

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

О ФОРМЕ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ОКИСЛОВ В МОЛИБДЕНЕ

Известно, что для твердого молибдена характерна ничтожно малая растворимость примесей внедрения. Предельная растворимость углерода и кислорода, например, равна соответственно 10^{-22} и 10^{-23} вес. % при комнатной температуре и нормальном давлении (¹). Содержание примесей выше пределов растворимости приводит к образованию карбидных и окисных включений, располагающихся по границам кристаллов и вследствие своей хрупкости катастрофически снижающих прочность и деформируемость молибдена (²).

Ранее мы установили различные формы распределения карбидов в литом молибдене внутри кристаллов и на их границах.

Здесь мы исследовали форму и расположение окисных включений в литом молибдене. Для этой цели применялся фрактографический метод, т. е. анализ поверхности изломов. В ранее проведенных работах по изучению окислов в молибдене (^{3, 4}) применяли световой оптический микроскоп и электронный микроскоп с реплик. В настоящей работе, кроме светового микроскопа, применялся сканирующий (растровый) микроскоп GSM-U3 в режиме вторичных электронов при ускоряющем напряжении 25 кВ, позволивший получить объемные снимки*, выявившие форму и расположение окисной фазы в литом молибдене.

Исследовали молибден дуговой плавки с 0,1 и 0,01 вес. % кислорода. Масса образцов 50 г.

Молибден образует с кислородом 8 окислов. Из них наиболее устойчивы MoO_3 и MoO_2 (⁵). По данным световой микроскопии полированных шлифов молибдена с 0,01 вес. % кислорода окислы располагаются по границам и субграницам кристаллов молибдена в виде цепочки мелких круглых включений (рис. 1а, см. вкл. к стр. 1301). На самом деле, как показала сканирующая электронная микроскопия, окислы располагаются на поверхности кристаллов в виде пленки, покрытой порами (рис. 1б). Количество пор на поверхности различных кристаллов неодинаково: на некоторых пленках наблюдается несколько пор, а другие сплошь усеяны ими. На изломе в световом оптическом микроскопе такая пленка имеет светло-серый цвет. Состав пленки соответствует MoO_2 , что было установлено с помощью ионного микроанализатора типа «Камека».

При увеличении содержания кислорода до 0,1 вес. % окислы покрывают поверхность всех кристаллов молибдена в виде сплошной пленки толщиной 2—10 мкм, местами разорванной (рис. 1в, г). Это наблюдается как в световом, так и в сканирующем электронном микроскопе. Однако последний позволил также наблюдать некоторую закономерность в форме кристаллизации окисной пленки: она состоит либо из отдельных параллельных состыкованных пластин, либо из дискообразных выделений (рис. 1д). На изломе в световом оптическом микроскопе такая пленка имеет коричневый цвет, что обусловлено увеличением ее толщины при увеличении содержания кислорода. Состав пленки также соответствует MoO_2 .

По данным равновесной диаграммы состояния $\text{Mo}-\text{O}_2$ ближайший к молибдену окисел имеет стехиометрическую формулу MoO_2 и образуется

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

по эвтектической реакции при 2100°С при содержании кислорода более 0,012 вес.%. В силу неравновесных условий кристаллизации, которые имели место в нашем опыте, на медном водоохлаждаемом поде, эвтектические выделения наблюдаются при содержании кислорода менее 0,01 вес.%.

Кристаллизация окисных включений в виде пленок по границам кристаллов литого молибдена служит причиной слабого сцепления кристаллов между собой. Меняя форму и распределение окисных выделений модифицирующими добавками и термообработкой, по-видимому, можно создать благоприятные условия для успешной обработки металла даже при относительно высоком содержании кислорода.

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

Поступило
1 XI 1973

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ E. Fromm, E. Gihardt, U. Roy, Zs. Metallkunde, В. 57, 808 (1966). ² E. М. Са-вицкий, Г. С. Бурханов, Металловедение тугоплавких и редких металлов, «Наука», 1971. ³ А. Н. Зеликман, Молибден, М., 1970, стр. 256. ⁴ Ф. Крумпхольд, Сборн. Новые тугоплавкие металлические материалы, М., 1971, стр. 93. ⁵ Т. С. Спейси, Дж. Вульф, Сборн. Молибден, ИЛ. 1962, стр. 176.