноактивным веществом по отношению к молибдену (как известно, он является таковым по отношению к железу (¹³)). В этом случае увеличение числа зародышей кристаллов с повышением содержания углерода является результатом понижения поверхностного натяжения на границе раздела зародыш — переохлажденный расплав и облегчения в связи с этим работы образования зародышей (^{14, 15}). Возрастание числа зародышей кристаллов по мере увеличения концентрации углерода в молибдене приводит к увеличению выделения скрытой теплоты плавления. В результате в сплавах с большим содержанием углерода рост кристаллов происходит при меньшем переохлаждении. Поэтому с повышением содержания углерода в молибдене длина столбчатых кристаллов уменьшается (рис. 2).

При определенной концентрации углерода в молибдене появляются дендриты в количестве, достаточном для образования текстуры в слитке. Формирование текстуры происходит посредством отбора дендритов, наиболее благоприятно ориентированных по отношению к направлению теплоотвода, и вытеснению остальных (¹⁶).

Таким образом, повышение содержания углерода в молибдене приводит к изменению разориентировки границ зерен. Она минимальна в слитках тех сплавов, в которых наиболее четко выражена текстура кристаллизации. Большая разориентировка границ зерен в слитках молибдена с небольшим содержанием углерода может быть одним из факторов, приводящих к повышенной межзеренной хрупкости таких слитков (¹⁰, ¹¹). Известно также, что подвижность границы зависит от разности ориентировок зерен по обе стороны ее (¹⁷). Наибольшей подвижностью обладают границы, разделяющие зерна с большим углом относительной разориентировки. Малоугловые границы менее подвижны. Следовательно, уменьшение разориентировки соседних зерен, которым сопровождается интенсивное развитие текстуры кристаллизации в слитках молибдена с 0,02--0,03% углерода, должно приводить к уменьшению подвижности границ зерен в этих слитках.

Полученные результаты показывают, что концентрация углерода в расплаве молибдена существенным образом влияет на формирование структуры слитков, воздействуя как на процесс образования зародышей, так и на процесс роста кристаллов. Добавкой определенного количества углерода характеристики структуры слитков молибдена могут быть изменены в нужном направлении.

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

Поступило
30 I 1971

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Дж. Раттер, Сборн. Жидкие металлы и их затвердевание, М., 1962, стр. 272.
² Дж. Уолкер, Сборн. Жидкие металлы и их затвердевание, М., 1962, стр. 355.
³ Б. Чалмерс, Теория затвердевания, М., 1968. ⁴ Н. В. Агеев, Д. В. Игнатов, М. М. Кантор, ДАН, 167, № 3, 685 (1966). ⁵ Н. В. Агеев, Д. В. Игнатов и др., ДАН, 179, № 6, 1400 (1968). ⁶ Ю. И. Быковская, Сборн. Проблемы большой металлургии и физической химии новых сплавов, М., 1965, стр. 280. ⁷ Ю. И. Демкин, Зав. лаб., № 8, 986 (1961). ⁸ Н. В. Агеев, Д. В. Игнатов, М. М. Кантор, ДАН, 184, № 5, 1088 (1969). ⁹ H. Westmeyer, H. Förster, Neue Hütte, H. 9, 535 (1964). ¹⁰ K. Tsuya, N. Aritomi, Trans. Nat. Res. Inst. Metals, 9, № 1, 30 (1967). ¹¹ Б. А. Мовчан, М. В. Мальцев и др., Сборн. Технологии тугоплавких металлов и специальных сплавов, М., 1968, стр. 91. ¹² Б. А. Мовчан, Т. А. Молодкина, В. Н. Статкевич, Физ. и хим. обработки матер., № 6, 43 (1969). ¹³ А. И. Духин, Сборн. Проблемы физики металлов и металловедения, в. 6, М., 1959, стр. 9. ¹⁴ В. К. Семенченко, Поверхностные явления в металлах и сплавах, М., 1957. ¹⁵ В. И. Данилов, Д. С. Каменецкая, Сборн. Проблема физики металлов и металловедения, в. 2, М., 1951, стр. 3. ¹⁶ D. Walton, B. Chalmers, Trans. Met. Soc. AIME, 215, № 3, 447 (1959). ¹⁷ К. Т. Ост, Дж. Раттер, Сборн. Возврат и рекристаллизация металлов, М., 1966, стр. 123.