

**Яковлев Александр Геннадьевич,**  
кандидат технических наук,  
главный специалист отдела ФГУП "ВИАМ"  
**Yakovlev Alexander Gennadevich**  
Candidate of technical sciences,  
Chief specialist of department FSUF "VIAM"  
E-mail: yakovlev\_more@mail.ru

**Гагарин Михаил Валентинович,**  
кандидат технических наук,  
главный специалист отдела ФГУП "ВИАМ"  
**Gagarin Mikhail Valentinovich**  
Candidate of technical sciences,  
Chief specialist of department FSUF "VIAM"  
E-mail: 663viam@mail.ru

### **Молибденовые штабики, проблемы хранения и способы защиты от окисления**

Molybdenic stud, problems of storage and ways of protection against oxidation

**Аннотация:** В статье описана проблема хранения металлического молибдена, средства защиты от окисления и указана необходимость поиска новых способов хранения на основе, имеющихся экспериментальных данных.

**Ключевые слова:** молибден, штабики, окисление, упаковка, срок хранения, средства защиты.

**The Abstract:** In article the problem of storage of metal molybdenum, means of protection from oxidation is described and need of search of new ways of storage on a basis, available experimental data is specified.

**Keywords:** molibden, stud, oxidizing, package, period of storage, means of protection.

\*\*\*

Одним из требований, способствующих сохранению продукции черной металлургии при длительном хранении, является правильное применение средств защиты от окисления (в том числе и упаковочных материалов). В любом государстве изделия черной и цветной металлургии относятся к стратегической продукции, особенно, если это касается малораспространенных тугоплавких металлов. Детали из этих металлов и сплавов используются в оборонной промышленности, в космическом кораблестроении и т.д. [1,2].

Предприятия Росрезерва принимают на хранение различные виды металлургической продукции, в том числе и молибденовые штабики<sup>1</sup>. Вид полуфабриката представлен на рисунке 1.

В соответствии с техническими условиями (ТУ 48-19-102-82) срок хранения молибденовых штабиков в установленной упаковке принимается 5 лет.



*Рис. 1. Вид и форма молибденового штабика*

Данными ТУ предусмотрена следующая их упаковка:

- штабики, предназначенные для длительного хранения, упаковывают в плотные дощатые ящики ГОСТ 29991, тип Ш-1 с дополнительным креплением в виде обивки стальной лентой ГОСТ 3560. Ящики внутри должны быть выложены оберточной бумагой ГОСТ 8273 или гофрированным картоном ГОСТ 7376. Штабики укладывают рядами. Упаковку штабиков проводят двумя способами:

а) между рядами штабиков прокладывают два слоя оберточной бумаги ГОСТ 8273, между которыми засыпают слой опилок;

б) между рядами штабиков прокладывают гофрированный картон. Оставшийся после упаковки свободный объем ящика плотно заполняют сухими опилками или гофрированным картоном [3]. Упаковка должна исключать свободное перемещение штабиков в ящике.

Однако, как показывает практика длительного хранения молибденовых штабиков, уже через 4 года происходит окисление поверхности, увеличивается содержание кислорода в штабиках [4,5]. Основными причинами окисления молибдена является повышенная влажность и температура, а также низкое качество исходного материала. Это приводит к уменьшению сроков хранения.

В связи с этим перед специалистами отраслевого института ставится задача приведение сроков хранения к установленным техническими условиями с применением других типов упаковок или введение дополнительной упаковки к уже существующей.

Подбор средств защиты чистых металлов от окисления в первую очередь определяется их химическими свойствами, а для сплавов – составом компонентов.

Молибденовые штабики, поступающие на хранение, представляют собой металлический молибден высокой чистоты с концентрацией по массовой доле не менее 99,67% и содержанием кислорода не более 0,008 % [6]. На сегодня существует много научных трудов посвя-

---

<sup>1</sup> Штабик (с нем. Stab – брусок) – форма металлического полуфабриката, т.е. изделия нуждающегося в дальнейшей, окончательной обработке.

ценных изучению окисления молибдена и его сплавов [7,8]. Характер и механизм окисления молибдена хорошо рассмотрен в работах [9,10]. Однако, имеющиеся данные не в полной мере дают понимания процессов окисления металлического молибдена при низких температурах и атмосферных условиях. Лишь в работе [5] впервые показано непрерывное развитие коррозии молибдена в интервале температур от 15 °С до 35 °С, обусловленное наличием влаги в окружающей атмосфере. Такое повышение скорости коррозии авторы объяснили тем, что образующаяся окисная пленка на молибдене не обладает защитными свойствами. Известно, что процесс окисления металлов в атмосферных условиях зависит от температуры, относительной влажности воздуха, наличия коррозионо-активных газов в атмосфере и продуктов коррозии металлов. Протекание процесса окисления молибдена приводит к увеличению кислорода в штабиках. Кислород образует легколетучие и хрупкие окислы, располагающиеся по границам зерен. Это приводит к сильному снижению пластичности и склонности к хрупкому разрушению.

Данное заключение сделано на основании исследования поверхности штабиков [11], в результате которого было обнаружено присутствие пассивирующей пленки на поверхности молибдена, особенно в местах соприкосновения с выступами рифленого прокладочного картона. Пленка представляла собой окисел молибдена  $MoO_2$  серо-синего цвета. Наличие двуокиси молибдена значительно ухудшает качество штабиков, что значительно влияет на качество и соответственно стоимость. С другой стороны, производителю требуется снова затрачивать производственные объемы для восстановления качества молибденовых штабиков в ходе хранения. Поэтому специалисты Росрезерва и производители заинтересованы, чтобы продукция, поступающая потребителю, не претерпевала качественного изменения за время хранения. Для решения этой проблемы техническими условиями устанавливаются требования к упаковке при хранении металлургической продукции, о чем указывалось выше.

В настоящее время большое внимание уделяется повышению качества хранения и стремлению продлить сроки хранения металлургической продукции с использованием современных средств защиты [10]. В работе [8] приводятся средства защиты, которые разбиты на четыре группы:

- масла и смазки;
- осушители;
- инертные атмосферы;
- ингибиторы коррозии.

Данная классификация на современном этапе развития средств защиты не претерпела изменений. Анализируя средства по защите для молибдена от окисления кислородом, можно сделать следующий вывод:

1) группа средств масла и смазки не пригодны для защиты молибдена от окисления по следующим недостаткам:

- в результате окисления масел и смазок образуются органические кислоты, часто вызывающие коррозию;
- неудобство консервирования смазкой состоит в необходимости удаления масла с поверхности металла при последующих операциях (обезжиривание);

2) метод статической осушки с применением осушителей на основе силикагелей, цеолитов и других адсорбентов прост и экономичен. Однако добиться полностью снижения относительной влажности в замкнутом пространстве не удастся по причине свойств адсорбента.

Длительное поддержание на заданном уровне относительной влажности (менее 20 %) сопряжено с трудностями, вызванными, с одной стороны, тем, что влагоемкость большинства технически применяемых адсорбентов не превышает 20—25% от собственного веса;

3) защита с применением инертных газов не нашла широкого применения при упаковке металлургической продукции по следующим причинам:

- сложностью и объемом установок для консервации;

- необходимостью поддерживать небольшое избыточное давление газа ( $\sim 10^4$  Па), что требует специального оборудования в местах хранения изделий.

4) метод защиты летучими ингибиторами позволяет хранить изделия при любой влажности (не требуется осушка воздуха), не требует периодического обновления ингибиторов, прост в техническом отношении. Однако при использовании летучих ингибиторов предъявляются повышенные требования к барьерным материалам: они не должны по возможности пропускать пары ингибиторов, а упаковка должна быть, естественной, целой, в противном случае ингибитор быстро улетучивается из замкнутого пространства и длительность защиты сокращается. Предложенный в 60-х годах метод защиты с помощью летучих ингибиторов и материалов нашел широкое применение в практике. Было разработано несколько способов применения ингибиторов для защиты изделий от атмосферной коррозии: нанесение ингибиторов на поверхности металла или изделия из водных растворов или органических растворителей; сублимация ингибиторов на поверхности изделий из воздуха, насыщенного парами ингибитора; нанесение на поверхность металла полимерной пленки, содержащей ингибиторы коррозии; упаковка изделия в ингибированную бумагу; внесение в замкнутое пространство пористого носителя с ингибитором. При этом определяли ингибиторы для черных металлов и ингибиторы универсального действия. На основе данного метода в дальнейшем разработаны многослойные и комбинированные материалы.

В настоящее время промышленность располагает номенклатурой противокоррозионной бумаги, многослойных полимерных пленок противокоррозионного назначения, содержащих контактные и летучие ингибиторы коррозии. Особенно, из комбинированных материалов применительно к защите металлов, нашли широкое применение пленочные материалы. По механизму защитного действия противокоррозионные пленочные материалы можно разделить на барьерные (все виды пленок) и ингибированные, из которых при эксплуатации выделяются ингибиторы коррозии. Как правило, это многослойные материалы, содержащие слой-носитель ингибитора. Классифицируют ингибированные пленки по фазовому состоянию введенных в них ингибиторов коррозии:

- пленки с ингибиторами в твердой фазе;

- пленки с жидкими ингибиторами;

- пленки с ингибиторами коррозии в газовой фазе.

В статье [10] авторы на основе проведенного анализа исследования коррозионной защиты белой жести в упаковочной бумаге, пропитанной ингибитором коррозии, после 4 лет хранения положительно оценили свойства этой упаковки. Испытания образцов упаковочной бумаги по основным показателям качества (водонепроницаемость, прочность, герметичность) не выявили ухудшения качественных характеристик ингибированной бумаги за данный период хранения.

Таким образом, применение ингибитора коррозии, входящего в упаковочный материал, значительно увеличивает сохранность белой жести в процессе хранения.

Данные экспериментальных исследований создают предпосылки возможности расширить спектр применения современных средств защиты и для другой металлургической продукции, в частности, для металлического молибдена. Проведение лабораторных и натурных испытаний современных многослойных упаковочных материалов для длительного хранения металлического молибдена представляет большой практический интерес. Полученные результаты позволят определить возможность использования современных упаковочных материалов в этих целях.

Выбирая тот или иной способ защиты при хранении, или, говоря современным языком, технологию упаковывания, производитель гарантирует, что его продукция по срокам длительного хранения будет соответствовать заявленной.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Фридляндер И.Н., Яценко К.П. Бериллиевые сплавы – перспективное направление аэрокосмического материаловедения //Авиационные материалы и технологии. — М.:ВИАМ.— 2000. —С. 3–6.
2. Солнцев С.С, Розенкова В.А., Миронова Н.А, Каськов В.С. Комплексная система защиты бериллия от окисления// Авиационные материалы и технологии. — М.:ВИАМ. — 2010.— С.12–16.
- 3.ТУ 48-19-102-82. Молибден металлический в виде штабиков и пластин.
4. Изучение качества металлического молибдена в штабиках в зависимости от условий хранения, тары и упаковки [Текст]: отчет о НИР (промежуточн.): 7-61/Центр. науч.-исслед. лабор. ГУ ГМР. — М.,1961.
5. «Изучение возможности увеличения сроков хранения вольфрама и молибдена». [Текст]: отчет о НИР (промежуточн.): П-2-83/ ВНИПКИПХ. — М., 1985.
6. Минаев А.А. Металлопродукция: сертификация, маркировка, упаковка [Текст]: учебное пособие/ А.А. Минаев, А.Н. Смирнов, И.В. Лейрих. — Донецк: Норд–Пресс, 2006. — 291 с.
7. Моргунова Н.Н. Сплавы молибдена [Текст]/ Н.Н. Моргунова, Б.А Клыпин., В.А Бояринов и др. — М.: «Металлургия», 1975. — 392 с.
8. Розенфельд И.Л. Ингибиторы коррозии [Текст]/ И.Л. Розенфельд. — М.: «Химия», 1977. — 352 с.
9. Окисление металлов. Т.2 Под ред. Бенара Ж. Перевод с франц. —М.:Металлургия, 1969. — 444 с.
10. Тара и Упаковка [Текст]: межотрасл. науч.-техн. иллюстр. журнал./учредитель НКО «СОЮЗУПАК». — 2002, июнь. — М.: СОЮЗУПАК , 2002 —. — Ежемес. — № 6 . — С. 44-47.
11. Качество ферросплавов (ферромolibдена, ферровольфрама, феррованадия, феррониобия, ферротитана), молибдена и вольфрама металлических в штабиках после хранения [Текст]: отчет о НИР (заключит.):10-09/ Науч.исслед. инт-т проблем хранения. — М.: НИИПХ. — 2009.