



УДК 669.187.526:51.001.57

## ИССЛЕДОВАНИЕ МЕТАЛЛА СЛИТКОВ, ПОЛУЧЕННЫХ ИЗ ВОССТАНОВЛЕННОГО КОНЦЕНТРАТА МОЛИБДЕНА СПОСОБОМ ЭЛПЕ

В. О. Мушегян

Исследован металл молибденовых слитков, полученных из брикетов восстановленного порошка молибдена способом ЭЛПЕ. Определены статистические параметры, конфигурация и пространственное расположение неметаллических включений. Проведен сравнительный анализ включений в слитках ЭЛПЕ и ВДП

The metal of molybdenum ingots produced of briquettes of recovered powder of molybdenum using EBCH melting method was studied. The statistic parameters, configuration and spatial position of non-metallic inclusions were defined. The comparative analysis of inclusions in ingots of EBCH and VAR was made.

**Ключевые слова:** молибден; слиток; структура; примеси; включения; электронно-лучевой переплав; рафинирование; промежуточная емкость

Металлический молибден традиционно получают путем восстановления чистого триоксида молибдена или чистого молибдата аммония водородом [1]. В зависимости от режимов восстановления производят порошки с разными размерами частиц и набором зерен. Твердые и газообразные примеси, присутствующие в порошке в виде растворенных и нерастворенных примесей, сильно влияют на поведение порошка при переделе, а также на конечные свойства компактного металла.

Свойства порошка в определенной степени взаимозависимы. Например, большая удельная поверхность мелкодисперсного порошка является причиной повышенной поверхностной адсорбции газов, что в свою очередь сказывается на последующих процессах обработки металлического порошка. В результате содержание, например кислорода, составляет 0,005... 0,020 % [2], что является удовлетворительным только с учетом мелкодисперсной структуры порошкового металла.

Таким образом, порошковая металлургия обеспечивает чистоту молибдена от примесей, необходимую для ограниченного круга изделий (в основном для нагревательных элементов).

Для применения молибдена в условиях, требующих определенного уровня пластических свойств, необходима его дополнительная очистка от примесей. Такую очистку обеспечивают способы вакуумного переплава – электродуговой и электронно-лучевой [3].

Истоком современной промышленной дуговой плавки молибдена являются отдельные опыты, проведенные в 1943 г. с целью выяснения возможностей дуговой вакуумной плавки молибдена на переменном токе [4], которые положили начало разработке процесса получения молибдена в виде заготовок более крупных размеров, чем это достигалось в то время способами порошковой металлургии, расширив тем самым сферы применения молибдена в качестве конструкционного металла.

Несмотря на то, что структура металла при обычном металлографическом исследовании была удовлетворительной и содержала мало неметаллических включений, металл не поддавался ковке. Удар молота по слитку, нагретому до 1100 °С, превращал последний в грудку отдельных кристалликов.

Установлена необходимость раскисления металла при вакуумно-дуговом переплаве (ВДП). Плавка прутков с регулируемой добавкой углерода позволила получать слитки, поддающиеся ковке. Ранее при выплавке молибдена в вакууме и раскислении его углеродом следовало поддерживать содержание углерода в металле около 0,06 % для получения ковкого слитка.

Совершенствование оборудования и технологии позволили снизить содержание углерода. Сейчас слитки электродуговой плавки содержат около 0,001 % кислорода и 0,02 % углерода. Эти значения превышают их предельную растворимость при умеренных температурах (до 600 °С). Поэтому в объеме зерна, особенно по его границам, выделяются оксиды и карбиды молибдена (рис. 1) размером 5... 10 мкм неправильной вытянутой формы (коэффициент

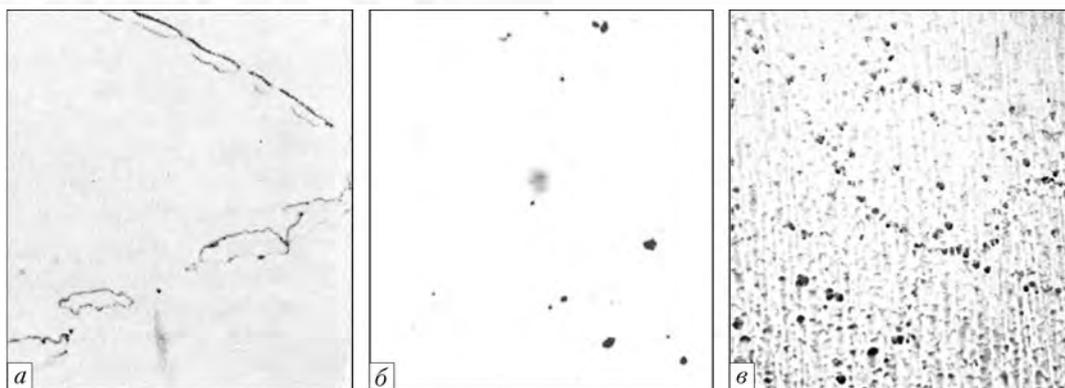


Рис. 1. Оксидные и карбидные включения в молибденовых слитках: *a* – ВДП [4],  $\times 2000$ ; *b* – ЭЛПЕ,  $\times 1000$ ; *v* – ЭЛПЕ, электро-травление,  $\times 500$

удлинения составляет от 3 до 6), что делает их вероятными зародышами трещин.

Одной из главных проблем, ограничивающих применение молибдена в качестве конструкционного материала, является хладноломкость, т. е. переход металла из вязкого состояния в хрупкое при понижении температуры [5], что характерно для всех металлов и сплавов с решеткой объемноцентрированного куба.

На практике температура перехода определяется как скачок, который происходит вследствие сужения поперечного сечения образца при разрыве с понижением температуры испытания. При этом относительное сужение поперечного сечения образца резко уменьшается. На температуру перехода оказывают влияние механические, химические и металлургические факторы.

Влияние химического состава на температуру перехода изучено подробнее, чем других факторов. Неметаллические примеси (азот, углерод и особенно оказывает кислород) определяют характер разрушения. Самым важным при этом является переход от разрушения путем отрыва к разрушению по границам зерен.

По данным работы [2], с ростом содержания кислорода от 0,002 до 0,010 % область температуры перехода повышается на 150 °С. Это является следствием того, что при массовой доле кислорода выше 0,008 % характеристики разрушения очень чувствительны к деформациям вследствие выделения оксидов по границам зерен.

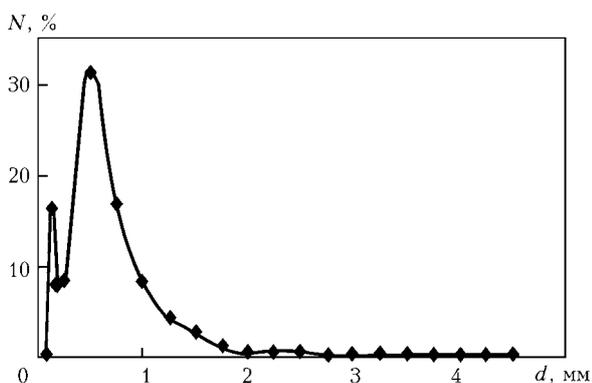


Рис. 2. Кривая распределения включений по размерам (в процентах от общего количества *N*)

Азот медленнее повышает температуру перехода. Углерод в малой концентрации ослабляет вредное влияние кислорода, но при высоком содержании действует так же, как и он. Таким образом, для улучшения пластических свойств молибдена необходимо уменьшение количества примесей, особенно указанных выше.

Эффективным способом борьбы с примесями является электронно-лучевая плавка с промежуточной емкостью (ЭЛПЕ) [6]. По сравнению с ВДП, она имеет ряд преимуществ. В то время, как при ВДП отвод насыщенной примесями паровой фазы от рафинируемой поверхности слитка экранируется расходуемым электродом, промежуточная емкость позволяет не только увеличить поверхность испарения примесей, но и повысить эффективность испарения благодаря свободной откачке паровой фазы от указанной поверхности.

Кроме того, ЭЛПЕ дает возможность выдерживать расплав молибдена в промежуточной емкости практически неограниченное время при температуре, на 50... 100 °С выше точки плавления, что недостижимо в случае ВДП из-за жесткой привязки времени выдержки в жидкой фазе и температуры расплава к производительности плавки.

Данные работы [7] показывают, что даже в случае прямого электронно-лучевого переплава (двукратного) уровень содержания примесей в молибдене ниже, чем при ВДП (0,0006 % кислорода и 0,002 % углерода).

Применение промежуточной емкости позволяет дополнительно использовать такой механизм удаления неметаллических включений из расплава металлов, при котором включения всплывают на поверхность жидкого металла в промежуточной емкости и распадаются под действием электронного луча [8].

С целью изучения влияния ЭЛПЕ на содержание примесей и включений в металле слитков молибдена исследовали слитки, полученные путем вовлечения в плавильное производство восстановленного молибденового концентрата производства ОАО «Чистое железо» (Ереван, Армения) в виде брикетов [9]. Содержание примесей в брикетах было достаточно высоким (0,2 % кислорода, 0,005 % углерода и 0,03 % азота) – значительно выше, чем в



Распределение неметаллических включений по размерам		
Размер включений, мкм	Количество включений	Массовая доля включений, %
0,10	0	0
0,15	76	15,96639
0,20	38	7,983193
0,25	40	8,403361
0,50	151	31,72269
0,75	80	16,80672
1,00	39	8,193277
1,25	20	4,201681
1,50	13	2,731092
1,75	5	1,050420
2,00	2	0,420168
2,25	3	0,630252
2,50	3	0,630252
2,75	0	0
3,00	0	0
3,25	2	0,420168
3,50	0	0
3,75	0	0
4,00	0	0
4,25	0	0

традиционно применяемых для выплавки слитков молибденовых штабиках [2], что создавало дополнительные трудности при электронно-лучевом переплаве.

С целью повышения интенсивности рафинирования брикеты перед сплавлением в промежуточную емкость подавали на водоохлаждаемый припод для их нагревания и интенсивного газовыделения.

Эффективное рафинирование молибдена обеспечивалось благодаря высокой скорости откачки и остаточному давлению в плавильной камере (примерно  $1 \cdot 10^{-1} \dots 1 \cdot 10^{-2}$  Па).

В процессе плавки получены слитки молибдена ЭЛПЕ диаметрами 70 и 100 мм. Металлографические исследования структуры образцов из слитков осуществляли на оптическом микроскопе Neophot-

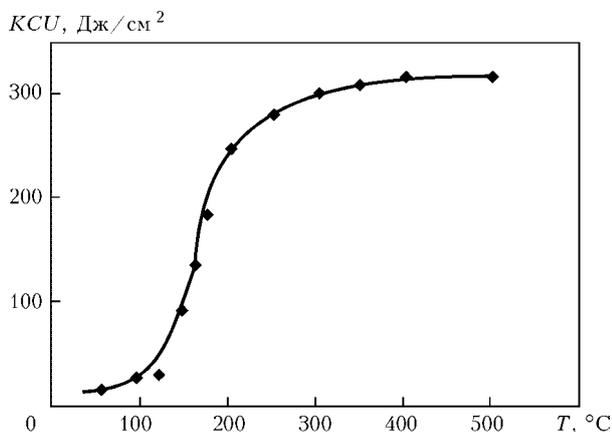


Рис. 3. Зависимость ударной вязкости молибдена ЭЛПЕ от температуры испытаний

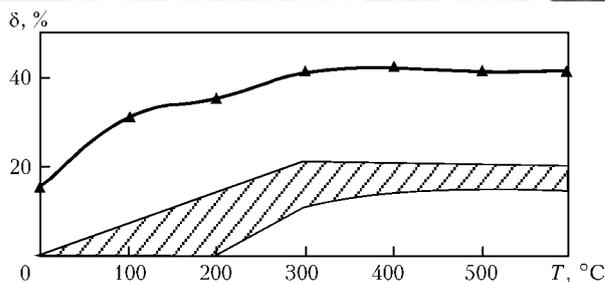


Рис. 4. Зависимость относительного удлинения  $\delta$  молибденовых образцов от температуры испытания  $T$  (заштрихованная область — прутки из порошкового молибдена [10]; сплошная линия — гильзы из молибдена ЭЛПЕ)

32 в диапазоне увеличений 100... 1000. На полированных поверхностях шлифов, обработанных электро травлением, обнаружены включения размерами 0,15... 2,0 мкм, равномерно распределенные по поверхности шлифа, в том числе по границам зерен (рис. 1, 2, таблица). Включения имели правильную округлую форму, коэффициент их удлинения не превышал 2.

Эти особенности структуры сопровождаются снижением твердости  $HV$  слитка (1400... 1550, по сравнению с 1760... 1800 МПа для металла слитков ВДП).

Ударную вязкость образцов слитка определяли на ГП «Научно-исследовательский трубный институт им. Я. Е. Осады». Зависимость ударной вязкости образцов типа менаже от температуры испытания показала, что порог хладноломкости для молибдена ЭЛПЕ находится в интервале 100... 200 °C (рис. 3).

Предварительные испытания горячедеформированных трубных заготовок (гильз) на микрообразцах диаметром 1 мм показали значительное повышение пластичности металла ЭЛПЕ, по сравнению с экструдированными молибденовыми прутками из металла, полученного с помощью традиционной порошковой технологии [10] (рис. 4). Из рисунка следует, что способ ЭЛПЕ позволил несколько снизить температуру перехода в пластичное состояние.

Представляется перспективным увеличение количества углерода в слитках ЭЛПЕ при сохранении достигнутых размеров и формы включений для реализации механизма высокотемпературной гетерогенизации [11].

### Выводы

1. Установлено, что ЭЛПЕ является эффективным способом рафинирования молибдена от вредных примесей. Массовые доли кислорода и углерода составляют соответственно 0,0006 и 0,002 %.

2. Карбидные и оксидные включения в молибденовых слитках, полученных с использованием технологии ЭЛПЕ, имеют в среднем в 10 раз меньший размер, чем слитки ВДП, а также конфигурацию, близкую к сферической, и равномерно распределены в теле зерна.

3. Определено, что молибден после ЭЛПЕ демонстрирует более высокую пластичность, по срав-



нению с молибденом, полученным традиционными способами обработки.

1. *Тойсинг С. Х.* Молибденовый порошок / Под ред. А. К. Натансона // Молибден. — М.: Изд-во иностр. лит-ры, 1962. — С. 28–42.
2. *Зеликман А. Н.* Молибден. — М.: Металлургия, 1970. — 440 с.
3. *Дуговые вакуумные печи и электронные плавильные установки* / М. Я. Смелянский, В. А. Бояршинов, К. Д. Гуттерман и др. — М.: Металлургиздат, 1962. — 190 с.
4. *Тиммонс Дж. А., Ийлинг Р. Дж.* Дуговая плавка молибдена // Молибден / Под ред. А. К. Натансона. — М.: Изд-во иностр. лит-ры, 1962. — С. 28–42.
5. *Трефилов В. И., Мильман Ю. В., Фирстов С. А.* Физические основы прочности тугоплавких металлов. — Киев: Наук. думка, 1975. — 315 с.
6. *Электронно-лучевая плавка* / Б. Е. Патон, Н. П. Тригуб, Д. А. Козлитин и др. — Киев: Наук. думка, 1997. — 265 с.
7. *Заборонок Г. Ф., Зеленцов Т. И., Ронжин А. С.* Электронная плавка металлов. — М.: Металлургия, 1965. — 292 с.
8. *Электронно-лучевая плавка титана* / Б. Е. Патон, Н. П. Тригуб, С. В. Ахонин, Г. В. Жук. — Киев: Наук. думка, 2006. — 248 с.
9. *Мушегян В. О.* Электронно-лучевая плавка восстановленного концентрата молибдена // Современ. электрометаллургия. — 2009. — № 4. — С. 26–28.
10. *Ершова И. О., Манегин Ю. А.* Влияние деформационной обработки на механические свойства промышленных тугоплавких сплавов // Металловед. и терм. обраб. металлов. — 1999. — № 2. — С. 106–109.
11. *Мовчан Б. А., Тихоновский А. Л., Курапов Ю. А.* Электронно-лучевая плавка и рафинирование металлов и сплавов. — Киев: Наук. думка, 1972. — 240 с.

НТЦ «Патон-Армения»

ИЭС им. Е. О. Патона НАН Украины, Киев

Поступила 18.03.2010

## МАШИНОСТРОЕНИЕ. МЕТАЛЛУРГИЯ. МЕТАЛЛООБРАБОТКА

**19–22 октября** 2010 года в г. Ижевске состоится IX Международная специализированная выставка «Машиностроение. Металлургия. Металлообработка».

Организаторами выставок являются: Правительство Удмуртской Республики, Администрация города Ижевска, Удмуртская торгово-промышленная палата, выставочный центр «Удмуртия».

Основная цель проведения выставки — демонстрация достижений и возможностей предприятий Удмуртии, регионов России и стран зарубежья, чья продукция выпускается для промышленного и топливно-энергетического комплекса. В выставке примут участие около 100 ведущих российских и зарубежных предприятий. Они представят на суд специалистов и гостей новые технологии, оборудование и материалы для нефтегазодобывающей и химической промышленности, машиностроения, металлургической и металлообрабатывающей отраслей, литейного производства, энергетики, энергосберегающее оборудование и технологии, применяемые в промышленности и многое другое.

В дни работы выставок пройдет «Биржа субконтрактов», представляющая собой переговоры уполномоченных представителей предприятий-заказчиков с потенциальными поставщиками по вопросам изготовления и поставки изделий.

Помимо этого, ведущие вузы республики проведут ряд круглых столов, семинаров, совещаний. Также пройдет молодежный форум инновационных проектов.

В деловую программу выставки включена Биржа деловых контактов, которая позволит участникам максимально эффективно организовать работу на выставке, узнать заранее о компаниях, желающих посетить стенд, заранее ознакомиться с пожеланиями посетителей (формат, тема встречи, участники встречи), провести встречи на удобной площадке специально оборудованной деловой зоны. Также в рамках выставок пройдет День молодого специалиста.

Информационную поддержку выставки осуществляют более 100 изданий и интернет-ресурсов России и ближнего зарубежья.

E-mail: [metal@vcudmurtia.ru](mailto:metal@vcudmurtia.ru)