

УДК 669.28

Р.В. Батиенков<sup>1</sup>, А.Н. Большакова<sup>1</sup>, И.Ю. Ефимочкин<sup>1</sup>

## ПРОБЛЕМА НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ПЛАСТИЧНОСТИ МОЛИБДЕНА И СПЛАВОВ НА ЕГО ОСНОВЕ (обзор)

DOI: 10.18577/2307-6046-2018-0-3-12-17

*Рассмотрены основные способы получения заготовок из молибдена и его сплавов, такие как порошковая металлургия и вакуумный переплав. Проведен анализ влияния способов получения заготовок на формирование уровня прочностных и пластических характеристик молибденовых сплавов. Для повышения низкотемпературной пластичности молибденовых сплавов необходимо использовать более чистое сырье, рациональное легирование и технологические передель, которые позволят получать сплав с мелкозернистой структурой.*

**Ключевые слова:** молибден, сплав, разрушение, пластичность, легирование, мелкозернистая структура.

R. V. Batiенkov<sup>1</sup>, A. N. Bolshakova<sup>1</sup>, I. Yu. Efimochkin<sup>1</sup>

## THE PROBLEM OF LOW-TEMPERATURE PLASTICITY OF MOLYBDENUM AND ALLOYS BASED ON IT (review)

*The main methods of making billets from molybdenum and its alloys were examined in this paper such as powder metallurgy and vacuum remilting. The influence of the methods making billets on the formation of the strength and plastic characteristics of molybdenum alloys is analyzed. To increase the low-temperature plasticity of molybdenum alloys, it is necessary to use more pure raw materials, rational alloying and technological methods which make it possible to obtain an alloy with a fine-grained structure.*

**Keywords:** molybdenum, alloy, destruction, plasticity, alloyage, fine-grained structure.

---

<sup>1</sup>Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов» Государственный научный центр Российской Федерации [Federal State Unitary Enterprise «All-Russian Scientific Research Institute of Aviation Materials» State Research Center of the Russian Federation]; e-mail: admin@viam.ru

### Введение

Работы в области материаловедения высокотемпературных металлических материалов привлекают большое внимание исследователей как в России, так и за рубежом, являются перспективными и способствуют развитию передовых технологий [1]. Из тугоплавких металлов как наиболее перспективные конструкционные материалы выделяются: молибден, вольфрам, ниобий, тантал [2].

Интерес исследователей к молибдену обусловлен его уникальными свойствами: высокая температура плавления, относительно высокие значения теплопроводности и электропроводности, малый коэффициент линейного расширения, легкая дегазация, небольшая упругость пара, термостойкость, высокий модуль упругости, устойчивость против воздействия неокислородных кислот, значительная прочность, хорошая обрабатываемость, стойкость по отношению ко многим жидким металлам и др. Благоприятное сочетание таких свойств открывает возможности применения молибдена и его сплавов в новой технике [2–4]. Применение молибдена в качестве легирующей добавки или

армирующего материала при производстве композиционных материалов, нержавеющей, жаропрочных и других сталей и сплавов не вызывает значительных трудностей [5]. Однако использование молибдена в качестве основы сплава конструкционного назначения сдерживается двумя его недостатками – легкой окисляемостью при температурах выше 500–700°C и пониженной пластичностью при комнатной температуре [2, 3, 6–8]. Проблему окисляемости решают путем создания защитных покрытий на поверхности металла. Некоторого снижения хрупкости молибдена можно добиться путем применения легирования совместно с термомеханической обработкой.

Работа выполнена в рамках реализации комплексного научного направления 12. «Металломатричные и полиматричные композиционные материалы» («Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года») [1, 9].

### Обсуждение результатов исследований

Для производства молибдена и сплавов на его основе применяют методы вакуумного переплава в дуговых или электронно-лучевых печах, а также методы порошковой металлургии [2]. Каждый из методов имеет свои преимущества и недостатки. Вакуумный переплав позволяет получать более чистый металл, но с крупнозернистой структурой, что увеличивает его хрупкость. Метод порошковой металлургии позволяет получать мелкозернистые заготовки технологичного и относительно дешевого металла.

В работе [3] приведены результаты изучения пластичных свойств литого молибдена – обнаружено, что образцы при ударных испытаниях разрушаются по границам зерен. Интеркристаллитный вид разрушения обусловлен тем, что границы зерен менее прочны, чем отдельные кристаллы, которые относительно пластичны и могут изгибаться в холодном состоянии. Авторы работы [3] сообщают, что снижение прочности границ зерен в литом молибдене обусловлено выделением карбидов, поэтому первичная обработка плавящихся молибденовых сплавов вызывает значительные трудности.

На пластические свойства молибдена влияют чистота исходного металла, легирование, методы выплавки, деформации, термической обработки и структура [8]. Хорошо известно, что наибольшую опасность для металлов VIa группы Периодической системы элементов Д.И. Менделеева с точки зрения хрупкости представляют элементы, образующие в них твердые растворы внедрения, поэтому на пластичность молибдена оказывает существенное влияние его чистота. Для молибдена содержание примесей внедрения не должно превышать величину предела растворимости в твердом состоянии [8, 10], повышение концентрации примесных элементов инициирует как транскристаллитную, так и интеркристаллитную хрупкость. Авторы работы [10] утверждают, что наименее опасной примесью внедрения в молибдене является углерод. Приведенные в работе [10] результаты экспериментов показывают, что примесь углерода в молибдене способна вызывать интеркристаллитное разрушение, но масштабы ее влияния менее опасны, чем примесей кислорода и азота. Эти выводы хорошо согласуются с тем фактом, что большинство современных сплавов на основе молибдена (и, прежде всего, дисперсионно-упрочненных) [11–14] построено на основе системы Mo–C, которая в этом отношении напоминает сплавы системы Fe–C [10].

Легирование молибдена, как правило, приводит к повышению прочности и одновременному снижению пластичности. Авторы работы [14, 15] для рационального легирования и снижения интеркристаллитной хрупкости рекомендуют стремиться либо к химическому связыванию опасной примеси и извлечению ее из твердого раствора, либо к оттеснению опасной примеси от границы в твердый раствор за счет вывода на границу какой-либо другой конкурирующей примеси. В соответствии с представлениями об электронном строении, физических свойствах и особенностях дислокационного механизма деформации у металлов VIa группы в участках решетки, где координационное

число отличается от его значения в объеме зерна (т. е. на границах зерен, фазовых границах и у ядер дислокаций), должна наблюдаться повышенная растворимость элементов внедрения. Образование равновесных сегрегаций примесей внедрения по границам зерен будет способствовать интеркристаллитному разрушению [14]. Следует отметить, что примеси азота и кислорода на границах зерен значительно понижают поверхностную энергию частиц, в отличие от углерода. Авторы работы [14] указывают на связь между элементами, понижающими поверхностную энергию, и возникновением интеркристаллитной хрупкости. Авторы работ [14, 15] установили, что введение в сплав элементов VIIa и VIII групп, у которых число *d*-электронов превышает число участвующих в связи *d*-электронов молибдена, способно предотвратить или значительно ослабить сегрегацию примесей внедрения на границах. Присутствие малых примесей железа в сплавах молибдена оказывает влияние аналогичным образом [14], что подтверждается транскристаллитным типом разрушения.

Представляет интерес возможность легирования молибденовых сплавов редкоземельными элементами, которые хорошо себя зарекомендовали в ряде сплавов благодаря комплексу своих уникальных свойств [16]. Легирование редкими металлами способствует измельчению зерна, модификации дисперсных выделений, удалению вредных примесей с границ зерен и фаз, связыванию их в мелкодисперсные соединения, повышению технологичности сплава при последующей обработке давлением [16]. Например, введение иттрия снижает содержание опасных для молибдена кислорода и азота в твердом растворе и также приводит к снижению температуры хладноломкости и изменению вида разрушения [14, 15].

Пластичность молибденовых сплавов возможно повысить, если легирующие элементы будут образовывать летучие соединения с примесями, которые затем будут возгоняться в процессе выплавки или спекания, очищая твердый раствор [8]. Для лучшего очищения металлы и сплавы могут переплавлять в вакууме несколько раз. В работе [17] хороший результат был получен в результате трехкратного вакуумного переплава. Сплав на основе молибдена марки ЦМ-6 получают двойным вакуумным переплавом, что позволяет повысить показатели его физико-механических свойств [2]. Установлено, что более полное рафинирование металла обеспечивает электронно-лучевой нагрев, так как позволяет варьировать продолжительность выдержки и температуру нагрева в широких диапазонах [2].

Авторы работы [3] сообщают, что пластичность литого молибдена повышается термической обработкой при температуре 1150°C в атмосфере очищенного аргона или в вакууме, и особенно резко – при обработке давлением в горячем состоянии. Поскольку молибден изоморфен при всех температурах, его микроструктура определяется исключительно характером предшествующей обработки. Авторы работы [3] указывают, что механические свойства молибдена не зависят от метода получения сплава при условии одинаковой микроструктуры. Улучшение механических свойств, и в особенности пластичности в процессе обработки, наблюдается только при наличии однородной мелкозернистой структуры. При более мелком зерне наблюдается более низкая температура перехода молибдена из вязкого в хрупкое состояние [3] и при комнатной температуре молибден может находиться как в пластичном, так и в хрупком состоянии в зависимости от размера зерна. В исследовании температуры перехода из вязкого состояния в хрупкое молибден высокой степени чистоты получали путем переплавки в вакуумной дуговой печи или рафинированием металла в твердом состоянии с помощью отжига в высоком вакууме [3]. При исследовании было обнаружено одно интересное явление – пластичность молибдена улучшается при увеличении скорости нагрева; в особенности это относится к образцам, требующим непродолжительного отжига.

Схема напряженно-деформированного состояния значительно влияет на пластичность молибдена и его сплавов, особенно в литом состоянии [8]. Деформация

молибдена открытыми методами обработки давлением, например свободной ковкой, часто приводит к образованию трещин. При деформировании в условиях всестороннего сжатия пластичность молибдена и его сплавов значительно возрастает. Высокие степени деформации, которые могут применяться при всестороннем неравномерном сжатии, позволяют полностью измельчать грубую неравномерную дендритную литую структуру молибдена и его сплавов и получать в деформированных полуфабрикатах однородную мелкозернистую структуру с более равномерным распределением локальных включений [8]. Следствием измельчения структуры является значительное уменьшение толщины пленки оксидов  $\text{MoO}_2$ , расположенных на границах зерен. Уменьшение толщины оксидной пленки по границам зерен повышает межкристаллитные связи, а следовательно, пластичность [8]. Поэтому слитки из молибдена и его сплавов должны деформироваться закрытыми методами, в частности, вместо свободнойковки целесообразно применять прессование. Авторы работы [2] рекомендуют для слитков небольшого диаметра сплавов с удовлетворительной технологической пластичностью применять ковку, а далее отправлять на следующий технологический передел. Для крупных слитков (диаметром  $>120$  мм), а также слитков малопластичных сплавов и для получения изделий сложной формы рекомендуют применять метод прессования.

Существенное влияние на повышение пластичности оказывает дробность деформации – например, при ротационной ковке. На пластичность при высоких температурах влияет внешняя среда – вакуум, инертный газ, а также температурно-скоростные условия деформации, влияющие на рекристаллизацию и диффузионные процессы [18].

Таким образом, измельчение зерна должно сопровождаться некоторым обеднением твердого раствора элементами внедрения в молибдене. Это означает, что при измельчении зерна будут улучшаться условия аккомодации за счет облегчения условия для пластической деформации в приповерхностных слоях зерна. Высокая чистота молибдена по элементам внедрения и связанное с этим облегчение развития пластической деформации, по-видимому, являются весьма существенными факторами для предотвращения пограничного разрушения. Об этом свидетельствует высокая пластичность и отсутствие межзеренного разрушения при низкотемпературных испытаниях на высокочистом зоннорафинированном молибдене в опытах А. Lawley, R. Maddin и E. Van de Sipe [14, 15]. В элементах группы VIa (Cr, Mo, W) существуют особенно благоприятные условия для проскальзывания по границам зерен. Межатомные связи у этих элементов обладают резкой пространственной направленностью, напоминая в этом отношении направленные ковалентные связи у элементов с решеткой алмаза [14, 15]. В работах [14, 15] показано, что в решетке алмаза существенное изменение валентного угла может сопровождаться изменением типа связи: появлением более слабой металлической связи вместо направленной ковалентной. Поскольку зерна в структуре металла обычно разориентированы относительно друг друга на значительный угол, это может, по аналогии с только что рассмотренным случаем, привести к тому, что зерна будут связаны между собой только чисто металлическими связями, в то время как межатомная связь внутри зерен является в основном существенно ковалентной. Следовательно, граница зерна будет заведомо ослабленным местом в структуре металла, что создает благоприятные условия для развития проскальзывания. Именно поэтому хром, молибден и вольфрам (в большей мере, чем другие металлы с ОЦК решеткой) склонны к разрушению по границам зерен даже в том случае, когда не удается наблюдать выделения хрупких фаз по границам.

Наблюдаемый интервал температур перехода от  $-100$  до  $+(350\div 500)^\circ\text{C}$  достаточно широк – намного шире, чем в железе и углеродистых сталях, где он обычно не превышает  $150^\circ\text{C}$  [14], что определяется большей склонностью молибдена по сравнению с железом к хрупкому разрушению. Вместе с тем положение этой границы представляет значительный интерес. Возникающие внутри интервала вязкохрупкого перехода «вязкие» трещины, очевидно, выполняют роль надрезов, которые при достаточном

увеличении интенсивности напряжений инициируют хрупкий скол. Возможность проявления скола в условиях температуры на  $400^{\circ}\text{C}$  выше  $T_x$  связана, вероятно, также с резким увеличением скорости деформации в «шейке». Так, если длина рабочей части образца  $l=20$  мм, а на конечных стадиях деформации внутренние «микрошейки» имеют размер до 10 мкм и меньше (размер отдельных элементов структуры, разрушающихся как микрообразцы), то скорость деформации непосредственно перед разрушением повышается по сравнению с исходной на три-четыре порядка, приближаясь к скорости испытания на удар. Так, верхняя температурная граница интервала хладноломкости при статических испытаниях на растяжение приближается к интервалу температур перехода, определенному при испытаниях на удар ( $400\text{--}500^{\circ}\text{C}$ ) [14, 15].

Роль надрезов могут выполнять хрупкие включения вторых фаз, ослабленные границы зерен, по которым при испытаниях могут возникнуть зародышевые трещины. Очевидно, такие надрезы не будут опасны только выше верхней температурной границы интервала хрупковязкого перехода.

Известно [14, 15], что замена на границе связей «металл–металл» связями «металл–примесь» (углерод, кислород, сера, фосфор и др.) может иметь разные последствия: как ослабление, так и усиление сил связи между зёрнами. Расчеты и эксперименты, выполненные в работах [14, 15], например, показывают, что для молибдена углерод необходимо рассматривать как элемент, усиливающий сцепление, а кислород, фосфор и серу – как элементы, ослабляющие его.

Более качественного измельчения дендритной структуры и дробления оксидных пленок в молибденовых сплавах возможно достичь за счет применения интенсивной пластической деформации (ИПД). Известны методы получения мелкозернистой структуры (с размером 1 мкм и менее) с помощью пластической деформации, которые получили название ИПД [19, 20]. Вместе с измельчением структуры и уменьшением размера зерна происходит увеличение продолжительности их границ. Авторы работы [19] свидетельствуют, что структурные изменения при размере зерна  $<100$  нм приводят к увеличению показателей следующих свойств: предел прочности, предел текучести, твердость; наблюдается эффект сверхпластичности. Применение ИПД для тугоплавких металлов дает положительные результаты, что отражено в работе [21]. В работе [22] для сохранения исходной мелкозернистой структуры предлагают проводить спекание нанопорошков под давлением.

### Заключения

Можно сделать вывод, что для получения металла с относительно высокими показателями пластичности необходимо использовать более чистое сырье, рациональное легирование и технологические переделы, которые позволят получать мелкое зерно. В качестве чистого сырья используется молибденовый порошок с пониженным содержанием примесей – желательнее не ниже, чем у порошка марки ПМ99,95 или МПЧ. Легировать молибден и сплавы на его основе представляется целесообразным микродобавками элементов, которые будут повышать свободную энергию границ зерен, оттеснять опасные примеси вглубь зерна по методу конкурентной зернограницной сегрегации либо связывать их в соединения. Можно также высказать предположение, что использование мелкодисперсного порошка будет благоприятно влиять на наследование структуры, если процесс консолидации будет протекать относительно быстро. Поскольку процесс спекания заготовок из порошков тугоплавких металлов протекает при значительных температурах, которые превосходят температуру рекристаллизации, то для сдерживания роста зерна необходимо уменьшить время протекания процесса. Для консолидации порошкового материала целесообразно использовать технологические приемы, которые характеризуются минимальным временем воздействия на материал – например, искровое плазменное спекание. Для получения сверхмелкозернистой структуры представляют интерес и находят применение методы интенсивной пластической деформации.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Каблов Е.Н. Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года // *Авиационные материалы и технологии*. 2012. №5. С. 7–17.
2. Моргунова Н.Н., Клыпин Б.А., Бояршинов В.А. и др. Сплавы молибдена. М.: *Металлургия*, 1975. 392 с.
3. Молибден. Пер. с англ. / под. ред. А.К. Натансона. М.: Изд-во иност. лит., 1959. 304 с.
4. Ершова И.О., Акименко В.Б., Федотенкова О.Б. Порошковый молибденовый сплав марки МИТ-МП // *Проблемы черной металлургии и материаловедения*. 2016. №2. С. 1–10.
5. Гращенков Д.В., Ефимочкин И.Ю., Большакова А.Н. Высокотемпературные металломатричные композиционные материалы, армированные частицами и волокнами тугоплавких соединений // *Авиационные материалы и технологии*. 2017. №5. С. 318–328. DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-S-318-328.
6. Савицкий Е.М., Бурханов Г.С. Металловедение тугоплавких металлов и сплавов. М.: *Металлургия*, 1967. 345 с.
7. Агте К., Вацек И. Вольфрам и молибден. Л.: *Энергия*, 1964. 455 с.
8. Корнеев Н.И., Певзнер С.Б., Разуваев Е.И., Скугарев И.Г. Обработка давлением тугоплавких металлов и сплавов. М.: *Металлургия*, 1967. 267 с.
9. Каблов Е.Н. Конструкционные и функциональные материалы – основа экономического и научно-технического развития России // *Вопросы материаловедения*. 2006. №1. С. 64–67.
10. Трефилов В.И., Мильман Ю.В., Фирстов С.А. Физические основы прочности тугоплавких металлов. Киев: *Наукова думка*, 1975. 315 с.
11. Materials // Plansee: [официальный сайт]. URL: <https://www.plansee.com/en/materials/molybdenum.html> (дата обращения: 02.02.2018).
12. Product Information Molybdenum // HC Starck [официальный сайт]. URL: [https://www.hcstarck.com/molybdenum\\_alloy](https://www.hcstarck.com/molybdenum_alloy) (дата обращения: 02.02.2018).
13. Application of molybdenum metal and its alloys // International molybdenum association [официальный сайт]. URL: [http://www.imoa.info/download\\_files/molybdenum/Applications\\_Mo\\_Metal.pdf](http://www.imoa.info/download_files/molybdenum/Applications_Mo_Metal.pdf) (дата обращения: 02.02.2018).
14. Молибденовые сплавы MoW, MoLa и другие // АО «Полема»: [официальный сайт]. URL: <http://www.polema.net/molibdenovye-splavy-mv30-mp-mv10-mp-mv-2-mp-mvd-mp-ml-mp-mit-mp-izdelija.html> (дата обращения: 02.02.2018).
15. Трефилов В.И., Драчинский А.С., Моисеев В.Ф. Переход от интеркристаллитного к транскристаллитному разрушению в молибдене // *Механизм пластической деформации*. Киев: *Наукова думка*, 1965. С. 42–53.
16. Каблов Е.Н., Оспенникова О.Г., Вершков А.В. Редкие металлы и редкоземельные элементы – материалы современных и будущих высоких технологий // *Авиационные материалы и технологии*. 2013. №52. С. 3–10.
17. Каблов Д.Е., Панин П.В., Ширяев А.А., Ночовная Н.А. Опыт использования вакуумно-дуговой печи ALD VAR L200 для выплавки слитков жаропрочных сплавов на основе алюминидов титана // *Авиационные материалы и технологии*. 2014. №2. С. 27–33. DOI: 10-18577/2071-9140-2014-0-2-27-33.
18. Крупин А.В., Соловьев В.Я. Пластическая деформация тугоплавких металлов. М.: *Металлургия*, 1971. 352 с.
19. Колесников А.Г., Шинкарев А.С. Анализ способов измельчения структуры при получении металлических конструкционных материалов // *Наука и Образование: электрон. журн.* / МГТУ им. Н.Э. Баумана. 2014. №11. С. 34–44. DOI: 10.7463/1114.0738880.
20. Valiev R.Z., Islamgaliev R.K., Alexandrov I.V. Bulk nanostructured materials from severe plastic deformation // *Progress in Material Science.*, 2000. Vol. 45. P. 103–189.
21. Mathaudhu S.N., Kecskes L.J., Maupin H.E. et al. Severe plastic deformation processing of refractory metals by equal channel angular extrusion // *Proceedings of the Army Science Conference (26th) Held in Orlando, Florida (December 1–4, 2008)*. 2008. P. 1–4.
22. Алымов М.И. Консолидированные порошковые наноматериалы (обзор) // *Авиационные материалы и технологии*. 2014. №54. С. 34–39. DOI: 10.18577/2071-9140-2014-0-s4-34-39.