

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

## О ФОРМЕ КАРБИДОВ И ОКИСЛОВ В ЛИТОМ ВОЛЬФРАМЕ

Свойства вольфрама в значительной степени обусловлены чрезвычайно низкой растворимостью элементов внедрения. По термодинамическим расчетам растворимость углерода в вольфраме при комнатной температуре и нормальном давлении составляет  $10^{-22}$  вес. % (1). Содержание примесей выше пределов растворимости приводит к образованию включений, располагающихся по границам и внутри кристаллов и вследствие своей хрупкости катастрофически снижающих прочность и деформируемость вольфрама (2).

Ранее мы исследовали морфологию и распределение карбидных и окисных включений в литом молибдене (3, 4). В данной работе изучались форма, размеры и распределение карбидов и окислов в литом вольфраме фрактографическим методом с помощью светового и сканирующего (растрового) электронного микроскопа GSM-U3\*. Микроанализатор, которым оснащен микроскоп, позволил провести микрорентгеновский анализ непосредственно исследуемых участков изломов вольфрама с разным содержанием углерода и кислорода и подтвердить наличие карбидных и окисных включений.

В качестве объекта исследования использовали вольфрам дуговой плавки, содержащий 0,1; 0,01; 0,08; 0,005; 0,003 и 0,001 вес. % углерода, а также вольфрам дуговой плавки, содержащий 0,08; 0,05; 0,03; 0,01 и 0,005 вес. % кислорода. Все образцы, содержащие указанные количества углерода, разрушались, главным образом, интеркристаллитно (рис. 1а).

Методом световой микроскопии карбиды вольфрама обнаружены на поперечных полированных шлифах образцов вольфрама, содержащих не менее 0,1–0,05 вес. % углерода. Карбиды наблюдали как внутри зерна, так и на границах. По форме  $W_2C$  почти одинаковы, округлые, эллипсоидные, средний размер 10 мкм (рис. 1б).

Как показала сканирующая электронная микроскопия, форма карбидов вольфрама очень разнообразна: это либо крупные конгломераты сросшихся дендритов (0,1 вес. % углерода), либо колонии листообразных включений (0,05 вес. % углерода), упорядоченно расположенных в вольфрамовой матрице (рис. 1в).

---

Рис. 1. Микрофотографии поверхности хрупких изломов литого вольфрама, содержащего включения карбидов (0,05 вес. % углерода).

а — участок межкристаллитного излома; вся поверхность центрального кристалла покрыта карбидными включениями, 300×; б — снимок в световом оптическом микроскопе поверхности шлифа того же образца в поперечном направлении, 1000×; карбиды имеют вид округлых эллипсоидных включений; в — то же, но в месте излома; сканирующая электронная микроскопия, 3000×; колонии карбидов в форме лепестков упорядоченно расположены относительно вольфрамовой матрицы; г — то же, но 0,008 вес. % углерода; карбидные включения имеют перистую форму, 8000×

Рис. 2. Микрофотографии поверхности хрупких изломов литого вольфрама, содержащего включения окислов (сканирующая электронная микроскопия)

а — 0,005 вес. % кислорода; участок межкристаллитного излома; поверхности трех примыкающих кристаллов покрыты окисными пленками эллипсоидной формы размером 1 мкм, 1000×; б — то же, 8000×; в — 0,08 вес. % кислорода; размер пленок увеличивается до 10 мкм, 3000×

\* В работе принимали участие Е. А. Войтехова и М. П. Шебатниов.

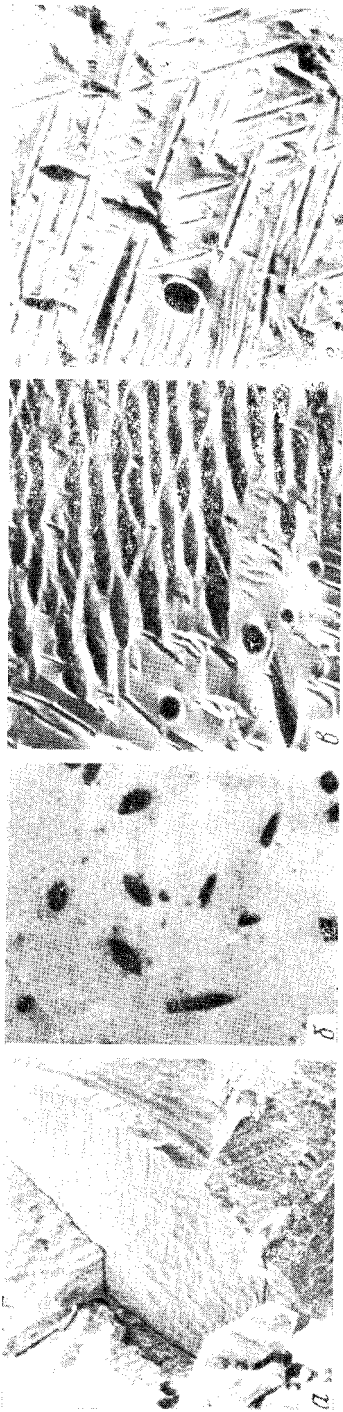


Рис. 1

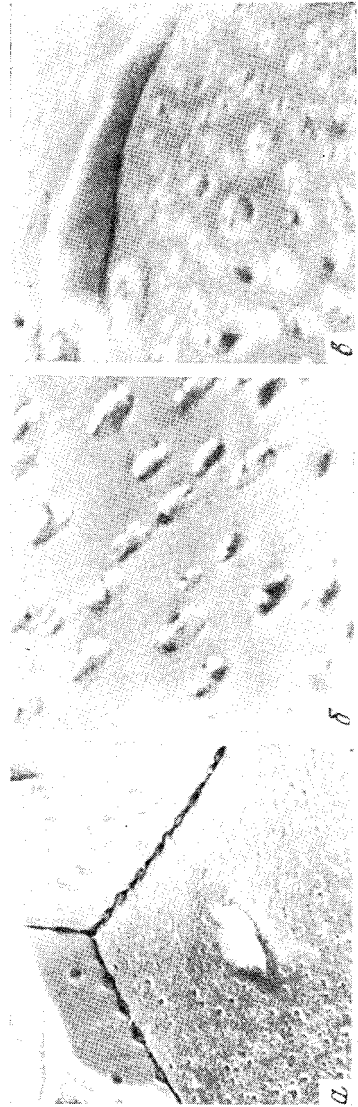


Рис. 2

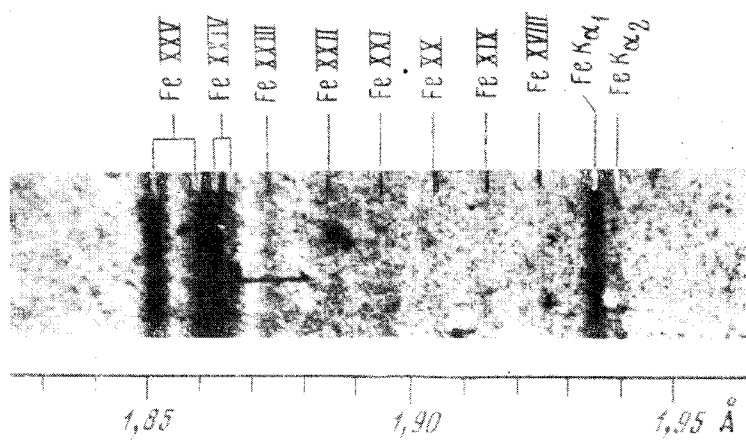


Рис. 2. Лабораторный спектр железа (контрастировано)

При уменьшении содержания углерода до 0,03—0,01 вес. % размеры включений  $W_2C$  уменьшаются до 1 мкм, форма их перистая (рис. 1а). При содержании углерода менее 0,01 вес. % размер включений карбидов уменьшается до 0,1 мк; такие карбиды имеют вид шипов.

Дендритную форму  $W_2C$  можно связать с особенностями кристаллизации вольфрама, содержащего углерод. По данным равновесной диаграммы состояния  $W-C$  ближайший к вольфраму карбид имеет стехиометрическую формулу  $W_2C$  и образуется по эвтектической реакции при  $2710^\circ$  при содержании  $\sim 2$  вес. % углерода (<sup>6</sup>). Из-за неравновесных условий кристаллизации и при наличии локальных объемов с повышенным содержанием углерода, как это всегда бывает при плавке вольфрама, эвтектика может появиться при содержании углерода, значительно ниже 2 вес. %. Возникает псевдоэвтектика по известному механизму, описанному в (<sup>6</sup>). В результате формируется структура, состоящая из зерен вольфрама с включениями карбидов дендритной формы.

Многочисленные наблюдения позволяют сделать предположение о слабой связи карбидных выделений с вольфрамовой матрицей. Форма ямок, оставшихся в результате выкрашивания включений во время разрушения образцов, не имеет повреждений или следов пластической деформации.

Все образцы, содержащие кислород, также разрушились, главным образом, интеркристаллитно (рис. 2а). Тем не менее методом световой микроскопии не получено надежных доказательств существования окисных выделений.

Результаты анализа с помощью сканирующего электронного микроскопа показали, что при содержании кислорода 0,03—0,05 вес. % окислы кристаллизуются на поверхности кристаллов в виде мелких эллипсовидных пленок, размером не более 1 мкм, упорядоченно расположенных относительно вольфрамовой матрицы (рис. 2а, б).

При увеличении содержания кислорода до 0,08 вес. % и более, размер пленок увеличивается до 10 мкм (рис. 2в), однако сплошных пленок  $WO_2$ , расположенных террасами, как в случае молибдена с 0,08—0,1 вес. % кислорода (<sup>3</sup>), не наблюдали.

По данным равновесной диаграммы состояния вольфрам — кислород ближайший к вольфраму устойчивый при комнатной температуре окисел имеет стехиометрическую формулу  $WO_2$  и образуется при содержании  $\sim 0,8$  вес. % кислорода (<sup>7</sup>). Из-за неравновесных условий кристаллизации, которые всегда отмечаются при плавке вольфрама, окисные выделения могут наблюдаться при содержаниях кислорода менее 0,005 вес. %, как это происходило в нашем опыте.

При сравнении формы и распределения карбидных и окисных выделений в молибдене и вольфраме прежде всего наблюдается их значительное сходство. Как и в молибдене, карбиды вольфрама имеют дендритную форму, а окисные выделения кристаллизуются в виде пленок по границам кристаллов.  $W_2C$  и  $WO_2$  такой формы ослабляют связь между кристаллами и создают благоприятные условия для трещинообразования. Меняя форму и распределение этих включений модифицирующими добавками и термообработкой, по-видимому, можно создать благоприятные условия для успешной обработки вольфрама даже при относительно высоком содержании углерода и кислорода.

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

Поступило  
5 V 1974

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> E. Fromm, E. Gebhardt, V. Roy. Zs. Metallkunde, В. 57, 808 (1966). <sup>2</sup> Е. М. Савицкий, Г. С. Бурханов, Металловедение тугоплавких и редких металлов, «Наука», 1974. <sup>3</sup> Е. М. Савицкий, Г. С. Бурханов и др., ДАН, т. 217, № 1 (1974). <sup>4</sup> Е. М. Савицкий, Г. С. Бурханов и др., ДАН, т. 217, № 6 (1974). <sup>5</sup> Н. J. Goldschmidt, J. A. Brand, Less-Common Metals, v. 5, 181 (1963). <sup>6</sup> Я. В. Гречный, ДАН, т. 74, № 5 (1950). <sup>7</sup> M. F. Marion, C. Choain Maurin, Chim. et ind., v. 88, № 5 (1962).