

Член-корреспондент АН СССР Е. М. САВИЦКИЙ, Г. С. БУРХАНОВ,
В. М. КИРИЛЛОВА, Е. В. ОТТЕНБЕРГ

О ФОРМЕ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ КАРБИДОВ В МОЛИБДЕНЕ

Известно, что хрупкость молибдена и вольфрама в литом состоянии вызвана примесями внедрения и прежде всего углеродом (¹). Это связано с ничтожно малой растворимостью углерода в этих металлах и образованием их стабильных карбидов. Термодинамические расчеты показывают, что предельная растворимость углерода в вольфраме при комнатной температуре и нормальном давлении составляет всего 10^{-22} %, а для молибдена 10^{-23} % (²). Образующаяся карбидная фаза располагается в виде включений в вольфрамовой или молибденовой матрице или в виде пленок по границам кристаллов и служит концентратором напряжений и источником возникновения трещин, вызывающих хрупкое разрушение образцов и изделий. Поэтому важно детально изучить морфологию и распределение включений (и прежде всего карбидов) в литом молибдене и вольфраме.

Как известно, очень большую информацию о внешнем виде, размерах и местах расположения включений можно получить с помощью фрактрографического метода, т. е. анализа поверхности изломов. В большинстве предыдущих работ (³⁻⁶) использовали именно этот метод и изучали включения с помощью светового и электронного микроскопа с реплик, снятых с плоских шлифов или изломов образцов.

В нашей работе для решения поставленной задачи, кроме светового микроскопа, применялся сканирующий (растровый) электронный микроскоп GSM-U3 в режиме вторичных электронов при ускоряющем напряжении 25 кВ, который позволил получить в виде объемных снимков * новую информацию о форме и расположении включений. Мы исследовали молибден электронно-лучевой плавки с 0,08 вес. % углерода и молибден дуговой плавки с 0,1 % и 0,01 вес. % углерода. Масса образцов 50 г.

По данным равновесной диаграммы состояния молибден — углерод, ближайший к молибдену карбид имеет стехиометрическую формулу Mo_2C и образуется по эвтектической реакции при $2170^\circ C$ (⁷). При кристаллизации в неравновесных условиях (на водоохлаждаемом медном поде), как это было в наших опытах, расположение дикарбида молибдена в молибденовой матрице имеет специфический характер.

Как показала световая микроскопия на поперечных полированных шлифах молибдена с 0,08 вес. % углерода, карбиды молибдена располагаются как внутри кристаллов, так и на их границах. При уменьшении содержания углерода до 0,01 вес. % карбиды располагаются только на границах.

В поперечном сечении образца Mo_2O почти одинаковы по форме (округлые, эллипсоидные). Отличаются они только по размерам. Средний размер $0,05 \times 0,002$ мм² (рис. 1а). На самом деле, как показала сканирующая электронная микроскопия, форма карбидов очень разнообразна; некоторые из них похожи на листья, другие на перья (рис. 1б, в), третьи — на острые пины. В молибдене дуговой плавки с 0,01 вес. % углерода карбиды имеют вид исключительно острых пипов (рис. 1г).

* Снимки получены при участии Е. А. Войтеховой и М. П. Шебатина.

Отличаются карбиды и по размерам. В крупнозернистом молибдене с 0,08 вес.% углерода размер их $0,02 \times 0,01$ мм²; в мелкозернистом $0,003 \times 0,0006$ мм².

Карбиды строго ориентированы относительно матрицы образца. Кроме того, они расположены не равномерно по всему образцу, а избирательно. Лишь некоторые (100)-границы зерен густо усеяны включениями, а другие остаются совершенно чистыми.

Наличие карбидных включений подтверждено результатами локально-го рентгеноструктурного анализа плоских участков излома молибдена.

Большинство карбидных включений в молибдене, содержащем не менее 0,08 вес.% углерода, имеет дендритную форму. Такая форма карбидов позволяет предположить, что они кристаллизуются непосредственно из расплава благодаря неравновесным условиям кристаллизации и при наличии локальных объемов с повышенным содержанием углерода. Карбиды такой формы опасны, так как являются концентраторами напряжений и вызывают зарождение трещин. Одним из методов борьбы с этим является придание включениям другой формы, благоприятствующей деформации и не вызывающей трещинообразования (глобулярной). Этого, по-видимому, можно добиться методами соответствующей механической и термической обработки.

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

Поступило
31 X 1973

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Е. М. Савицкий, Г. С. Бурханов, Металловедение сплавов тугоплавких и редких металлов, «Наука», 1971. ² E. Fromm, E. Gebhardt, V. Roy, Zs. Metallkunde, В. 57, 803 (1966). ³ C. O. Zafree, F. K. Landgrof, Trans. AIME, v. 41, 396 (1949). ⁴ C. N. Reid, Trans. AIME, v. 233, 834 (1965). ⁵ Ф. Крумпгольд, Сборн. Новые тугоплавкие металлические материалы, М., 1971, стр. 93. ⁶ I. P. Touboul, L. Minel, I. P. Landerson, Influence du Carbone et de L-oxygene sur le comportement fragile du molybdene, VII Plansee Seminaire IV, Reutte 21—25 VI, 1971, p. 100. ⁷ E. Rudy, St. Windisch et al., Trans. Metallurg. Soc. AIME, v. 239, 1247 (1967).

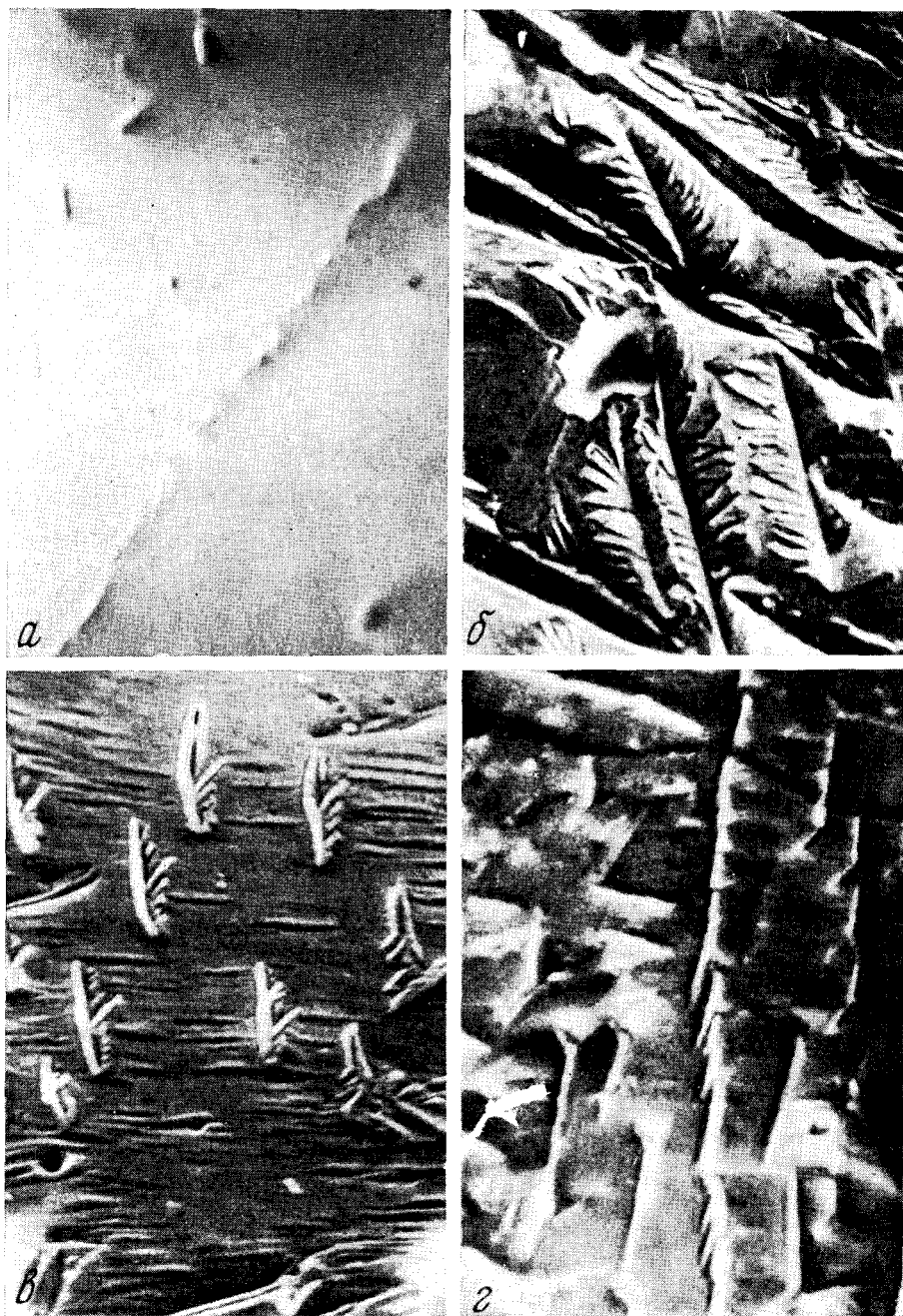


Рис. 1. Микрофотографии поверхности изломов литого молибдена, содержащего включения карбидов. *a* — 0,08 вес. % углерода; снимок в световом микроскопе поверхности шлифа, 1000 \times . Карбиды имеют вид сферических включений по границам и внутри кристаллов молибдена; *б* — тот же образец в месте излома; сканирующая электронная микроскопия, 1000 \times , увеличение при съемке 4 \times ; расположение карбидов молибдена в виде лепестков на поверхности излома; *в* — карбиды имеют вид шипов, 3000 \times , увеличение при съемке 4 \times ; *г* — 0,01 вес. % углерода; карбиды располагаются в виде «строчек» на границах (и субграницах) кристалла молибдена; 3000 \times , увеличение при съемке 4 \times .