



**«МАТИ» – Российский государственный технологический  
университет имени К.Э. Циолковского**

**Кафедра «Материаловедение и технология обработки материалов»**

**Дисциплина из профессионального цикла**

**«Материаловедение и технология современных и перспективных материалов.**

**Тугоплавкие металлы»**

**Лектор – проф. О.Е. Осинцев**

**Курс 5, семестр 10, учебный год – 2011/12**

**Квалификация выпуска: магистр**

<b>№№ п/п</b>	<b>Вид учебной работы</b>	<b>Трудоемкость, часы</b>
1	Лекции (ЛК)	6
2	Практические занятия (ПЗ)	8x3
3	Лабораторные занятия (ЛР)	12x3
4	Контроль самостоятельной работы (тестирование, коллоквиумы и др.) (КСР)	3
5	Вид окончательной аттестации (З)	
6	Общая трудоемкость дисциплины	72
7	Общий объем самостоятельной работы	43

# Введение

## Положение тугоплавких металлов в Периодической системе элементов

**Тугоплавкими называются металлы,  $T_{пл}$  которых равна или выше температуры плавления хрома ( $T_{пл}^{Cr}=1863^{\circ}C$ ).**

Они относятся к **переходным металлам** трех больших периодов Периодической системы и находятся в IVA–VIIIА группах.

	1																		2
	H																		He
	3	4											5	6	7	8	9	10	
	Li	Be											B	C	N	O	F	Ne	
	11	12																	
	Na	Mg																	
			IIIA	IVA	Переходные металлы						VIIA	VIIIA	VIIIA	VIIIA	IB	IIB			
большой период	I	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36
		K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
	II	37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52	53	54
		Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	J	Xe
III	55	56	La-Lu 57-71	72	73	74	75	76	77	78	79	80	81	82	83	84	85	86	
	Cs	Ba		Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn	
	87	88	Ac-Lr 89-103																
	Fr	Ra																	

← Атомный номер

→ Химический символ

лантанид

актинид

ы

## Введение (продолжение)

Тугоплавких металлов – 13. В таблице приведены температуры плавления всех металлов. Видно, что в пределах одного периода температуры плавления повышаются от I большого периода к III, так что самые тугоплавкие металлы (W, Re, Os и Ta) – трехтысячники находятся в III большом периоде.

Хотя большинство тугоплавких металлов (ТМ) известно науке давно (только три из них – Hf, Tc, и Re открыты в XX веке), широкое использование в качестве конструкционных материалов они нашли недавно – после окончания Великой Отечественной войны, особенно в 50-60-е годы. Поэтому металловедение ТМ – это относительно новый раздел науки о металлах.

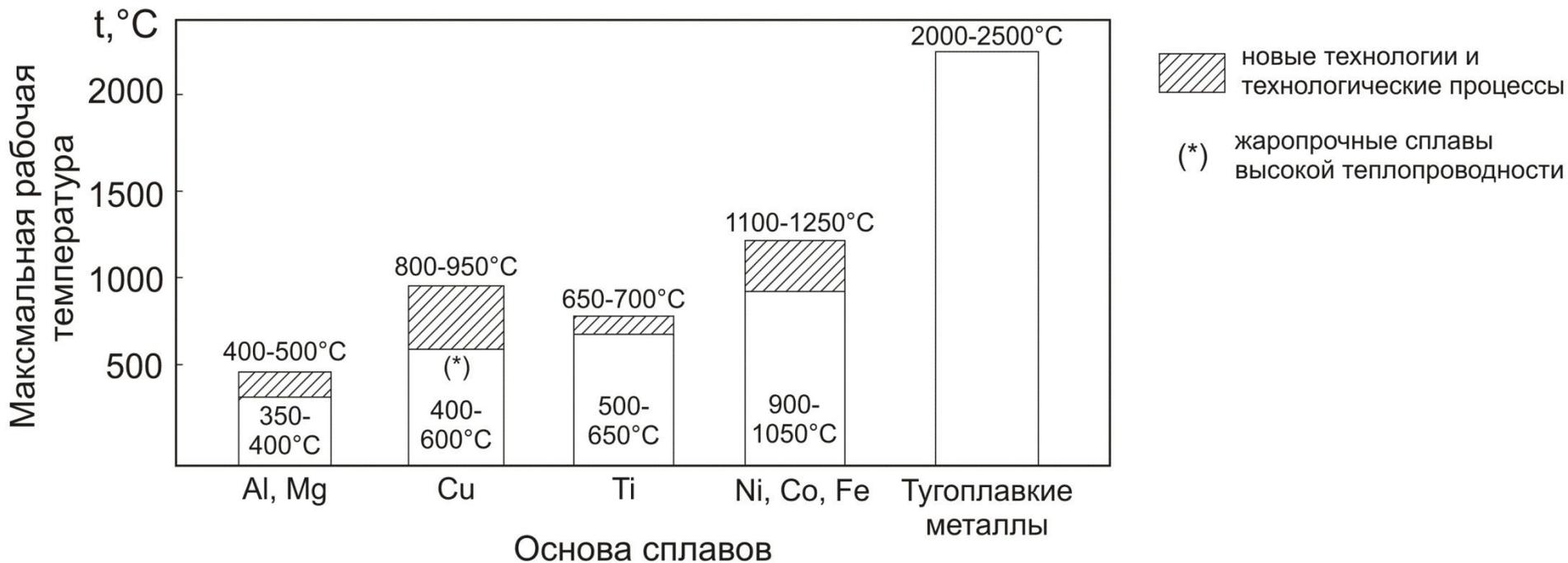
*Расположение ТМ в периодической системе элементов и их температуры плавления*

Номер большого периода	Обозначение	Номер группы							
		IVA	VA	VIA	VIIA	VIII A			
I	K <sup>19</sup> ↓ Ni <sup>28</sup>	Металл → T <sub>пл</sub> , °C →	—	V <sup>23</sup> 1910	Cr <sup>24</sup> 1863	—	—	—	—
II	Rb <sup>37</sup> ↓ Pd <sup>46</sup>	Металл → T <sub>пл</sub> , °C →	—	Nb <sup>41</sup> 2469	Mo <sup>42</sup> 2625	Tc <sup>43</sup> 2204	Ru <sup>44</sup> Rh <sup>45</sup> —2234 1963 —		
III	Cs <sup>55</sup> ↓ Pt <sup>78</sup>	Металл → T <sub>пл</sub> , °C →	Hf <sup>72</sup> 2231	Ta <sup>73</sup> 3020	W <sup>74</sup> 3422	Re <sup>75</sup> 3186	Os <sup>76</sup> 3033	Ir <sup>77</sup> 2447	— —

# Требования, предъявляемые к жаропрочным материалам<sup>4</sup> для новой техники

**Новая техника:** сверхзвуковая авиация, ядерная энергетика, ракетная техника, электронная промышленность требует создания новых материалов, которые обладают высокой прочностью при температуре выше 1100°C и даже выше 2000°C. Жаропрочные стали и сплавы на основе никеля и кобальта, при таких температурах работать уже не могут. Об этом свидетельствует гистограмма, на которой представлены предельные рабочие температуры для жаропрочных материалов на металлической основе.

*Максимальные рабочие температуры жаропрочных сплавов на различной основе*



# Максимальные рабочие температуры жаропрочных сплавов на различной основе

Рассмотрим основные группы жаропрочных материалов на металлической основе.

1. Жаропрочные сплавы на основе  $Al(T_{пл}^{Al}=660^{\circ}C)$  и  $Mg(T_{пл}^{Mg}=650^{\circ}C)$  имеют предельные рабочие температуры **300-350°C**.

Только применение новых технологических процессов и новых технологий позволило создать материалы на Al и Mg основе, которые могут работать при 400-500°C. Это прежде всего:

- **КМ**, упрочненные тугоплавкими и жаропрочными волокнами;

- **дисперсно-упрочненные материалы**, типа САПов;

- **быстрозакристаллизованные сплавы**, создаваемые методом **гранульной**

**металлургии**, в состав которых в больших количествах вводят переходные металлы (ПМ);

- применительно к магниевым сплавам, это быстрозакристаллизованные материалы, в которых гранулы получают путем кристаллизации в жидком азоте или газообразном гелии.

2. Особняком в группе жаропрочных материалов стоят медные сплавы ( $T_{пл}^{Cu}=1084^{\circ}C$ ). Стандартные медные сплавы латуни, бронзы с низкой теплопроводностью не могут конкурировать с более дешевыми жаропрочными сталями.

Однако развитие новых отраслей техники, прежде всего ракетостроения, потребовало создания жаропрочных медных сплавов с высокой теплопроводностью.

Благодаря высокой теплопроводности в условиях хорошего отвода тепла такие медные сплавы (хромовые и хромоциркониевые бронзы) могут работать при температурах до 700-800°С. Очень перспективными являются также **внутреннеокисленные медные сплавы**, упрочнённые дисперсными частицами оксидов нанометрических размеров. Такие материалы имеют термическую стабильность до 950 - 1000°C.

3. Жаропрочные титановые сплавы ( $T_{\text{пл}}^{\text{Ti}}=1663^{\circ}\text{C}$ ) с учетом последних достижений науки и техники могут работать до температур 500-650 $^{\circ}\text{C}$ .

Перспективным является также метод гранульной металлургии и получение сплавов на основе интерметаллидов (типа  $\alpha_2(\text{Ti}_3\text{Al})$ ).

4. Жаропрочные сплавы на основе Fe( $T_{\text{пл}}^{\text{Fe}}=1535^{\circ}\text{C}$ ), Co( $T_{\text{пл}}^{\text{Co}}=1498^{\circ}\text{C}$ ) и Ni( $T_{\text{пл}}^{\text{Ni}}=1455^{\circ}\text{C}$ ), в том числе «суперсплавы» на никелевой основе, могут длительно работать до 950-1050 $^{\circ}\text{C}$ .

### ***Современная технология создания «суперсплавов»:***

- получение быстрозакристаллизованных сплавов методом гранульной металлургии;
- монокристалльное литье лопаток турбин авиационных двигателей;
- получение направленной кристаллизацией эвтектических композиций со стержневидными жаропрочными фазами – упрочнителями;
- создание КМ, упрочненных тугоплавкими и жаропрочными волокнами;
- дисперсноупрочненные КМ и т.д. позволяет поднять потолок рабочих температур на 150-200 $^{\circ}\text{C}$  до 1100-1200 $^{\circ}\text{C}$ .

Анализ этих данных показывает, что у тугоплавких металлов (ТМ) как основы жаропрочных сплавов, которые могут длительно работать при температурах выше 1200 $^{\circ}\text{C}$ , среди других металлических материалов конкурентов нет.

# Характеристика отдельных групп тугоплавких металлов

1. Наибольший интерес для техники представляют **TM VA (V, Nb, Ta) и VIA (Cr, Mo, W)** групп Периодической системы, а среди них благодаря уникальному сочетанию свойств и доступности **металлы «большой четверки» - Nb, Mo, Ta, W.**

2. **Металлы платиновой группы – осний (Os), иридий (Ir), рутений (Ru), родий (Rh)** обладают рядом уникальных свойств: их отличает высокая коррозионная стойкость, Os и Ir имеют самые высокие модули упругости (E), Os входит в четверку самых тугоплавких металлов ( $T_{пл} > 3000^\circ\text{C}$ ), он же является самым тяжелым элементом ( $\gamma = 22.5 \text{ г/см}^3$ ). Эти металлы имеют малую распространённость в природе (годовое производство не превышает нескольких десятков тонн).

3. **Металл IVA группы – гафний (Hf)** также относится к редким металлам. Он используется как легирующий элемент при создании сплавов на основе W и Ta.

4. **Элемент VIIA группы за №43 – технеций (Tc)** в земной коре практически не содержится. Ячейка, принадлежащая этому металлу в таблице элементов, долгое время оставалась пустой.

5. **Одним из редких элементов** в земной коре **является металл VII группы- рений (Re)**. Этот дорогостоящий тугоплавкий металл (по  $T_{пл}$  уступает только W) имеет ряд необычных свойств, которые позволяют использовать его в качестве легирующего элемента при создании высокотехнологичных сплавов на основе Mo и W. Кроме того, рений используется в малогабаритных изделиях (термопары, нагревательные элементы, эмиссионные элементы и т.д.).

**Достоинства и недостатки тугоплавких металлов «большой четверки» – ниобия, тантала, молибдена и вольфрама.** Благодаря уникальному сочетанию свойств в технике особое внимание отводится ниобию, танталу, молибдену и вольфраму. Их объединяет:

- высокая температура плавления;
- высокая прочность и жаростойкость;
- высокая коррозионная стойкость при низких температурах;
- доступность – рудные запасы этих металлов достаточно велики.

По уровню абсолютной и удельной жаропрочности они превосходят лучшие суперсплавы на никелевой и кобальтовой основах. Они могут применяться при температурах 1300-2500°C и выше, при которых другие сплавы работать уже не могут.

Однако эти **металлы имеют ряд существенных недостатков**, которые сдерживают более широкое применение их в технике.

К таким недостаткам следует отнести:

1. Их высокую **склонность к хладноломкости**. Особенно ярко она выражена у металлов VIA группы – Cr, Mo, W. У этих металлов технической чистоты температура перехода из хрупкого состояния в пластичное ( $t_{xp}$ ) находится выше комнатной (Cr, W) или близка к комнатной (Mo). Это создает трудности при их производстве и применении.

2. Другой существенный недостаток ТМ заключающейся в их высокой склонности к окислению и к взаимодействию с другими газами воздуха при нагреве, т.е. **низкая жаростойкость**. Это делает их нетехнологичными, требует применения защитных сред в виде инертных газов (Ar, He) или вакуума при производстве полуфабрикатов и изделий.

Большим недостатком ТМ является также высокая плотность (кроме V и Cr)

# Часть 1. §1. Электронная структура и природа высокой прочности межатомной связи тугоплавких металлов

Характерные *физические, химические и механические свойства*, которые отличают тугоплавкие металлы (ТМ) от других элементов Периодической системы, определяются:

- *электронной структурой их атомов;*
- *природой межатомной связи;*
- *типом кристаллической решетки.*

*Каждому элементу* периодической таблицы приписывают определенный *атомный номер*, соответствующий положительному *заряду ядра  $Z$*  ( $\text{Cr}^{24}$ ,  $\text{Mo}^{42}$ ,  $\text{W}^{74}$ ). Этот *заряд несут  $Z$  протонов (+)*, ядра содержат также нейтральные частицы – *нейтроны*.

*Атом можно представить в виде положительно заряженного ядра, окруженного облаком отрицательно заряженных  $Z$  электронов (-).*

*Закон квантовой механики* ограничивает число электронов в данном состоянии изолированного атома. Он не позволяет всем электронам занять энергетические состояния с минимальной энергией около ядра атома.

Распределение электронов по орбиталям подчиняется *принципу Паули*.

Согласно принципу Паули **в атоме не могут быть более двух электронов в одинаковых энергетических состояниях с четырьмя одинаковыми квантовыми числами**. На каждой орбите может находиться не более **двух электронов**, различающихся **спинами (спаренные электроны)**.

Поэтому в изолированном атоме  **$Z$  электронов распределяются по разрешенным орбитам** таким образом, чтобы **общая энергия атома была минимальной**.

Максимальное количество электронов в подболочках  $s, p, d, f$  равно соответственно 2, 6, 10 и 14.

Так, что емкость каждого энергетического уровня составляет:



ПМ I большого периода

ПМ II большого периода

ПМ III большого периода

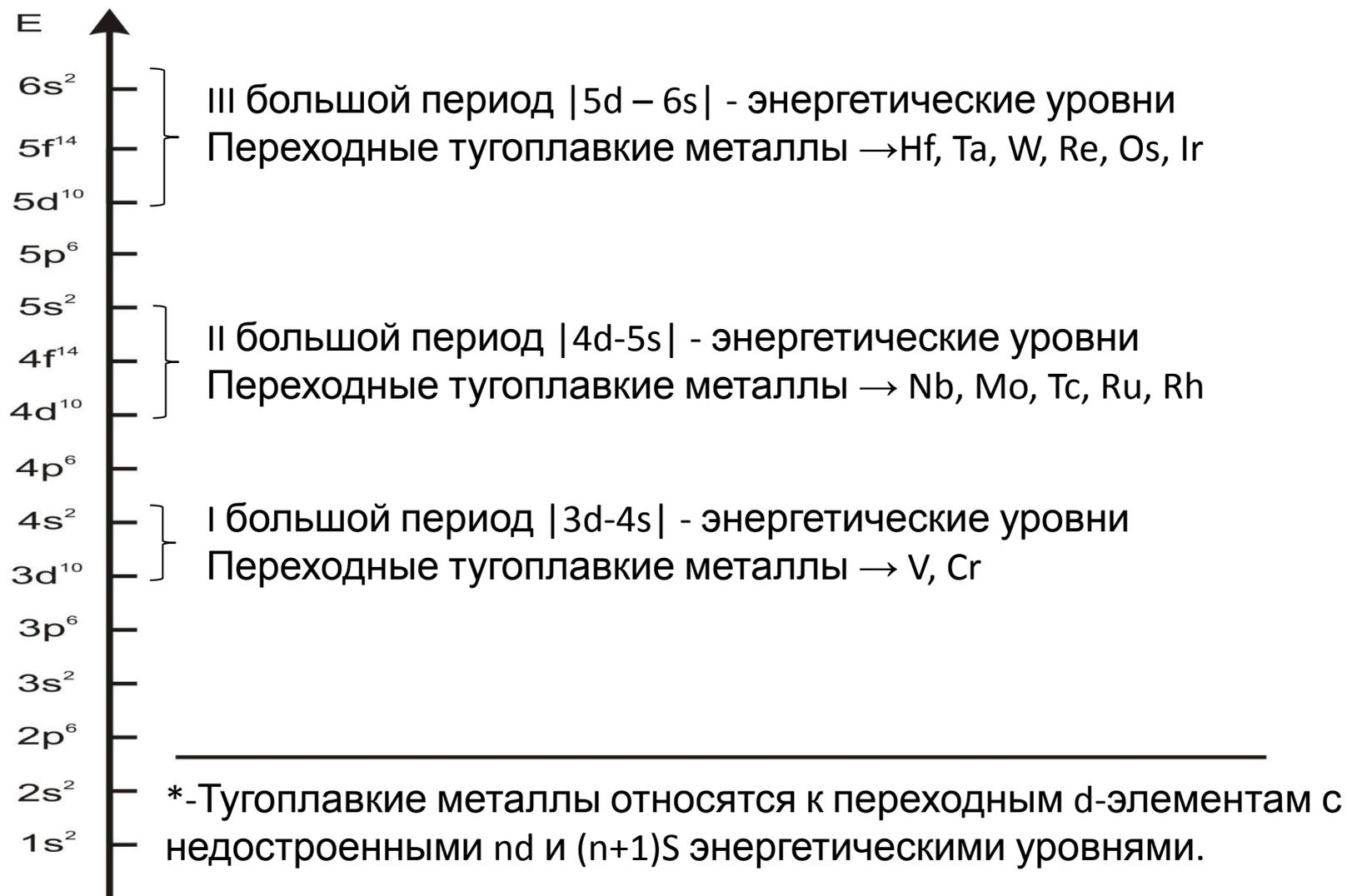
**Тугоплавкие металлы относятся к переходным  $d$ -элементам с недостроенными  $nd$  и  $(n+1)s$  энергетическими уровнями**, где  $n$ - натуральное целое число. У них начинает заполняться электронами более «высокий»  $(n+1)s$ -уровень, когда еще полностью не заполнен электронами более «низкий»  $nd$  – энергетический уровень:

**$V, Cr$**  находятся в I большом периоде с недостроенными  $3d-4s$  уровнями;

**$Zr, Nb, Mo$**  находятся во II большом периоде с недостроенными  $4d-5s$  уровнями;

**$Ta, W, Re$**  находятся в III большом периоде с недостроенными  $5d-6s$  уровнями.

## Схематичное изображение энергетического спектра изолированного атома\*



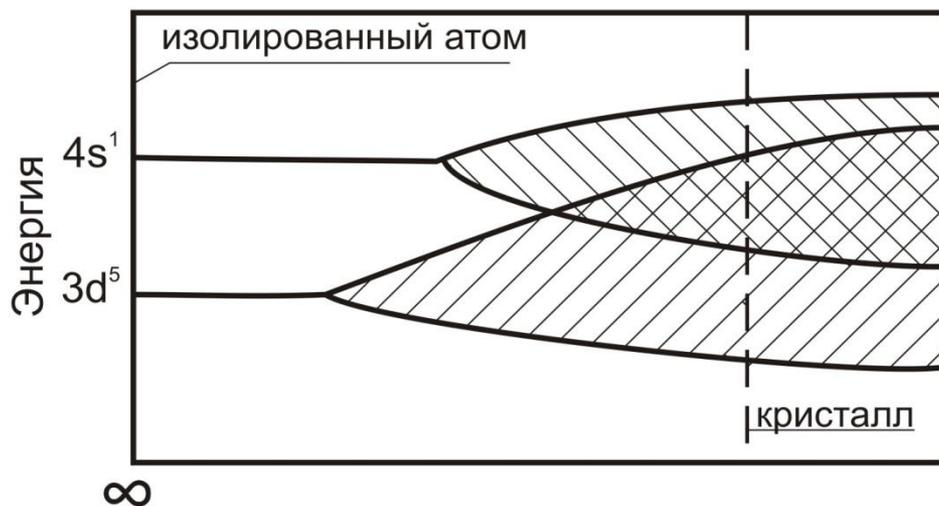
(продолжение 3)

**В изолированных свободных атомах ТМ электронные орбитали имеют дискретные значения энергии  $E$ .** При сближении атомов энергии орбиталей не остаются дискретными, а размываются в энергетические области, которые **называются энергетическими зонами.**

В кристаллах энергетические  $nd$  и  $(n+1)s$  – уровни перекрываются – происходит гибридизация орбит, как показано на **рис.1** для хрома – переходного металла I большого периода. Энергия электронов  $4s^1$  уровня у этого металла выше, чем  $3d^5$ -уровня. Поэтому сначала заполняется  $4s^1$  уровень, но только одним, а не двумя электронами.

При образовании связей в кристаллах происходит размытие в полосу уровней не только валентных электронов, но и внутренних, незаполненных полностью

ЭН



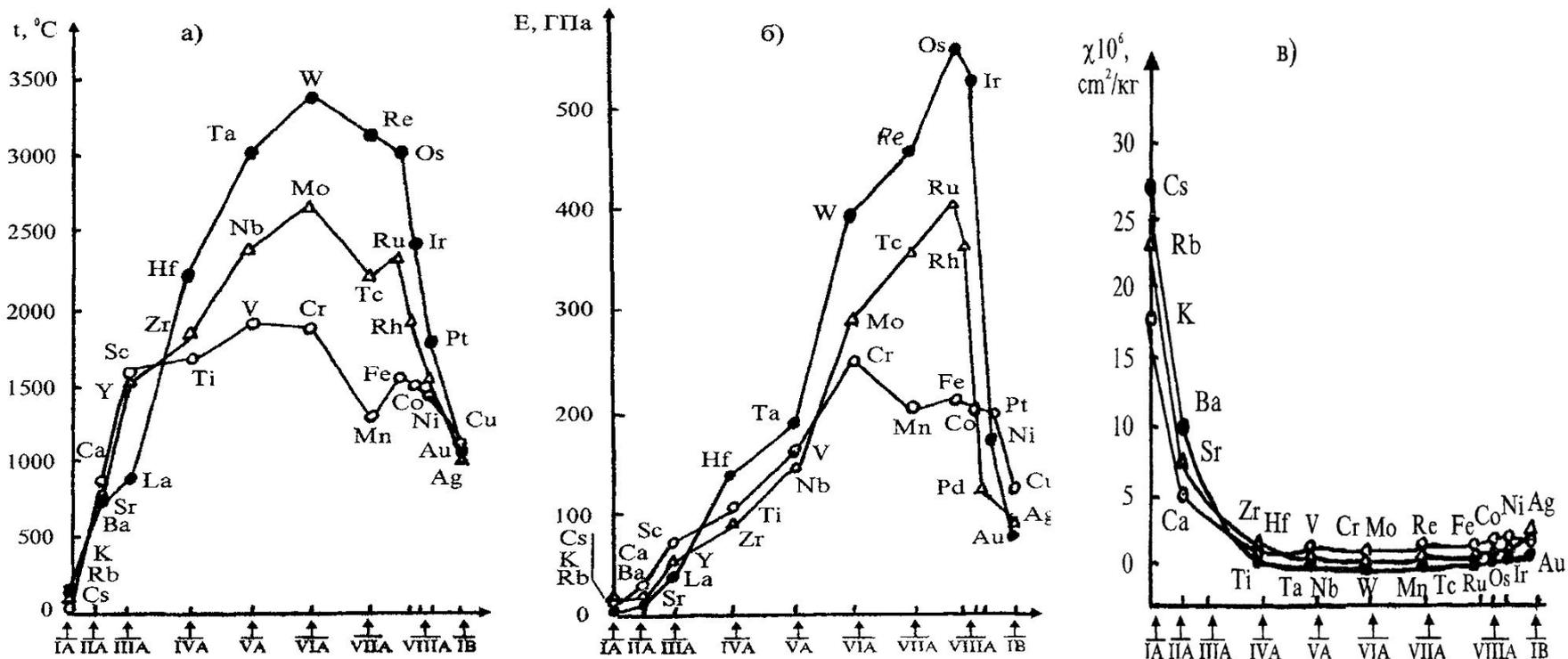
*Рис.1* Схема размытия электронных  $3d$  и  $4s$  энергетических уровней при образовании кристаллов хрома

Поэтому в образовании связей в кристаллах ПМ участвуют электроны  $(d+s)$  - энергетических уровней.

**Наличие на внешних  $nd$  и  $(n+1)s$  оболочках большого количества электронов с близкими энергиями и их участие в связи определяет высокую прочность межатомной связи в кристаллах тугоплавких**

**Высокие силы связи между** атомами в кристаллах ТМ легко **обнаруживаются по экстремальным значениям физических свойств**, которые определяют прочность межатомной связи.

Из элементов трех больших периодов именно ТМ имеют наиболее высокие  $T_{пл}$ ,  $E$ ,  $Q_{суб}$ ,  $S_{пл}$  и минимальные значения коэффициентов сжимаемости ( $\alpha$ ) и ТКЛР. Это следует из рассмотрения **рис.2**. Причем максимальные значения  $T_{пл}$  и минимальный коэффициент сжимаемости имеют металлы VIA группы – Cr, Mo, W.



**Рис.2** Изменение температуры плавления (а), модуля упругости (б) и коэффициента сжимаемости (в) металлов трех больших периодов в зависимости от номера группы

Переходные ТМ имеют неспаренные d-электроны с параллельными спинами (спин – это 4-е магнитное квантовое число, имеет только два значения  $+1/2$  и  $-1/2$ , определяет магнитный момент вращение электрона вокруг своей оси).

Обозначения: - скомпенсированный спин



или - некомпенсированный спин



Наличие у ТМ d-электронов с некомпенсированными спинами приводит к определенной направленности межатомной связи, которую рассматривают как ковалентную составляющую.

Поэтому у **ТМ наряду с сильно выраженной металлической связью проявляется также ковалентная связь**, которая обеспечивает сильное взаимодействие между атомами в кристалле. Отсюда высокая прочность и модуль упругости, но ковалентная составляющая приводит к понижению пластичности ( $\delta$ ,  $\psi$ ), вязкости (КС), способствующей хрупкому разрушению.

Порядок заполнения внешних энергетических уровней такой (правило Хунда), что ковалентная составляющая межатомной связи является максимальной у ПМ VIA группы у металлов трех больших периодов, где число d-электронов с неспаренными спинами максимально: 5 – у Cr и 4 – у Mo и W.

**Существование определенной доли ковалентной связи** у тугоплавких металлов и усиление ее при переходе от элементов VA к элементам VIA группы **объясняет многие закономерности изменения физических, химических и механических свойств ТМ**, которые рассматриваются в этом курсе.

## § 2. Кристаллическая структура

Тугоплавкие металлы VA и VIA групп имеют близкое строение внешних  $nd+(n+1)s$  электронных орбиталей, и поэтому ***они имеют не только одинаковые кристаллические решетки, но и близкие параметры.***

***Все они изоморфны и имеют ОЦК решетки.***

***Структура ОЦК (A2) является менее плотноупакованной, чем кубическая ГЦК (A1).*** В ОЦК решетке нет плотноупакованных плоскостей, аналогичных плоскостям октаэдра  $\{111\}$  в решетке ГЦК. Наиболее плотноупакованными являются 12 плоскостей ромбического додекаэдра  $\{110\}$ . В таких плоскостях имеются два плотноупакованных направления  $\{111\}$ , вдоль которых жесткие шары (атомы) будут соприкасаться.

***Дефекты кристаллической решетки ОЦК металлов (точечные, линейные) имеют свои специфические особенности,*** которые в большой степени определяют поведение ТМ в процессе пластической деформации и ***сказываются на их свойствах.***

(продолжение 1)

В структуре ОЦК решетки имеется два типа междоузлий: октаэдрические и тетраэдрические поры (пустоты):

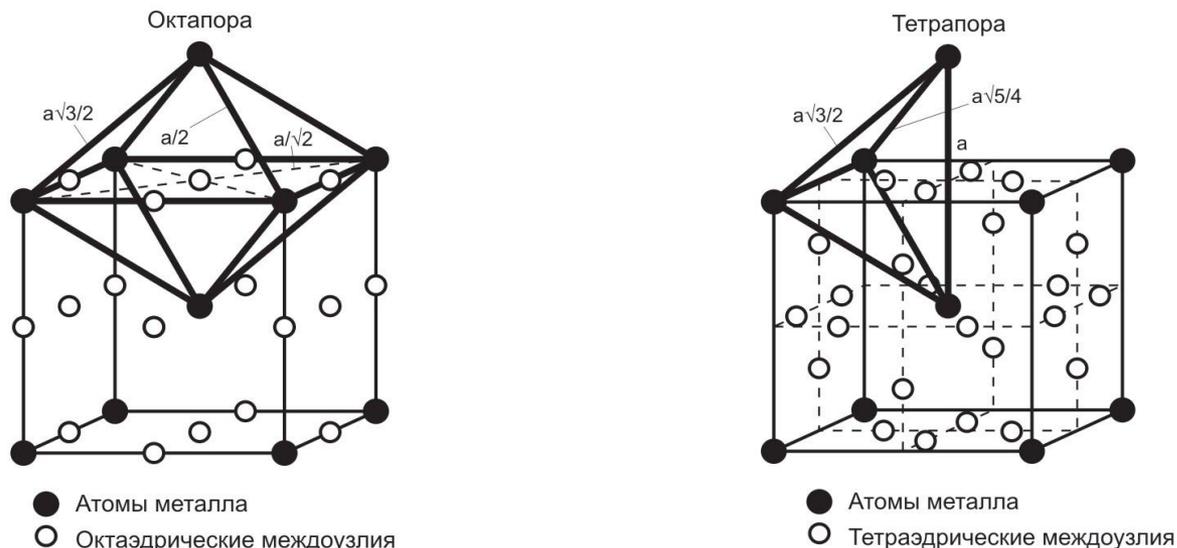


Рис. 3 Кубическая ОЦК решетка

*a* – октаэдрические пустоты; *b*- тетраэдрические пустоты..

**а) Более мелкие октаэдрические пустоты** образуют шесть атомов ( $4+2$ ): 4 – в вершинах куба; 2 – в центре соседних ячеек.

В ОЦК решетке на 1 атом приходится 3 октапоры:  $R_{\text{окт}} = 0,154R_{\text{ат}}$ ; 3 поры/ат.

**б) Более крупные тетраэдрические пустоты** расположены на гранях ячейки (по 4 поры на каждой грани). Они окружены 4-мя атомами: 2- в вершинах куба и 2- в центре объема соседних ячеек  $R_{\text{тетр}} = 0,291R_{\text{ат}}$ ; 6 поры/ат.

(продолжение 2)

Необходимо отметить следующие особенности металлов с ОЦК решеткой.

1. **Тетраэдрические и октаэдрические поры в ОЦК решетке**

**неравноосны, они не имеют шаровой симметрии.**

2. Несмотря на меньшую компактность ОЦК решетки, т.е. больший суммарный объем пустот по сравнению с плотноупакованной ГЦК решеткой, размер отдельных пор в ней меньше:

**октаэдрическая пора в ГЦК решетке ( $R_{окт} = 0,412 a_m$ ) значительно больше по размерам наиболее крупной тетраэдрической поры ( $R_{тетра} = 0,291 a_m$ ) в ОЦК решетке.**

**Это является главной причиной малой предельной растворимости примесей внедрения в металлах с ОЦК решеткой.**

3. Другой принципиальный вопрос – в каких порах располагаются элементы внедрения (H, N, O, C, B) в структуре ТМ, в более крупных тетрапорах ( $0,291R_{ат}$ ) или в более мелких октапорах ( $0,154R_{ат}$ )? Несмотря на кажущуюся очевидность однозначного ответа на этот вопрос нет.

Дело в том, что **внедренные атомы с радиусом, превышающим размеры этих пор, вызывают неодинаковые искажения кристаллической решетки:**

- **в более крупных тетрапорах атомы примеси вызывают смещение всех четырех атомов в направлении плотнейшей упаковки  $\langle 111 \rangle$ , что, естественно, вызывает сильные внутренние напряжения;**

- **в более мелких октапорах атомы примеси приводят к сдвигу в направлении ребра куба  $\langle 010 \rangle$ , где атомы уложены не так плотно и внутренние напряжения могут легко релаксироваться путем расширения решетки только в этом**

(продолжение 3)

4. **Атомы внедрения**, расположенные в окта- и тетрапорах в ОЦК решетке ТМ, **вызывают несимметричные искажения кристаллической решетки**, т.е. возникающие вокруг этих атомов **поля упругих напряжений не имеют шаровой симметрии**.

Несимметричные искажения кристаллической решетки приводит к тому, что **атомы примесей внедрения активно взаимодействуют с дислокациями всех видов в тугоплавких ОЦК металлах (включая и винтовые), образуя атмосферы на дислокациях (типа атмосфер Коттрелла)**. В плотноупакованных решетках ГЦК и ГП примеси внедрения почти не взаимодействуют с винтовыми дислокациями и не блокируют их.

**В результате в ОЦК металлах возможна эффективная блокировка всех дислокаций примесями внедрения.**

Отсюда резкое влияние примесей внедрения на механические свойства, которое проявляется:

- в резком упрочнении металла (повышаются:  $HВ$ ,  $\sigma_B$ ,  $\sigma_{0,2}$ );
- сильной температурной зависимости предела текучести от температуры ( $\sigma_{0,2}(t)$ ), вплоть до  $t \leq 0.2T_{пл}$ , К.
- в снижении характеристик пластичности ( $\delta$ ,  $\psi$ ) и вязкости (КС);
- в повышении склонности к хрупкому разрушению, в повышению температуры  $T_{хр}$ .

## Системы скольжения в ОЦК металлах

**В ОЦК металлах систем скольжения** значительно больше, чем в плотноупакованных решетках: их 48; у металлов с ГЦК решеткой – 12 систем скольжения. Дислокации скользят по плоскостям:  $\{101\}$ ,  $\{112\}$  и возможно  $\{123\}$ :

$\{101\}\langle 11\bar{1}\rangle$  - 12 систем скольжения (6 пл x 2 напр)

$\{112\}\langle 11\bar{1}\rangle$  - 12 систем скольжения (12 пл x 1 напр)

$\{123\}\langle 11\bar{1}\rangle$  - 24 системы скольжения (24 пл x 1 напр)

Полные дислокации в решетке ОЦК имеют вектора Бюргенса –  $\bar{v}_1 = a/2 \langle 111 \rangle$ ,  $\bar{v}_2 = a \langle 101 \rangle$ ,  $\bar{v}_3 = a \langle 110 \rangle$  (рис. 2). Минимальную энергию имеют дислокации с вектором Бюргенса  $v_1 = a/2 \langle 111 \rangle$ . Они наиболее устойчивы, и поэтому встречаются в плоскостях скольжения чаще других.

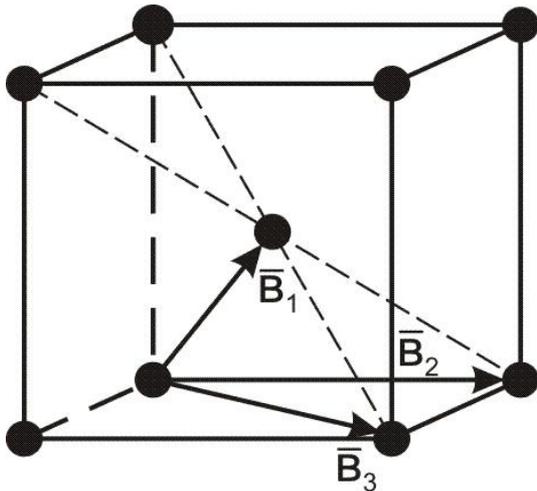


Рис. 4 Вектора Бюргенса единичных дислокаций в ОЦК решетке

Энергия дефекта упаковки  $\gamma_{уп}$  у ТМ с ОЦК решеткой очень велика. **У металлов VIA группы** она превышает 300 МДЖ/м<sup>2</sup> (против 70 МДЖ/м<sup>2</sup> у меди). В ТМ с ОЦК решеткой **легко осуществляется поперечное скольжение винтовых дислокаций**. Этому способствует большое число систем скольжения, а также малая склонность к расщеплению дислокации из-за высокой энергии дефекта упаковки.

Поэтому при пластической деформации **у ТМ легко формируется дислокационная ячеистая или подпозонированная**

В тугоплавких металлах с ОЦК решеткой скользящие **дислокации при встрече могут вступать в различные реакции, результатом которых является торможение дислокаций и, как следствие, деформационное упрочнение.**

Наиболее важной дислокационной реакцией является взаимодействие двух полных дислокаций с векторами  $a/2\langle 111 \rangle$ , скользящих в двух пересекающихся плоскостях (110). В результате такого взаимодействия возникает неподвижная дислокация  $a[100]$  (рис 5):

$$a/2[111]_{(110)} + a/2[1\bar{1}\bar{1}]_{(\bar{1}\bar{1}0)} = a[100]_{(010)}$$

Поэтому **неподвижная дислокация  $a[\bar{1}00]$  является эффективным препятствием для движения других дислокаций.** С практической точки зрения важно, что такое **взаимодействие дислокаций может привести к образованию трещины.**

По модели, предложенной Коттреллом (рис. 6), многократное повторение данного взаимодействия между дислокациями приводит к слиянию дислокаций  $a[\bar{1}00]$  в плоскости (010). **В результате дислокации  $a[\bar{1}00]$  оказываются настолько сильно прижатыми друг к другу, что их экстраплоскости сливаются, и под ними образуется трещина.** Рассмотренный механизм не требует наличия барьеров в виде частиц избыточных фаз, границ зерен и субзерен и т.п.

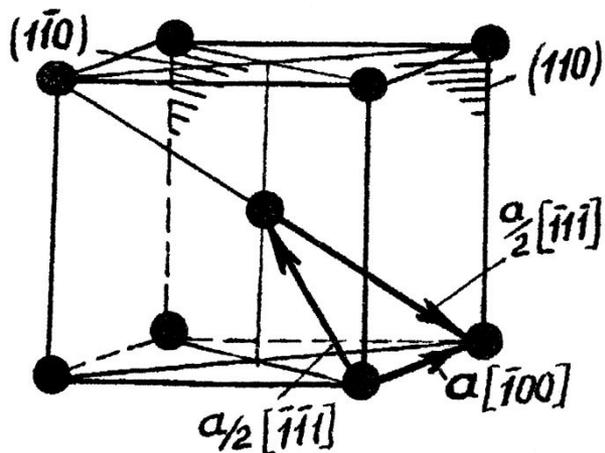


Рис. 5 Вектора Бюргера дислокационной реакции

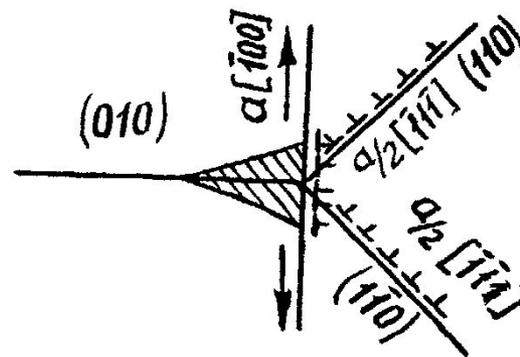


Рис. 6 Схема зарождения трещины при взаимодействии дислокаций  $a/2\langle 111 \rangle$  (Коттрелл)

Рассмотрим лишь те физические свойства, которые определяют возможность использования ТМ в промышленности, также те, которые определяют природу высокой прочности связи.

### 1. Температура плавления

$T_{пл}$  – это важнейшее свойство, определяющее **физическую возможность использования ТМ в качестве основы при создании жаропрочных сплавов** для авиационной, ракетной техники и атомной энергетики.  $T_{пл}$  дала название рассматриваемой группы металлов.

Температура плавления закономерно меняется вдоль больших период, **достигая максимума при шести (d+s)- электронах, т.е. у металлов VIA группы.** Именно эти металлы отдают максимальное количество электронов для образования межатомной связи. С увеличением номера периода  $T_{пл}$  в пределах одной группы повышается (табл.1)

№ группы		IVA	VA	VIA	VIIA
Количество (d+s) электронов		4	5	6	7
I большой период	Металл	Ti	V	Cr	Mn
	→	1670	1910	1863	1246
	$T_{пл}, ^\circ\text{C}$	470	510	400	290
	→				
	$Q_{суб},$ кДж/ат→				
II большой период	Металл	Zr	Nb	Mo	Tc
	→	1855	2469	2625	2204
	$T_{пл}, ^\circ\text{C}$	610			
	→				

Общую **характеристику сил связи** между атомами в кристалле **можно получить** в результате анализа данных **по таким свойствам как температура плавления, теплота сублимации, модули упругости, периоды решетки, атомные радиусы элементов**. Важную информацию о силах связи дают также **коэффициенты сжимаемости и ТКЛР**, которые непосредственно связаны с силами межатомного взаимодействия в твердом состоянии. По обычным прочностным свойствам ( $\sigma_B$ ,  $\sigma_{0.2}$ , НВ) о силах связи делать заключения нельзя, т.к. эти свойства зависят от количества дефектов структуры (вакансий, дислокаций, наличие границ зерен, субзерен и т.п.)

Наблюдается общая тенденция повышения  $T_{пл}$  и  $Q_{суб}$ , а следовательно, и усиления прочности связи у ТМ при переходе от первого большого периода к третьему в пределах одной группы так, что (см. табл. 1):

ТМ I большого периода (V, Cr) имеют  $T_{пл} \sim 1900^\circ\text{C}$ ;

ТМ II большого периода (Nb, Mo) имеют  $T_{пл} \sim 2500^\circ\text{C}$ ;

ТМ III большого периода (Ta, W, Re) имеют  $T_{пл} > 3000^\circ\text{C}$ .

Самым тугоплавким металлом среди металлов является W, его  $T_{пл} = 3422^\circ\text{C}$ . Среди ТМ самое большое применение в качестве основы жаропрочных сплавов нашли металлы «большой четверки» - Nb, Ta, Mo, W. Их объединяют высокие  $T_{пл}$  и доступность (имеются достаточно большие сырьевые резервы в виде разведанных руд). Среди этих металлов нет только тугоплавкого Re ( $T_{пл} = 3186^\circ\text{C}$ ), который

# Физические свойства тугоплавких металлов

Таблица

2

Наименование	Значение свойств металлов							
	Zr	V	Nb	Ta	Cr	Mo	W	Re
№ группы	IVA	VA			VIA			VIIA
Температура плавления, °С	1855	1910	2469	3020	1863	2625	3422	3186
Плотность, г/см <sup>3</sup>	6,5	6,14	8,58	16,5	7,19	10,2	19,35	21,0
Удельное электросопротивление, мкОм·см	42	24,8	12,7	12,4	12,8	5,78	5,5	19,14
Температура перехода в сверхпроводящее состояние, К	0,7	5,13	9,22	4,38	-	0,9	0,05	1,7
Поперечное сечение захвата тепловых нейтронов, барн	0,18	4,98	1,1	21,3	3,1	2,7	19,2	86
Удельная теплота сублимации, кДж/г·атом	-	515,8	722	782,5	397	665	847,8	779,2
Коэффициент линейного расширения, 10 <sup>6</sup> ·К <sup>-1</sup>	5,78	8,3	7,08	6,59	8,4	4,98	4,30	6,70
Модуль упругости, ГПа	68	135	120	186	288	320	395	467

## 2. Плотность

Другим важнейшим свойством, кроме  $T_{пл}$ , которое определяет возможность использования материалов в конструкциях ЛА, является плотность, т.к. в этом случае прочностные расчеты проводят по удельным характеристикам.

**Данные табл. 2** показывают, что **самые тугоплавкие металлы W, Re, и Ta являются и наиболее тяжелыми**. Это дает перспективы для применения менее тугоплавким металлам.

Среди металлов VA и VIA групп **самую малую плотность имеют V и Cr**. Это определяет **их перспективность для применения в качестве конструкционных материалов до 1100 - 1300°C**. Для работы при более низких температурах (1050°C) у сплавов на основе V и Cr имеются серьезные конкуренты среди обычных конструкционных материалов – суперсплавов на основе Ni и Co.

Среди металлов «большой четверки» самым легким является Nb (8.58г/см<sup>3</sup>). Это наряду с высокой  $T_{пл}$  (2469°C) определяет ниобиевые сплавы как наиболее **перспективный жаропрочный материал для работы при температурах 1100-1400°C**.

В свою очередь **молибденовые сплавы по удельной жаропрочности превосходят W и его сплавы до температуры 1600°C** (Mo почти в 2 раза легче W).

**При температурах больше 1800-2200°C у W и его сплавов уже нет конкурентов** по удельной и абсолютной жаропрочности.

Та ( $3020^{\circ}\text{C}$ ) менее широко используется как основа жаропрочных сплавов, т.к. при температурах выше  $1800^{\circ}\text{C}$  танталовые сплавы уступают W, а при **более низких температурах им серьезную конкуренцию составляют более легкие, дешевые и доступные молибденовые сплавы.**

### 3. Электрические свойства

**Важное значение для ТМ имеет электросопротивление**, т.к. определяет возможность их использования в качестве конструкционного материала для электрических приборов и устройств.

Данные табл. 2 показывают, что **среди важнейших ТМ наименьшее электросопротивление имеет W**. Это обуславливает применение W и его сплавов при изготовлении замыкающих и размыкающих контактов в различных видах электроаппаратуры (например, **пористый W, пропитанный медью**). Этому способствуют:

- высокая твердость и прочность вольфрамовых контактов;
- износостойкость;
- высокое сопротивление эрозии и высокие дугогасительные свойства при размыкании контактов;
- хорошая электропроводность.

Комплекс этих свойств определяет надежность работы и длительный срок службы вольфрамовых контактов. **Они являются альтернативой дорогостоящим контактам из благородных металлов.**

**Низкое удельное электросопротивление W и Mo** по сравнению с Re и другими металлами VA группы **в ряде случаев рассматривается как недостаток**. Оно в несколько раз меньше, чем у Hf, Zr, V и Re (см. табл. 2)

**Электросопротивление  $W$  и  $Mo$  имеет важное значение, т.к. они используются для элементов электросопротивления нагревателей.**

В настоящее время в большинстве вакуумных печей, длительно **работающих в качестве нагревателей при температурах до  $3000^{\circ}C$ , используется  $W$ . В качестве нагревателей вакуумных печей и печей с защитной атмосферой широко используется также  $Mo$  и его сплавы.** Отсюда особый интерес к электрическим свойствам этих металлов.

Из-за низкого электросопротивления  $W$  и  $Mo$  в ряде случаев заменяют более дефицитными Re или Ta-Nb сплавами.

#### 4. Сверхпроводимость

Согласно теоритическим представлениям об электрической проводимости металлов, **электросопротивление чистого металла должно обращаться в нуль лишь при достижении температуры абсолютного нуля.** Однако существует широкий класс веществ, электросопротивление которых при охлаждении ниже определенной температуры (но выше  $0, K$ ) скачкообразно падает до нуля. Это явление называется **сверхпроводимостью**; а вещества, обладающие такими свойствами – **сверхпроводниками**.

Наиболее общим **свойством сверхпроводников является существование критической температуры сверхпроводимости  $T_k$ ,** ниже которой электросопротивление вещества становится исчезающе малым (учитывают также критическую силу тока ( $I_k$ ) и критический магнитный поток, устраняющие сверхпроводимость).

**Почти все ТМ являются сверхпроводниками** (см табл. 2). Однако самую высокую температуру перехода в сверхпроводящее состояние среди металлов имеет **Nb – 9.22К**. Поэтому Nb является основой для создания сверхпроводящих сплавов.

Сверхпроводящие ниобиевые сплавы с  $T_k = 10...20\text{К}$  подразделяются на две группы.

**1. Сплавы – твердые растворы на основе Nb с ОЦК решеткой, обрабатываемые давлением.** Сверхпроводимость этих сплавов создается за счет особого состояния твердого раствора с наличием дефектов тонкой структуры, которая создается легированием и термомеханической обработкой.

**Основное достоинство сплавов – твердых-растворов – это высокая технологичность при производстве изделий** - многожильные провода (волочение), ленты, шины (прокатка).

**2. Хрупкие фазы со структурой A15 типа  $Nb_3X$**  (где X – Sn, Si, Ge, Al и др.) Сплавы этой группы отличаются высокими характеристиками сверхпроводимости ( $Nb_3Sn - T_k = 18,05\text{К}$ ;  $Nb_3Ga - T_k = 20,3\text{К}$ )

**Главный недостаток промежуточных фаз – их высокая хрупкость.** Сверхпроводящие деформируемые сплавы – твердые растворы разрабатываются на основе систем Nb-Ti, Nb-Zr, Nb-Ti-Zr. Сплав НТ-50 (50%Nb ост. Ti) изготавливается серийно (многожильные провода, шины для сверхпроводящих магнитных сетей).

## 5. Свойства, необходимые для ядерной энергетики

Одним из потребителей ТМ является атомная промышленность. К материалам, работающим в активной зоне ядерных реакторов, предъявляются специфические требования. Помимо высокой термо- и коррозионной стойкости, **степень пригодности таких материалов определяется сечением захвата тепловых нейтронов**. Этот коэффициент должен быть по возможности малым, **материалы не должны поглощать много тепловых нейтронов**.

Это обеспечивает наибольшую эффективность работы ядерного горючего, а материалам – сохранять высокие механические свойства при продолжительном действии нейтронного потока.

**Среди металлов одним из самых низких значений этого коэффициента имеет Zr (0,18 барн; см. табл. 2). Благодаря этому Zr и его сплавы в настоящее время являются важнейшими конструкционными материалами, применяемыми в ядерных реакторах.** Из них изготавливаются оболочки ТВЭЛов, трубопроводы охлаждения и другие конструкции.

Анализ табл. 2 показывает, что среди важнейших ТМ наиболее перспективными являются **ниобий** и **молибден**. Они имеют сравнительно малые значения сечения захвата тепловых нейтронов, высокие  $T_{пл}$ , удовлетворяют другим требованиям атомной энергетики. Сплавы этих металлов широко используются в атомной промышленности.

## 6. Свойства, определяющие прочность связи

Наряду с  $T_{пл}$ ,  $Q_{суб}$ ,  $E$  следует отметить и другие физические свойства ТМ, которые определяют прочность связи в твердом состоянии. **Таковыми свойствами являются также сжимаемость ( $\alpha$ ) и ТКЛР, которые непосредственно связаны с силами межатомного взаимодействия в твердом состоянии.**

**Сжимаемость ( $\alpha$ ) представляет собой относительное уменьшение объема при увеличении гидростатического давления на единицу, т.е. являются мерой сил, которые приводят к более тесному сближению атомов.**

**ТКЛР является мерой сил, которые приводят к увеличению амплитуды колебаний атомов при повышении температуры.**

Низкие значения этих характеристик указывает на высокие силы сцепления между атомами. **Минимальный ТКЛР имеет самый тугоплавкий металл – вольфрам** (табл. 2).

Характер зависимости сжимаемости от атомного номера элементов однозначно указывает, что **максимальную прочность связи имеют переходные металлы в середине рядов больших периодов и соответствуют тугоплавким металлам VIA группы (рис 2в). Наименьшее значение этой характеристики имеет W.**

**Максимальные модули упругости ( $E$ ) имеют Os, Ir, и Re (рис 2б, табл. 2); W уступает им по величине этой характеристики:  $E_{ОЦК}^W = 395 \text{ ГПа}$ ,  $E_{ГП}^{Os} = 570 \text{ ГПа}$ ,  $E_{ГП}^{Re} = 467 \text{ ГПа}$ ,  $E_{ГЦК}^{Ir} = 540 \text{ ГПа}$ .**

Как считают, это связано с силами связи между атомами, но и с особенностями кристаллической структуры этих ТМ: Os(ГП), Ir(ГЦК), Re(ГП) кристаллизуются в

## Часть 3. §4 Химические свойства

### Химическая стойкость в различных реагентах

**Общей особенностью ТМ VA-VIIA групп является их малая химическая активность по отношению к большинству газовых и жидких сред, в том числе и весьма агрессивных, в обычных условиях (при  $t_{\text{комн}}$ ). При  $t_{\text{комн}}$  все эти металлы практически не взаимодействуют с компонентами воздуха, имеют высокую коррозионную стойкость при длительном пребывании в воде. Многие из них химически инертны по отношению к концентрированным кислотам и щелочам.**

По химическим свойствам и коррозионной стойкости можно отметить следующие особенности этих металлов.

1) **Металлы одной группы имеют близкие химические свойства.** Это относится как к металлам VA группы – V, Nb, Ta, так и к металлам VIA группы – Cr, Mo, W.

2) **Тугоплавкие переходные металлы могут изменять валентность в химических реакциях.** Однако производные высших валентностей всегда соответствуют номеру группы: для группы V – это 5 ( $\text{Me}_2\text{O}_5$ ); для группы Cr – это ( $\text{MeO}_3$ ), для группы Re – ( $\text{Me}_2\text{O}_7$ ).

В пределах одной группы **при переходе от первого большого периода к третьему наблюдается усиление тенденции к образованию производных высших валентностей.** Например, Cr – элемент I большого периода в различных соединениях может менять валентность от 3-х до 6-ти ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CrO}_3$ ).

В то время для Mo и W характерные соединения, где эти металлы 6-ти

**3) При переходе в пределах группы от металлов I-го большого периода к III-му (сверху вниз) в рядах  $V \rightarrow Nb \rightarrow Ta$  и  $Cr \rightarrow Mo \rightarrow W$  наблюдается уменьшение химической активности и увеличение коррозионной стойкости.**

**Пример.** Для металлов VIA группы это особенно наглядно проявляется при взаимодействии их с кислотами: Cr растворяется в разбавленных HCl и  $H_2SO_4$  кислотами; на Mo они не действуют, но в горячей концентрированной  $H_2SO_4$  этот металл растворяется; W весьма устойчив по отношению к обычным кислотам и их смесям (кроме HF +  $HNO_3$ ).

**Среди ТМ наиболее высокой коррозионной стойкостью отличается тантал. Он обладает совершенной устойчивостью в минеральных кислотах всех концентраций при  $t_{комн}$  и при нагревании.**

Чрезвычайная устойчивость тантала по отношению к химическим воздействиям делает этот металл особенно пригодным для изготовления ответственных деталей химической аппаратуры.

## Стойкость тугоплавких металлов в газах

*При повышенных температурах химическая активность ТМ резко возрастает. Это создает одну из главных проблем при работе с ТМ – их низкую жаростойкость. Для практики наиболее важным является взаимодействию ТМ с газами воздуха.*

*Окисление. Заметное окисление* начинается при относительно *низких температурах – 400 - 500°С*. Выше 600°С все рассматриваемые металлы, *за исключением хрома*, активно реагирующим с кислородом. *При рабочих температурах скорость окисления катастрофически высока*, что исключает *возможность использования их без специальных защитных покрытий*. Молибденовый лист, например, при 1200 - 1400°С окисляется насквозь за несколько минут. Следует отметить, что промышленные жаропрочные сплавы на основе молибдена имеют практически такое же низкое сопротивление окислению, как и нелегированный молибден.

Например, при нагреве на воздухе при 1300°С потеря массы за время 10 мин для жаропрочного молибденового сплава VM2 составляет 7,5 кг/м<sup>2</sup>.

На рис. 7 представлены зависимости изменения массы ТМ во время окисления в течение часа в интервале температур 700 - 1400°С. Эти данные показывают, что **наиболее высокие скорости окисления имеют Mo и Re**. Существенно **ниже скорости окисления у Nb, Ta и W** лишь при температурах ниже 1400 - 1500°С. При более высоких температурах скорости окисления всех 5-ти металлов сближаются (рис. 7) даже Cr, обладающий повышенной жаростойкостью, окисляется значительно быстрее, чем окалиностойкие Ni-Cr сплавы.

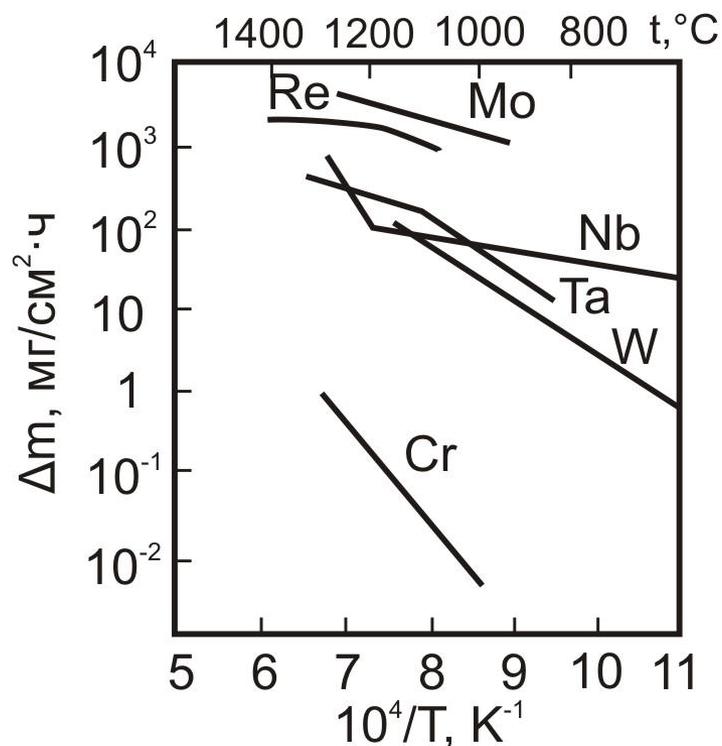


Рис. 7. Температурные зависимости скорости изменения массы ( $\Delta m$ ) при окислении ТМ на воздухе

**Процесс окисления состоит** из 2-х стадий:

1) В результате непосредственного взаимодействия металла с окислительной средой на поверхности образуется оксидная пленка, которая изолирует металл от непосредственного контакта с кислородом;

2) На второй стадии кислород уже взаимодействует с пленкой, через которую он и проникает вглубь металла, вызывая внутреннее окисление.

**Кинетика окисления на второй стадии во многом определяется физико-химическими свойствами оксидной пленки**

Если окисел достаточно прочный, тугоплавкий, имеет удельный объем ( $\gamma$ ) близкий к основному металлу ( $\gamma_{\text{MeO}} / \gamma_{\text{M}} \approx 1$  – критерий Пиллинга-Бедворса), хорошо сцепляется с металлом, то он может изолировать металл от дальнейшего контакта с кислородом. В этом случае скорость окисления контролируется скоростью диффузии кислорода через оксидную пленки. Она обычно невелика и подчиняется **параболическому закону окисления:**

$$(\Delta m)^2 = K\tau \quad (1)$$

где  $\Delta m$  – изменение массы ( $\text{мг}/\text{см}^2$ )  
 $\tau$  – время

У тугоплавких металлов такой ситуации нет: лишь при низких температурах окислы на поверхности ТМ имеют хорошие защитные свойства.

Например, у Ta и Nb только при температурах 300-450°C в результате окисления образуются плотные пленки окислов, через которые диффундирует кислород. При температурах выше 500-550°C начальное параболическое окисление переходит в разрушающее окисление, подчиняющееся линейному закону:

$$(\Delta m) = K_1\tau \quad (2)$$

При температуре 600°C и выше длительность до переходного периода столь мала, что окисление с самого начала идет с постоянной и очень высокой скоростью, т.е. с самого начала действует линейный закон окисления:

Графически смена закона окисления в зависимости от температуры выглядит так (рис. 8.):

1)  $T_1$  – параболический закон окисления; скорость окисления контролируется скоростью диффузии кислорода через оксидную пленку.

2) при температурах  $T_2$ ,  $T_3$  и  $T_4$  в точках а, б и с происходит смена закона окисления с параболического на линейный.

3) при температуре  $T_5$  и выше практически с самого начала окисление идет с постоянной и очень высокой скоростью.

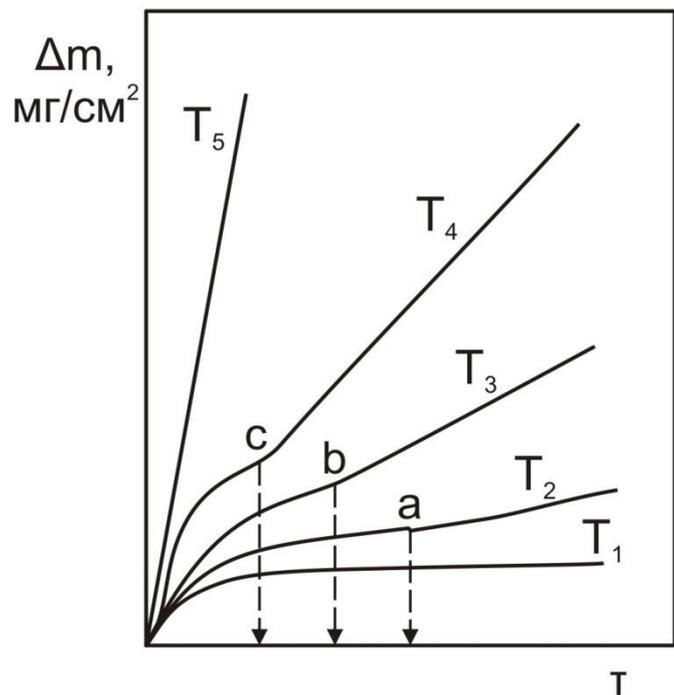


Рис. 8. Кинетические кривые окисления при разных температурах:

$$T_1 < T_2 < T_3 < T_4 < T_5$$

Слабые защитные свойства окислов на поверхности тугоплавких металлов (Nb, Ta, W) обусловлены их «рыхлой» кристаллической структурой. По кристаллической структуре и удельному объему окислы сильно отличаются от металлов. Колебания температуры приводят к растрескиванию оксидной пленки из-за различия ТКЛР оксида и основы, и кислород свободно проникает вглубь металла. Однако и в отсутствие трещин кислород быстро диффундирует через рыхлую решетку оксида, и скорость окисления оказывается весьма высокой. Относительно высокая жаростойкость Cr в кислороде как раз объясняется плотной

На поверхности некоторых металлов образуются **легкоплавкие, летучие окислы**. В этом случае они не могут защитить металл от дальнейшего окисления. **Такие окислы образуются на поверхности Mo и Re.**

Таблица 3

Свойства окислов Mo и Re

Металл	Окисел	$T_{пл}, ^\circ\text{C}$	$T_{кип}, ^\circ\text{C}$
Mo	MoO <sub>3</sub>	795	1460
Re	Re <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	279	363

Именно поэтому скорости окисления у Mo и Re при рабочих температурах особенно высоки (см. рис 7). Кислород проникает вглубь металла, **вызывая внутреннее окисление – образование твердых растворов внедрения и частиц окислов**

**преимущественно на границах зерен. Это сказывается на свойствах: способствует упрочнению и вызывает сильное охрупчивание металла.**

**Взаимодействие с азотом.** С азотом взаимодействуют все ТМ.

**Особенно активно взаимодействуют с азотом металлы IVA группы.**

Азот в них растворяется в довольно больших количествах и образуются устойчивые нитриды переменного состава при температурах 500 - 700°С и ниже. **Металлы VA группы** также активно взаимодействуют с азотом, образуя твердые растворы внедрения и нитриды. Взаимодействие Nb и Ta с азотом начинается с 400-600°С.

**Металлы VIA группы обладают более высокой устойчивостью в атмосфере азота.** Mo и W начинают растворять азот при температурах более 1200°С. Нитриды образуются при очень высоких температурах: у Mo при 1500°С, у W - 2000°С.

Из металлов VIA группы **с азотом активно взаимодействует только Cr**, начиная с 700°C. Скорость азотирования даже значительно выше скорости окисления. На поверхности и внутри металла образуются нитриды CrN и Cr<sub>2</sub>N, часть азота входит в твердый раствор.

**Взаимодействие с водородом.** Металлы IVA и VA групп активно взаимодействуют с водородом с образованием твердых растворов и гидридов уже при весьма низких гомологических температурах. Например, Nb начинает активно растворять водород уже при  $t \geq 250^\circ\text{C}$ . **Нагрев металлов VA группы даже кратковременный в водороде приводит к их резкому охрупчиванию** из-за выделения гидридов по границам зерен. **Водород растворяется в Nb и Ta обратимо.** Нагрев гидрированных металлов в вакууме при 800-900°C и выше приводит к полному удалению водорода.

**Металлы VIA группы и Re с водородом в твердом состоянии почти не взаимодействуют.** Растворимость водорода в этих металлах ничтожно мала, гидриды неустойчивы.

Инертность этих металлов к водороду имеет важное практическое значение, **т. к. позволяет проводить различные технологические нагревы в относительно дешевой водородной атмосфере.**

Оценка коррозионной стойкости Mo, Nb и др. ТМ в жидкометаллических средах проводится в связи с разработкой материалов **для ядерных энергетических систем космических аппаратов.**

**Материалы** в таких системах **должны работать** с жидкими металлами **при высоких температурах (до 2000°С) и длительных сроках работы ( $10^4$  часов и более).**

В качестве жидкокристаллических сред наиболее часто используют щелочные металлы (K, Na, Li, Cs), а также Pb, Sn и др.

Эти **металлы обладают благоприятными теплофизическими свойствами** для использования их в качестве теплоносителей в ядерных энергетических установках. **Это позволяет уменьшить массу и габариты реакторов.**

При контакте конструкционного металла с жидкими или газообразными щелочными металлами могут происходить следующие процессы:

- 1) растворение металла в расплаве, в том числе селективное компонентов сплава;
- 2) перенос массы вещества сплава при высокой скорости теплоносителя;
- 3) межкристаллитная коррозия.

Высокая химическая активность жидких щелочных металлов резко ограничивает число коррозионностойких материалов, которые могут длительно работать в расплавах этих металлов. В этом отношении ТМ и сплавы на их основе существенно превосходят другие конструкционные сплавы.

**Nb, например, хорошо совместим с расплавами щелочных металлов в ядерных реакторах (из-за малой взаимной растворимости и отсутствия**

## Способы защиты ТМ от взаимодействия с газами воздуха

Активное *взаимодействие ТМ с газами воздуха при повышенных температурах является серьезным недостатком этих материалов.*

Все технологические операции, производимые с ТМ при повышенных температурах, необходимо выполнять в защитной атмосфере: в вакууме, в инертных газах (Ar, He), в водороде (для металлов VIA группы и Re). *Это повышает стоимость изготовления полуфабрикатов, делает эти материалы нетехнологичными.*

*Для работы изделий из ТМ при повышенных температурах необходима защита их от окисления.* Она может осуществляться двумя способами:

- 1) легированием создают специальные окалиностойкие сплавы;
- 2) наносят на изделие из ТМ окалиностойкие защитные покрытия (ЗП).

Первый способ не дал заметных положительных результатов и пока считается неперспективным.

Бóльшие успехи дает второй способ: нанесение ЗП. Составы ЗП и способы их нанесения на ТМ весьма разнообразны. Это самостоятельный раздел науки, техники и технологии. Отметим только некоторые методы нанесения ЗП:

- 1) *плакирование* более жаростойкими металлами и сплавами (хромирование, цинкование и т.д.)
- 2) *нанесение термодиффузионным путем* многослойных покрытий, в состав которых входят Cr, Si, а также оксиды и силициды  $Al_2O_3$ ,  $ThO_2$ ,  $ZrO_2$ ,  $MoSi_2$  и др.

3) нанесение металлических покрытий **электролитическим осаждением (гальваническим методом)**;

4) **металлизация напылением** или **погружением в расплавленный металл**.

Защитные покрытия для ТМ должны удовлетворять целому комплексу требований:

1) **должны прочно сцепляться с подложкой**;

2) **должны препятствовать диффузии газов вглубь металла**;

3) **не должны иметь пор и трещин**, в том числе и в условиях многократного изменения температуры – термоциклирования;

4) **материал покрытия не должен взаимодействовать с основным металлом** во избежание его охрупчивания.

Очень **хорошие защитные свойства имеют силицидные покрытия, основой которых является дисилицид молибдена  $MoSi_2$**  (66,6% (ат) Si). Они обладают высокой стойкостью против окисления, образуя **стекловидные самозалечивающиеся слои**.

Существующие **покрытия надежно защищают металл только до температур 1500 - 1600°C**. Для более высоких температур надежных ЗП нет.

Это связано с тем, что при  $t \geq 1700^\circ\text{C}$  компоненты силицидов, прежде всего Si, начинают растворяться в основном металле-подложке. В результате обменной диффузии на границе раздела ЗП-основной металл, образуется силицид с меньшим содержанием кремния ( $\text{Si}:\text{Mo} < 2:1$ ) и с низкими защитными свойствами –  $\text{Mo}_5\text{Si}_3$  (37,5% ат. Si) или  $(\text{Mo}, \text{Nb})_5\text{Si}_3$  с таким содержанием кремния.

Механизм разрушения силицидного покрытия на поверхности Nb с утратой защитных свойств при длительной работе при высоких температурах показан на рис. 9.

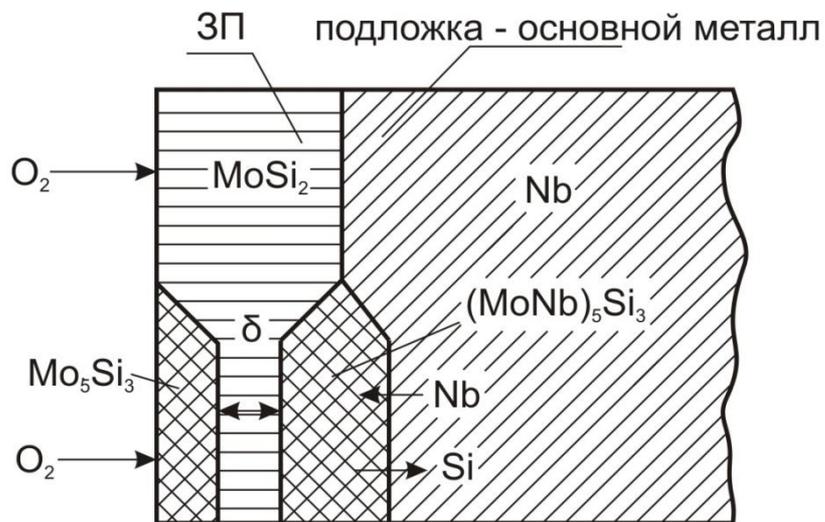


Рис. 9. Схема развития диффузионных слоев в контактной паре  $\text{MoSi}_2/\text{Nb}$

Кроме диффузии кремния в основной металл, происходит его окисление до  $\text{SiO}_2$  на поверхности вследствие контакта с кислородом воздуха. Поэтому разрушение дисилицидного покрытия с образованием фазы  $\text{Mo}_5\text{Si}_3$  происходит и с поверхности.

Как только за счет диффузии кислорода в покрытие и кремния вглубь основного металла исчезнет перемычка  $\delta$  между слоями  $\text{Mo}_5\text{Si}_3$  и  $(\text{Mo}, \text{Nb})_5\text{Si}_3$  — защитные свойства покрытия утрачиваются, т.к. промежуточный силицид  $\text{Mo}_5\text{Si}_3$  с меньшим количеством кремния не обладает защитными

## МЕТАЛЛОВ

### Низкотемпературная хрупкость ТМ

В области механических свойств ТМ главная проблема связана с **низкотемпературной хрупкостью**. Проблема хрупкости является вторым после низкой жаростойкости **серьезным недостатком ТМ**.

У ТМ технической чистоты температура перехода из хрупкого состояния в пластичное может лежать выше комнатной. Это в первую очередь относится к металлам VIA группы. В результате такие **металлы оказываются хрупкими при  $t_{\text{комн}}$** , т.е. в обычных условиях. **Эти металлы называются хладноломкими**.

### Методы оценки хладноломкости

Количественным показателем хладноломкости является температура хрупко-вязкого перехода -  $T_{\text{хр}}$ , которую определяют по температурной зависимости какого-либо показателя

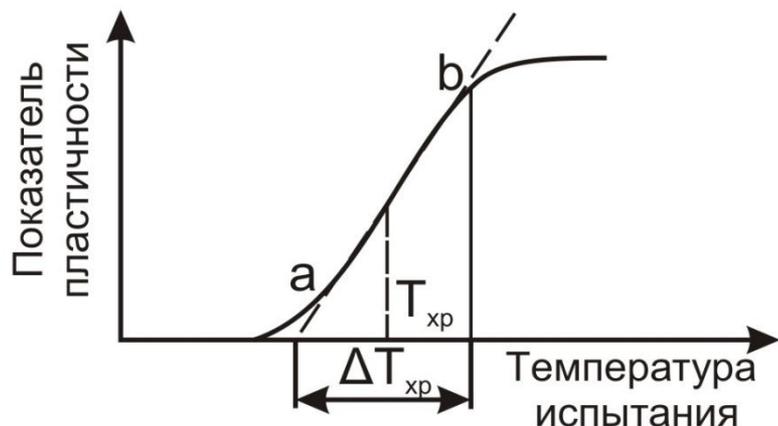


Рис. 10 Зависимость показателя пластичности от температуры

пластичности при механических испытаниях ( $\delta$ ,  $\psi$ , КСУ, угол загиба при испытаниях на изгиб и др.) (рис. 10).

**Берется средняя температура в интервале a-b, где резко меняется пластичность ( $\Delta T_{\text{хр}}$ )**. Иногда  $T_{\text{хр}}$  определяют по крайним точкам (a, b).

Существуют и другие методы определения  $T_{\text{хр}}$ .

**Величина  $T_{\text{хр}}$  широко используется для оценки склонности металла к хрупкому разрушению: чем выше  $T_{\text{хр}}$  тем больше склонность металла к хрупкому разрушению.**

## Факторы, влияющие на низкотемпературную хрупкость

$T_{хр}$  не является физической константой материала. На характер разрушения и на  $T_{хр}$  оказывают влияние внешние и внутренние факторы.

**Внешние факторы.**  $T_{хр}$  зависит от условий испытаний (динамические или статические), от схемы напряженного состояния, скорости деформации.

Определенное влияние на  $T_{хр}$  оказывает геометрия образцов и состояние поверхности. **Увеличение жесткости при механических испытаниях и**

**увеличение скорости деформации приводит к повышению  $T_{хр}$**

определения  $T_{хр}$  молибденового сплава ЦМ2А в деформированном состоянии по испытаниям на изгиб ( $\alpha$ ), растяжение ( $\delta$ ) и ударную вязкость (КСУ) (рис. 11а), за величину  $T_{хр}$  принята верхняя граница интервала  $\Delta T_{хр}$ :  $T_{хр}$  изменяется от  $-50^\circ\text{C}$  при испытаниях на статический изгиб до  $+200^\circ\text{C}$  (при испытаниях на ударную вязкость – наиболее жесткая схема испытания).

**На величину  $T_{хр}$  влияет тип нагружения и зависящая от него схема напряженного состояния. Наиболее неблагоприятной для пластической деформации является схема всестороннего растяжения, наиболее**

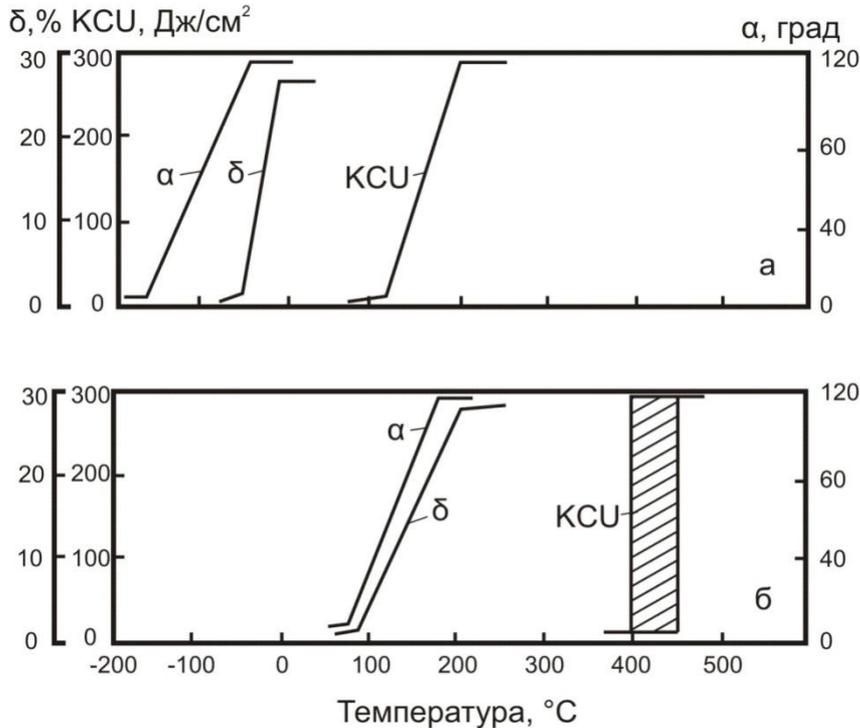


Рис. 11 Изменение характеристик пластичности деформированных (а) и рекристаллизованных (б) образцов сплава ЦМ2А от температуры испытания

Это объясняется следующими причинами. Всестороннее сжатие препятствует межзернной деформации, уплотняет металл, ослабляет отрицательное воздействие неметаллических включений, уменьшает охрупчивающее действие растягивающих напряжений, возникающих при неравномерной пластической деформации. Поэтому даже хрупкий в обычных условиях вольфрам с  $T_{xp} = 500^\circ\text{C}$  при гидроэкструзии со схемой неравномерного трехосного сжатия ведет себя как пластичный материал.

***Поэтому сравнивать различные материалы по склонности к хладноломкости можно только в том случае, если  $T_{xp}$  была определена в одинаковых условиях.***

***Внутренние факторы. Основными внутренними факторами, определяющими температуру  $T_{xp}$  ОЦК металлов, являются концентрация примесей внедрения и микроструктура.***

Давно известно, что увеличение концентрации примесей, растворяющихся в ОЦК металла по способу внедрения (H, O, N, C и др.), вызывает повышение  $T_{xp}$ . В состоянии высокой чистоты (при суммарном содержании примесей  $< 10^{-5}$ - $10^{-6}\%$ ) ТМ пластичны вплоть до глубоких отрицательных температур.

Например:

*Mo с повышенным содержанием примесей (0,02%O) имеет  $T_{xp} = 300^\circ\text{C}$*

*Mo технической чистоты (0,002%O) имеет  $T_{xp} = +20^\circ\text{C}$*

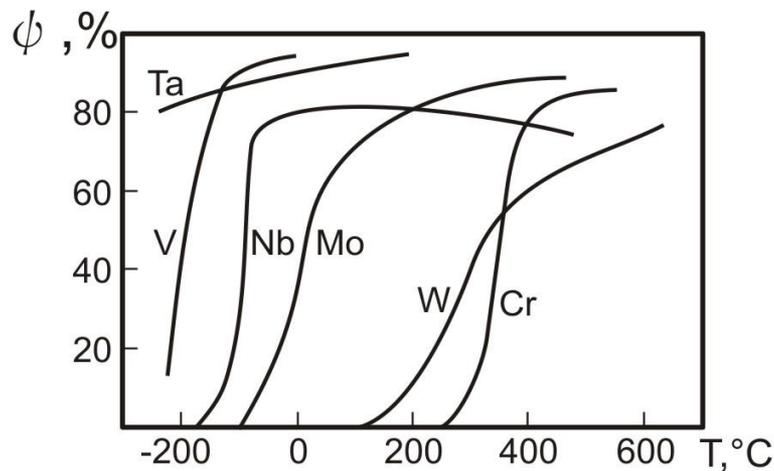
*Mo, очищенный зонной плавкой, ( $\leq 0,0001\%$ ) имеет  $T_{xp} \leq -196^\circ\text{C}$*

Однако в технических металлах их  $T_{xp}$  резко повышается (вторая строка).

При одном и том же содержании примесей склонность к хрупкому разрушению у металлов VA и VIA групп различна. У W и Cr технической чистоты  $T_{\text{хр}} > t_{\text{комн}}$ . Они являются хрупкими в обычных условиях, у Mo  $T_{\text{хр}}$  находится вблизи комнатной температуры. У Nb и V она отрицательна, а технически чистый Ta вообще не проявляет склонности к хрупкому разрушению. Его не следует относить к хладноломким металлам (рис. 12).

Такое различие в хладноломкости металлов VA и VIA групп несомненно связано с резко различной растворимостью в них примесей внедрения.

Как следует из табл. 4, в ниобии и тантале растворяется на 2-4 порядка больше примесей внедрения, чем в молибдене и вольфраме.



Концентрация же этих примесей во всех технически чистых ТМ примерно одинакова и составляет  $10^{-2} - 10^{-3}\%$ .

Рис. 12 Изменение относительного удлинения ТМ в интервале температур хрупко-вязкого перехода

Таблица 4

Растворимость C, N, O в ТМ VA и VIA групп при комнатной температуре

Металл	Растворимость $10^{-4}$ , %		
	C	N	O
Mo	0,1-1	1	1
W	<0,1	<0.1	<1
Nb	100	200	1000
Ta	10	1000	200

Сопоставление значений содержания примесей внедрения в ТМ технической чистоты ( $10^{-3}$  –  $10^{-2}$ %) с величиной предельной растворимости показывает, что технические металлы VIA группы всегда гетерофазны: помимо насыщенного или пересыщенного твердого раствора примесей внедрения они содержат включения избыточных фаз (оксидов, нитридов, карбидов, гидридов).

В то же время металлы VA группы даже без специальной очистки в большинстве случаев однофазны, и твердый раствор внедрения в них не насыщен.

На  $T_{xp}$  оказывают влияние и примеси замещения, но их влияние второстепенно.

**Влияние структуры.** Эффект влияния примесей внедрения на склонность к хрупкому разрушению различен в зависимости от того, какую структуру имеет металл и как распределены эти примеси. Закономерности влияния структуры на пластичность технически чистых металлов VA группы аналогичны тем, которые имеют цветные металлы с ГЦК решеткой – Al, Cu, Ni. Например, V, Nb, Ta в отожженном после литья и рекристаллизованном состояниях гораздо пластичнее,

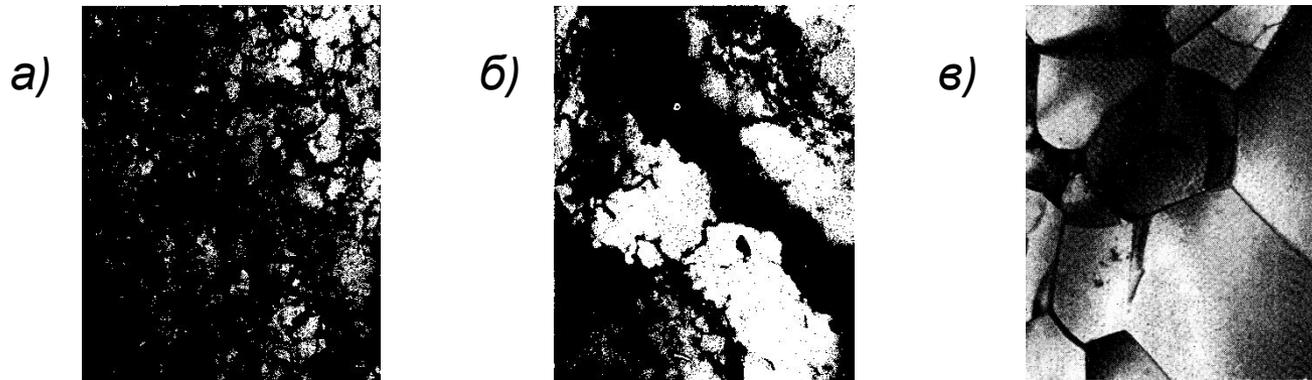
**Пластичность же металлов VIA группы зависит от структуры в некоторых отношениях аномально.**

Необычное изменение свойств в деформированном и отожженном состояниях проявляются в том, что **металлы VIA группы (Cr, Mo, W) имеют максимальную  $T_{xp}$ , когда в их структуре имеется сетка высокоугловых границ.** Такая сетка границ всегда имеется в слитках, сварных швах (до и после отжига) и в рекристаллизованных после деформации полуфабрикатах. Сетка высокоугловых границ отсутствует в деформированном состоянии и в монокристаллах. Минимальная  $T_{xp}$  наблюдается именно в этих двух состояниях.

Например, деформированный Mo подвергнутый дорекристаллизационному отжигу с полигонизованной структурой имеет  $T_{xp}=20^{\circ}\text{C}$ , а рекристаллизованный -  $T_{xp}=300-400^{\circ}\text{C}$ , соответственно деформированный молибден имеет определенный запас пластичности, а рекристаллизованный – абсолютно хрупкий.

Температура хрупко-вязкого перехода ( $T_{xp}$ ) зависит и от тонкой дислокационной структуры, которая формируется в процессе деформации ТМ. Она может быть различной в зависимости от условий деформации: от схемы напряженного состояния в очаге деформации, от температуры, степени и скорости деформации.

Различают три разновидности дислокационных структур, которые формируются в процессе деформации.



*Рис. 13 Дислокационная структура металлов VIA группы в различных состояниях (x20000)*

*а – субструктура деформированного молибдена с гомогенным распределением дислокаций;*

*б – ячеистая дислокационная структура деформированного молибдена;*

*в – полигонизованная структура деформированного молибденового сплава после*

*дорекристаллизационного отжига*

**Субструктура I типа (рис. 13а) характеризуется гомогенным распределением дислокаций.** Такая структура в ОЦК металлах формируется при низкотемпературной деформации с высокими скоростями. **Она дает минимальную пластичность и максимальную  $T_{хр}$ .**

**Субструктура II типа (рис.13б) – это ячеистая субструктура.** Она характеризуется неравномерным распределением дислокаций, которые сосредоточены в основном по стенкам ячеек, образуя объемные сплетения.

**Структура III типа (рис. 13в) полигонизованная структура.** Границы субзерен (блоков) – это малоугловые границы, состоящие из дислокационных стенок или сеток.

**Максимальная пластичность достигается в случае полигонизованной структуры, а при наличии высокоугловых границ – в случае максимального**

Структуру III типа можно получить при горячей деформации с малыми степенями (прессование, экструзия), в процессе которой развивается **динамическая полигонизация**, а также применением **дорекристаллизационного отжига** (на возврат).

Максимальную пластичность структуры III типа формально можно рассматривать как результат резкого измельчения зерен или субзерен.

Известно, что  $T_{xp}$  снижается при уменьшении размера зерен ( $d$ ) в соответствии с уравнением (В. И. Трефилов):

$$\frac{1}{T_{xp}} = C_1 - C_2 \lg d$$

, где  $C_1$  и  $C_2$  – константы металла;  
 $d$  – размер зерен рекристаллизованного или литого металла, или размер субзерен для полигонизованного металла.

Кроме зеренной и дислокационной структуры твердого раствора на базе ТМ, **важным элементом структуры металлов VIA группы являются частицы избыточных фаз (карбидов, оксидов, нитридов)**. В литом состоянии (слитки и сварные швы) выделения фаз кристаллизованного происхождения располагаются преимущественно вдоль границ зерен, часто в виде сплошных ободков. Это вызывает хрупкое межзеренное разрушение уже при высоких температурах ( $T_{xp} > 200 - 500^\circ\text{C}$ ). Если с помощью отжига слитка удастся хотя бы частично растворить или сфероидизировать пограничные выделения, то  $T_{xp}$  снижается и деформационные возможности металла возрастают.

Важной отличительной особенностью металлов VIA группы является резко отрицательное влияние рекристаллизации на пластичность.

# Природа низкотемпературной хрупкости тугоплавких металлов с ОЦК решеткой

50

Все современные теории склонности ТМ к хрупкому разрушению связывают ее **с взаимодействием атомов примесей внедрения с дефектами кристаллической решетки – с дислокациями, границами зерен и блоков.**

Особенно велико это влияние в металлах VIA группы вследствие крайне малой растворимости примесей в этих металлах и особенностями их электронной структуры.

В результате **деформационного старения примеси внедрения образуют атмосферы Коттрелла, препятствующие скольжению дислокаций. В ОЦК металлах возможна эффективная блокировка примесями внедрения дислокаций всех видов, в том числе и винтовых. Это вызывает резкое повышение склонности ТМ к хрупкому разрушению.** Однако это не единственная причина хрупкости ТМ. Она не объясняет, почему металлы VIA группы (Cr, Mo, W) охрупчиваются после рекристаллизационного отжига.

**Вторая причина перехода ТМ в хрупкое состояние связана с образованием равновесной сегрегации примесей на границах.**

**Движущей силой миграции атомов примесей к границам является уменьшение энергии искажения решетки вокруг них.**

Действительно, в приграничных участках решетка сильно искажена и инородному атому легче найти место у границы, чем вдали от нее в идеальной решетке.

О наличии сегрегации примесей углерода на границах зерен молибденового сплава свидетельствует автораддиограмма с добавкой радиоактивного изотопа углерода  $C^{14}$  (рис. 14).

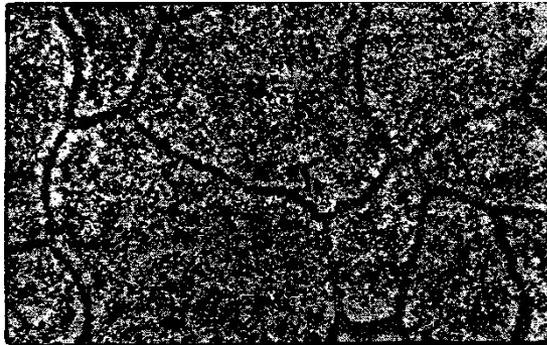


Рис. 14 Автораддиограмма литого сплава  $Mo-0,1Zr-0,1Ti$  с добавкой  $0,001\% C^{14}$ ,  $\times 200$



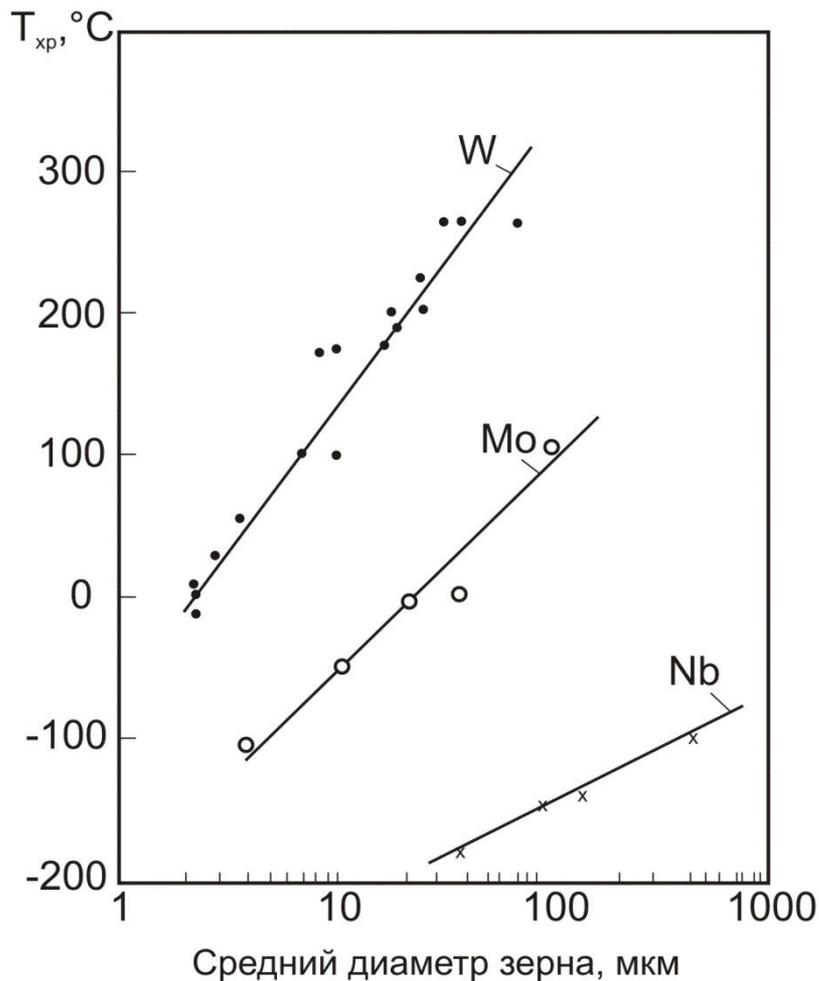
Рис. 15 Торможение дислокаций у границы зерен при взаимодействии с сегрегацией примесей (схема)

Сегрегации примесей у границ, во-первых, приводят к усилению их барьерного действия у границ. Они затормаживают дислокации (типа источников Франка-Рида) по другую сторону от границы (рис. 15). В результате у границ скапливается большое количество дислокаций и резко возрастает опасность зарождения трещин вдоль границ. Кроме того, примеси понижают поверхностную энергию, что также способствует хрупкому межзеренному разрушению.

В металлах VIA группы (Cr, Mo, W) охрупчивающее действие сегрегации примесей внедрения на высокоугловых границах настолько велико, что оно даже превышает эффект повышения пластичности за счет уменьшения плотности дислокаций в процессе рекристаллизации. В результате деформированные полуфабрикаты металлов VIA группы имеют более низкую температуру хрупко-вязкого перехода ( $T_{\text{хр}}$ ), чем после рекристаллизационного отжига. Например, у деформированного технического молибдена при полигонизованной структуре  $T_{\text{хр}}$  близка к комнатной температуре, в то время как после рекристаллизации она становится выше 300°C.

Поэтому при любом измельчении зерен, ведущего к снижению удельного количества примесей внедрения, сегрегаций и выделений избыточных фаз на единицу границы зерна, существенно повышает пластичность и снижает  $T_{\text{хр}}$  тугоплавких металлов.

Это подтверждает представленная на рис. 16 зависимость температуры хрупко-вязкого



перехода ( $T_{хр}$ ) для ниобия, молибдена и вольфрама от размера зерна. Видно, что у всех ТМ с увеличением размера зерен  $T_{хр}$  резко повышается. Однако при обычном для технических металлов размере зерен 20-30 мкм у ниобия она находится в области отрицательных температур, у молибдена – в районе комнатной температуры (0...+20°C), у вольфрама – при +150...+200°C. Ясно, что склонность у этих металлов к хладноломкости различна.

Технология изготовления деформированных полуфабрикатов из ТМ включает технологические нагревы, во время которых возможны процессы растворения, выделение избыточных фаз, изменение их формы и размеров. Все это сказывается на технологической пластичности и на  $T_{хр}$  тугоплавких металлов.

*Рис. 16 Влияние диаметра зерна на температуру перехода ТМ(Nb, Mo, W) из пластичного состояния в хрупкое*

Таким образом, анализ данных о низкотемпературной хрупкости ТМ с ОЦК решеткой позволяет сформулировать основные способы снижения хладноломкости.

**1. Снижение концентрации примесей внедрения различными технологическими способами:** повышение степени вакуума и использование без-масляных вакуумных насосов в печах для плавки ТМ, раскисление при плавке, применение высокотемпературных вакуумных отжигов, применение зонной рафинировки и т.д. Иными словами, совершенствование технологий производства полуфабрикатов и изделий – использование инновационных технологий.

**2. Создание оптимальной структуры (в деформированном состоянии – полигонизованной, в рекристаллизованном – мелкозернистой** без сплошных прослоек избыточных фаз на границах). Это достигается через технологию получения полуфабрикатах, т.е. через режимы плавки, литья, через обработку давлением с использованием деформации в условиях всестороннего сжатия (экструзия, прессование), через термическую обработку.

**3. Использование монокристаллов** (где это возможно) в качестве заготовок для изготовления деталей или последующей деформации.

**4. Рациональное легирование с целью понижения  $T_{хр}$ .**

Следует отметить, что **возможности легирования с целью снижения  $T_{хр}$  особенно металлов VIA группы, невелики.** Большинство легирующих элементов, образующие твердые растворы замещения, вызывают дополнительные искажения кристаллической решетки, затрудняют движение дислокаций, что вызывает повышение  $T_{хр}$  и соответствующее снижение пластичности по сравнению с металлами группы ТМ (рис. 1, рис. 17).



Рис. 17 Схемы изменения температуры  $T_{хр}$  тугоплавких металлов при легировании

Некоторые легирующие элементы, введенные в малых количествах, снижают  $T_{хр}$ , однако дальнейшее увеличение их концентрации приводит к росту температуры хрупко-вязкого перехода (кривая 2, рис. 17). Это обычно элементы, имеющие большое химическое средство к примесям внедрения: в частности, РЗМ – La, Ce, Y (IIIА группа) и металлы IVA группы (Ti, Zr, Hf). Они связывают примеси внедрения в соединения (оксиды, нитриды, карбиды) и рафинируют таким образом основной твердый раствор, что приводит к повышению пластичности. Минимум на кривой 2 обычно соответствует 0,1% легирующих

Лишь один элемент Re снижает  $T_{хр}$  металлов (редкоземельной группы) (Cr, Mo, W) в рекристаллизованном состоянии (кривая 3 рис. 17). Легирование Mo и W рением приводит к настолько резкому снижению  $T_{хр}$  и к настолько резкому повышению пластичности, нехарактерной для этих металлов, что данное явление получило название «рениевый эффект».

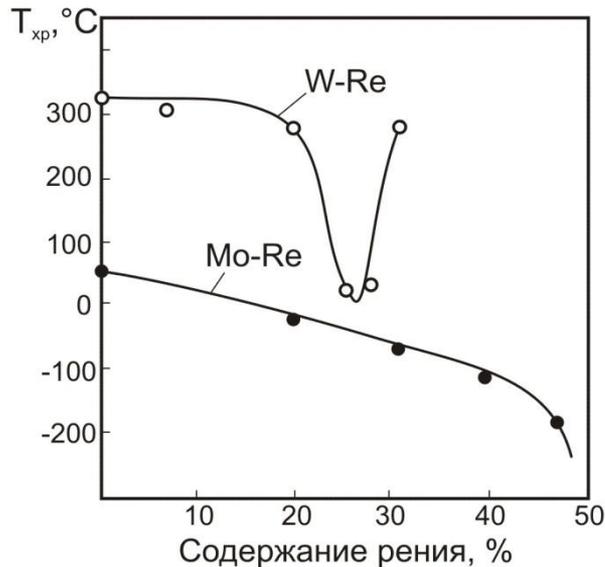


Рис. 18 Влияние содержания Re на температуру  $T_{хр}$  рекристаллизованных W и Re

Следует отметить, что снижение  $T_{хр}$  сопровождается увеличением пластичности и прочностных свойств вплоть до границы растворимости (до появления  $\sigma$ -фазы). Для сплавов системы W-Re максимальная пластичность и минимальное значение  $T_{хр}$  достигается при  $\sim 27\% \text{Re}$ , а для сплавов системы Mo-Re при  $\sim 50\% \text{Re}$  (рис. 18). При дальнейшем увеличении содержания Re в структуре появляется хрупкая  $\sigma$ -фаза и пластичность начинает уменьшаться.

Практическое устранение при легировании рением склонности к хрупкому разрушению металлов VIA группы, особенно Mo и W, имеет большое практическое и научное значение. Однако природа уникального «ренийевого эффекта» до сих пор до конца не выяснена. Имеется ряд четко установленных

Установлено, что легирование W, Mo экспериментально приводит к существенному облегчению двойникования при низкотемпературной деформации. Появляется новый (дополнительный) способ деформации. Однако деформация только двойникованием не может обеспечить наблюдаемой экспериментально столь высокой пластичности.

Очевидно облегчается скольжение внутри двойников из-за переориентации решетки. Другие причины связаны с изменением электронной структуры при введении Re. Рений – металл VIIA группы, увеличивает электронную концентрацию в металлах VIA группы. Это должно уменьшить долю ковалентной связи и повысить растворимость примесей внедрения. В результате уменьшается степень блокировки дислокаций примесными атмосферами и степень равновесной сегрегации примесей в приграничных участках.

# 5. Жаропрочность тугоплавких металлов и принципы их легирования с целью создания жаропрочных сплавов <sup>57</sup>

## 5.1. Жаропрочность (основные понятия и определения)

***Жаропрочность – это способность материалов работать под напряжением в условиях повышенных температур без заметной деформации и разрушения.***

Для количественной оценки характеристик жаропрочности металлов и сплавов используют несколько методов механических испытаний. Наиболее важным из них является ***испытание на длительную прочность и ползучесть***. Эти испытания проводятся по схеме одноосного растяжения.

### **Испытания на длительную прочность**

***Предел длительной прочности – это условные напряжения( $\sigma$ ), под действием которого материал разрушается при данной температуре ( $t$ ) за заданный промежуток времени( $\tau$ ).***

Предел длительной прочности обозначается буквой( $\sigma$ ) с двумя индексами: верхний – температура( $t, ^\circ\text{C}$ ) испытания, нижний – время( $\tau$ , часы) до разрушения.

Обозначается:  
 $\sigma_{\tau, 1000}$  ( $t=800^\circ\text{C}$ ,  $\tau=1000\text{ч}$ ).

# Испытания на ползучесть

Ползучестью называют явление непрерывной деформации под действием постоянного напряжения при повышенной температуре.

**Основной целью стандартных испытаний** на ползучесть при растяжении является **определение явления ползучести.**

Существует два ограничения для критерия ползучести:

**1. Ограничения по скорости ( $V(\%/ч)$ ) на установившейся стадии ползучести.**

В этом случае **предел ползучести – это условное напряжение, при котором скорость ползучести достигает определённой величины.** Предел ползучести обозначается буквой  $\sigma$  с двумя индексами: нижний соответствует заданной скорости ползучести ( $V(\%/ч)$ ), верхний – температура испытания  $\sigma_{Vn}^t (\sigma_{1 \cdot 10^{-4} \%/ч}^{1000})$ .

**2. Ограничение по деформации ползучести.**

В этом случае предел ползучести обозначается буквой  $\sigma$  с тремя индексами: верхний определяет температуру испытания ( $t_{исп}$ ), два нижних – деформацию ( $\varepsilon$ ) и время ( $\tau$ ):

$\sigma_{\varepsilon/\tau}^{t_{исп}} (\sigma_{1/1000}^{800} = 100 \text{ МПа})$  - предел ползучести 100 МПа при 800°C, когда деформация  $\varepsilon = 1\%$  достигается за 1000 ч.

## Другие характеристики жаропрочных материалов

**Для летательных аппаратов** важны не только показатели жаропрочности, но и **удельные характеристики**, когда показатель жаропрочности относится к единице массы материала. В этом случае показатели длительной прочности или предел ползучести относятся к единице массы материала. В этом случае показатель длительной прочности или предел ползучести относятся к плотности материала ( $\gamma$ ). При равных значениях, например, длительной прочности преимущество получает тот материал, у которого удельная длительная прочность выше.

**Важнейшим показателем жаропрочности материала является предельная рабочая температура ( $T_{\text{раб}}$ , °C).** Она определяет физическую возможность использования данного металла или сплава на его основе в конструкциях при высоких температурах. Естественно, что она в значительной степени зависит от температуры плавления металла.

Поэтому сначала проведём ранжировку сплавов по данному параметру.

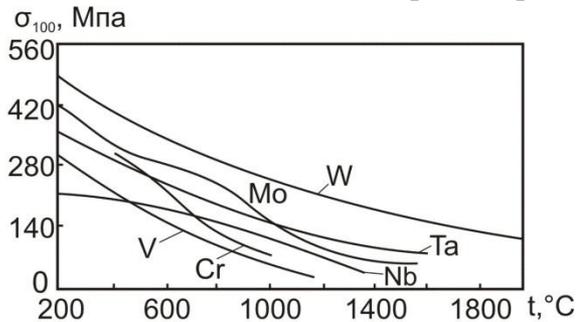


Рис. 19 Температурные зависимости предела прочности ТМ в рекристаллизованном состоянии

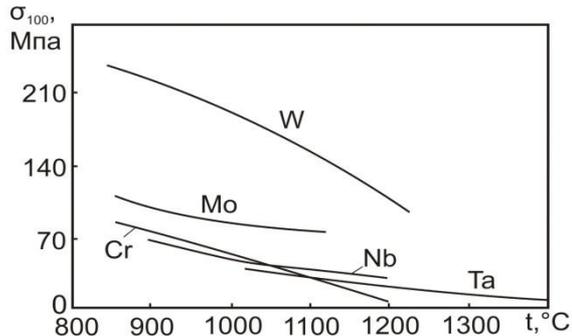


Рис. 20 Длительная 100-часовая прочность ТМ при разных температурах

Таблица 5. Температура начала рекристаллизации металлов VA и VIA групп

Металл (VA)	$T_{н.р.}, ^\circ\text{C}$	Металл (VIA)	$T_{н.р.}, ^\circ\text{C}$
V	800	Cr	950
Nb	950	Mo	1050
Ta	1200	W	1250

Бурное развитие авиации, ракетной техники и ядерной энергетики определило новые области применения ТМ как основы жаропрочных сплавов. **ТМ «большой четвёрки» - W, Mo, Ta, Nb являются наиболее перспективной основой для создания жаропрочных сплавов.**

На рис. 19 и 20 представлены зависимости предела прочности и длительной прочности тугоплавких металлов от температуры испытания. Наибольшую жаропрочность при всех температурах испытания имеет самый тугоплавкий металл W, наименьшую прочность и жаропрочность имеют V и Cr.

Видно (рис. 19), что ТМ с ОЦК решёткой при достижении рабочих температур разупрочняются более чем в 5-7 раз по сравнению с комнатной.

**Единственный способ упрочнения чистых металлов – это деформационное упрочнение.** Упрочнение от нагартовки не может обеспечить высокой жаропрочности, т.к. температура начала рекристаллизации тугоплавких металлов значительно ниже рабочих температур, она находится в пределах  $0,3-0,4 T_{пл}$  (табл. 5).

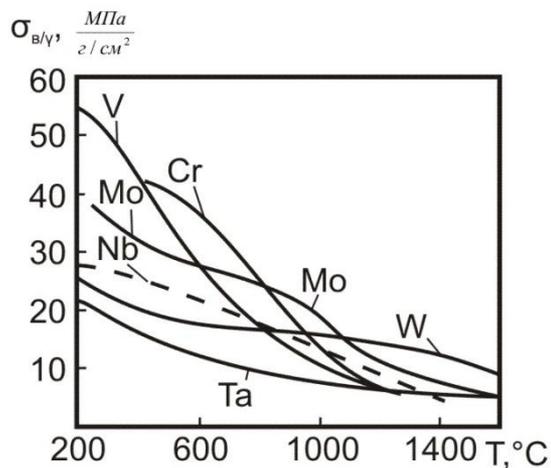


Рис. 21 Температурные зависимости удельной прочности ТМ VA и VIA группы

На рис. 21 представлены зависимости удельного предела прочности металлов VA и VIA групп от температуры испытания.

**По характеристикам удельной прочности из-за разной плотности здесь металлы VA и VI A групп в определенном диапазоне температур меняются местами** по сравнению со свойствами, представленными на рис.19 и 20. Например, **более легкий Cr по удельной прочности в диапазоне температур 400-800°C превосходит другие ТМ, в диапазоне температур 800-1200°C наибольшую**

**только выше 1300-1400°C у самого тяжелого, но и самого прочного тугоплавкого W по абсолютной и удельной прочности и жаропрочности нет конкурентов.**

Характерно, что тугоплавкий, но и очень **тяжелый Ta уступает** по удельной прочности **другим тугоплавким металлам во всем диапазоне рабочих температур.**

Существенное разупрочнение нелегированных ТМ VA и VIA групп при относительно низких гомологических температурах обусловлено особенностями их ОЦК решеток. С повышением температуры облегчается поперечное скольжение винтовых дислокаций, уменьшаются силы трения решетки, обусловленные наличием примесей внедрения, растет число действующих систем скольжения.

Тем не менее, **благодаря тугоплавкости и большой прочности межатомной связи, металлы VA и VIA групп даже без легирования**

оказываются жаропрочнее всех старых суперсплавов при температурах

**Уровень жаропрочности ТМ может быть существенно повышен за счет легирования.** Как и при создании жаропрочных сплавов на любой основе, ТМ легируют элементами, упрочняющими матрицу за счет образования твердых растворов и частиц избыточных фаз. Иными словами, **реализуются два известных способа упрочнения:**

- 1) **твердорастворное упрочнение;**
- 2) **упрочнение за счет образования избыточных фаз при получении гетерофазных сплавов (дисперсионное и дисперсное упрочнение).**

### **Твердорастворное упрочнение**

**Принципы легирования ТМ имеют свои специфические особенности. Для твердорастворного упрочнения тугоплавких металлов обычно используют другие тугоплавкие металлы.** Это объясняется двумя причинами.

1. Из-за близости электронного и кристаллического строения ТМ растворяются друг в друге в больших количествах. В пределах IVA, VA и VIA групп металлы неограниченно растворяются друг в друге (исключение составляют только системы V-Ta и Cr-W).

ОЦК металлы VA и VIA групп так же растворяются друг в друге неограниченно (исключение только Cr-Nb и Cr-Ta). Неограниченная или весьма высокая растворимость существует между металлами VA и VIA групп, с одной стороны, и высокотемпературной модификацией металлов IVA группы с ОЦК структурой с другой.

## **2. Нетугоплавкие металлы других групп весьма ограниченно растворимы в ТМ.**

Это ограничивает возможность создания сплавов- твердых растворов. **Но не в этом главная проблема. Нетугоплавкие металлы резко снижают солидус** даже при введении их в сплавы на основе тугоплавких металлов в небольших количествах. **Это неприемлемо при создании жаропрочных сплавов.** В сплавах-растворах с низким солидусом сильно развиваются диффузионные процессы при нагреве и сплав становится менее прочным, чем нелегированный ТМ-основа. **Твердые растворы, образуемые при сплавлении ТМ друг с другом всегда имеют достаточно высокий солидус. Это является главной причиной твердорастворного упрочнения с использованием в качестве легирующих элементов только тугоплавкие металлы.**

ТМ образуют между собой твердые растворы замещения. Упрочнение достигается за счет:

- дополнительного закрепления дислокаций растворенными атомами и в результате торможения дислокаций полями упругих напряжений вокруг растворенных атомов;
- уменьшение при легировании диффузионной подвижности атомов.

**Возможности легирования ТМ с целью создания жаропрочных сплавов весьма ограничены, т.к. при этом снижается пластичность и повышается  $t_{xp}$ .** Кроме того, при образовании сильно легированных твердых растворов **ухудшаются деформационные возможности сплавов**, и из них нельзя получать деформированные полуфабрикаты.

Это в первую очередь относится к сплавам на основе металлов VIА группы. **Поэтому почти все сплавы на основе этих металлов являются малолегированными.**

Исключение составляют только сплавы систем Mo-W, Mo-Re, W-Re.

Наиболее жаропрочные **сплавы на основе металлов VA группы содержат в качестве основной структурной составляющей высокотемпературный твердый раствор.**

**При температурах выше  $0,5-0,6 T_{пл}$  твердорастворное упрочнение уже неэффективно. В этом случае увеличение жаропрочности можно получить за счет легирования такими элементами, которые будут обеспечивать получение избыточных фаз.**

К фазам-упрочнителям на основе ТМ предъявляются особые требования:

- 1) они должны быть достаточно жаропрочными, температура плавления их должна быть выше или, по крайней мере, соизмерима с  $T_{пл}$  металла-основы сплава;**
- 2) они должны иметь высокую твердость, высокий модуль упругости, малый ТКЛР, т.е. иметь высокие физические и механические свойства, которые определяют высокую прочность связи;**
- 3) высокую термическую стабильность в сплаве, особенно в условиях длительной работы при высоких температурах;** поэтому фазы-упрочнители не должны иметь в своем составе атомов металла-растворителя;
- 4) при введении легирующих элементов, образующих эти фазы, не должен резко понижаться солидус сплава;** поэтому данные фазы-упрочнители должны быть конгруэнтно плавящимися;
- 5) они должны иметь невысокую плотность.**

Возможны два пути:

### **1. Интерметаллидное упрочнение**

Для тугоплавких металлов **этот путь по ряду причин не дал положительных результатов** и пока практически не используется. Эти причины

- 1) Даже самые известные интерметаллидные фазы на основе ТМ  $\sigma(W_2Re_3, MoRe_3, Mo_2Os, Mo_3Ir, Ta_3Ir)$ ,  $\lambda(W_2Zr, W_2Hf)$ ,  $\epsilon(WRe_3, WIr_3)$  недостаточно тугоплавки;
- 2) В большинстве своем они инконгруэнтно плавящиеся, т.е. образуются по перитектическим реакциям. Поэтому введение легирующих элементов, образующих эти фазы, резко понижает солидус сплава, а следовательно, и уровень жаропрочности.
- 3) Введение в состав сплава необходимого для упрочнения количества интерметаллидной фазы приводит к резкому ухудшению технологичности и снижению низкотемпературной пластичности.

***Второй путь связан с упрочнением такими элементами, которые образуют фазы внедрения.***

## **2. Сплавы, упрочненные фазами внедрения**

***Этот путь оказался наиболее перспективным для создания жаропрочных сплавов на основе ТМ.***

***В качестве фаз-упрочнителей промышленных сплавов чаще всего используют карбиды, реже нитриды, бориды и оксиды. Гидриды имеют низкую прочность и слабое сцепление с ОЦК матрицей.*** Поэтому их появление в структуре нежелательно.

***Наиболее перспективными фазами-упрочнителями тугоплавких металлов являются карбиды металлов IVA группы – титана, циркония и гафния (TiC, ZrC, HfC).***

Они жаропрочны, модуль упругости у них выше, чем у тугоплавких металлов, твердость (22-34ГПа) в 10-50 раз выше, температура плавления некоторых из них (ZrC, HfC, NbC, TaC) превышает температуру плавления вольфрама (3422°C), плотность фаз внедрения соизмерима с плотностью ТМ. Кроме того, при образовании этих фаз основной твердый раствор рафинируется от других элементов внедрения, что способствует повышению низкотемпературной пластичности.

## сплавы

*По способу упрочнения различают дисперсионноупрочненные и дисперсноупрочненные сплавы.*

**1. Основным признаком первых является способность к старению (дисперсионному твердению),** что предполагает наличие заметной растворимости упрочняющей фазы в матричном твердом растворе при высоких температурах и снижение растворимости при понижении температуры.

**Дисперсионноупрочненные сплавы на основе ТМ получают методом вакуумной плавки с последующей деформацией слитка или без нее.** В этих сплавах фаза внедрения образуется уже при кристаллизации или выделяется из пересыщенного твердого раствора при операциях термо-механической обработки (ТМО). Для получения максимальной жаропрочности необходимо, чтобы частицы избыточной фазы были достаточно дисперсны, близко расположены друг к другу и стабильны при рабочих температурах. Лучше всего эти требования выполняются при использовании закалки и старения, как конечной термической обработки сплава. Однако применительно к тугоплавким сплавам упрочняющая термическая обработка применяется редко из-за нестабильности структуры в процессе эксплуатации. **В основном эти сплавы подвергают различным видам отжига.**

**2. Дисперсноупрочненные сплавы на основе ТМ обычно получают методом порошковой металлургии (ПМ).**

При получении спеченных сплавов к порошку основного металла добавляют определенную объемную долю порошка фазы-упрочнителя заданной дисперсности. После перемешивания такая смесь подвергается обычным операциям ПМ:

В конечной структуре изделия получают зерна основного металла с равномерно распределенными по их объему частицами второй фазы.

Отличительной особенностью дисперсноупрочненных сплавов (псевдо сплавов) является отсутствие процессов старения при ТМО и во время работы при высоких температурах. Несмотря на то, что в этих сплавах трудно получить такие же мелкие частицы, как в дисперсионотвердеющих материалах, исключительная термическая стабильность упрочняющих фаз при длительной высокотемпературной эксплуатации обеспечивает получение высоких характеристик жаропрочности. Об этом свидетельствует сопоставление при различных гомологических температурах прочностных свойств ниобия и сплавов на его основе с различными механизмами упрочнения (рис. 22).

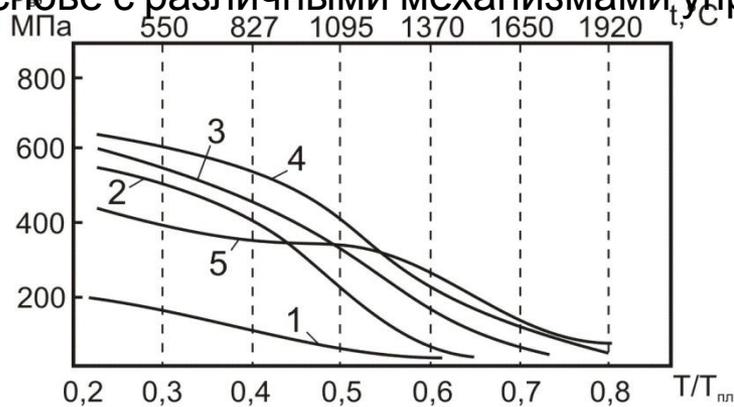


Рис. 22 Влияние гомологической температуры испытания ( $T/T_{пл}$ ) на предел прочности при различных механизмах упрочнения ниобия:

1 – уровень прочности технически чистого Nb;

2 – деформационный механизм упрочнения;

3 – твердорастворное упрочнение

4 – дисперсионное твердение;

5 – дисперсное упрочнение. При относительно низких гомологических температурах ( $<0,5T_{пл}$ ) дисперсионное твердение дает максимальный эффект упрочнения, то при температурах выше  $0,6T_{пл}$  основы наиболее высокую прочность имеют уже сплавы с дисперсным механизмом упрочнения (кривая 5).

В качестве упрочняющих фаз в дисперсноупрочненных сплавах чаще всего используют термически стабильные тугоплавкие оксидные фазы типа  $ThO_2$ ,  $Y_2O_3$ ,  $HfO_2$  и др. Типичный пример – торированный дисперсноупрочненный вольфрам ( $W+2\%(об.)ThO_2$ ).

В последние годы начинают опробовать метод введения дисперсных частиц путем внутреннего окисления.

## жаропрочных сплавов на основе тугоплавких металлов

Это сопоставление рассматривается на примере Mo и его сплавов, при создании которых использовались различные механизмы упрочнения (рис. 23).

Как следует из рис. 23, даже технически чистый молибден (кривая 1) является превосходным жаропрочным металлом. Уже при температурах выше  $0,5T_{пл}$  ( $1178^{\circ}\text{C}$ ) по уровню прочности и жаропрочности он превосходит лучшие жаропрочные суперсплавы на никелевой и кобальтовой основах. Существенное упрочнение тугоплавких металлов может быть достигнуто в результате наклепа при пластической деформации. При низких температурах оно может быть выше, чем у сплавов с гетерофазным упрочнением (кривая 2). Однако при нагреве деформированный металл быстро разупрочняется. Поэтому деформационный механизм упрочнения не может использоваться для создания жаропрочных материалов на основе тугоплавких металлов. Как показывают данные механических испытаний, эффективным способом создания жаропрочных

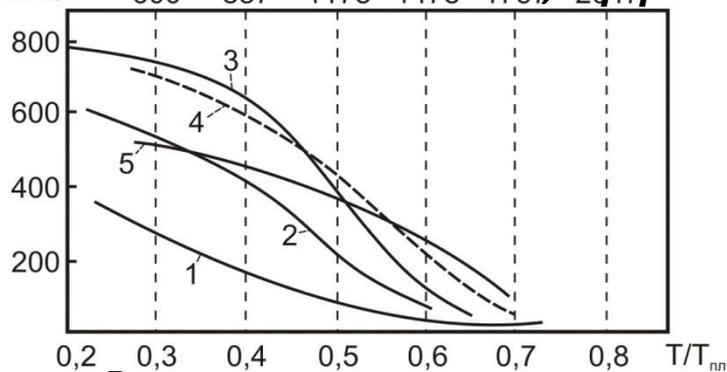


Рис. 23 Влияние температуры испытания на предел прочности молибдена и сплавов на его основе с различными механизмами упрочнения:

- 1 – уровень прочности технически чистого Nb;
- 2 – деформационный механизм упрочнения;
- 3 – твердорастворное упрочнение

твердорастворное упрочнение (кривая 3).

Высоколегированные сплавы – твердые растворы по уровню прочности и жаропрочности при рабочих температурах  $<0,5T_{пл}$  могут превосходить сплавы с гетерофазным упрочнением (кривые 4 и 5).

И только при высоких гомологических температурах (больше или равно  $0,5T_{пл}$ ) сплавы с гетерофазным упрочнением превосходят по жаропрочности материалы с другими механизмами упрочнения (рис 23). Причем при температурах выше  $0,6T_{пл}$  основы наиболее высокую прочность имеют сплавы с дисперсным механизмом упрочнения (кривые 4 и 5). Это объясняется особой термической стабильностью упрочняющих фаз в

## Использование диаграмм состояния при выборе составов жаропрочных сплавов на основе тугоплавких металлов

Принципы анализа двойных систем при разработке жаропрочных сплавов на основе ТМ уже обсуждались в предыдущих разделах: необходимо анализировать только системы, в которых оба компонента – ТМ, определить температуру равновесного солидуса изучаемого сплава, предельную растворимость второго компонента (если она имеется), изучить физико-химические свойства ближайшей к основе сплава промежуточной фазы (справочные данные) и т.д.

Сейчас делаются первые попытки классифицировать тройные диаграммы состояния на основе тугоплавких металлов. По этой классификации предлагается несколько типовых тройных диаграмм состояния Me–Me'–X в виде изотермических сечений (схем) при температурах, близких к рабочим температурам жаропрочного сплава. При выборе типовых диаграмм учитывают два основополагающих принципа при создании жаропрочных сплавов на основе ТМ:

1) инструментальное упрочнение при создании гетерофазных сплавов неприемлемо;

2) присутствие в этих сплавах фазы-упрочнителя, содержащей основной компонент (чаще всего это карбидная фаза внедрения  $Mo_2C$ ,  $W_2C$ ,  $Nb_2C$ ,  $Ta_2C$  (в зависимости от основы сплава)) нежелательно и ее содержание должно быть исключено или сведено к минимуму.

Основные типовые системы приведены на следующем слайде.

# Основные типы тройных диаграмм Me – Me' – X (изотермические сечения (схемы))

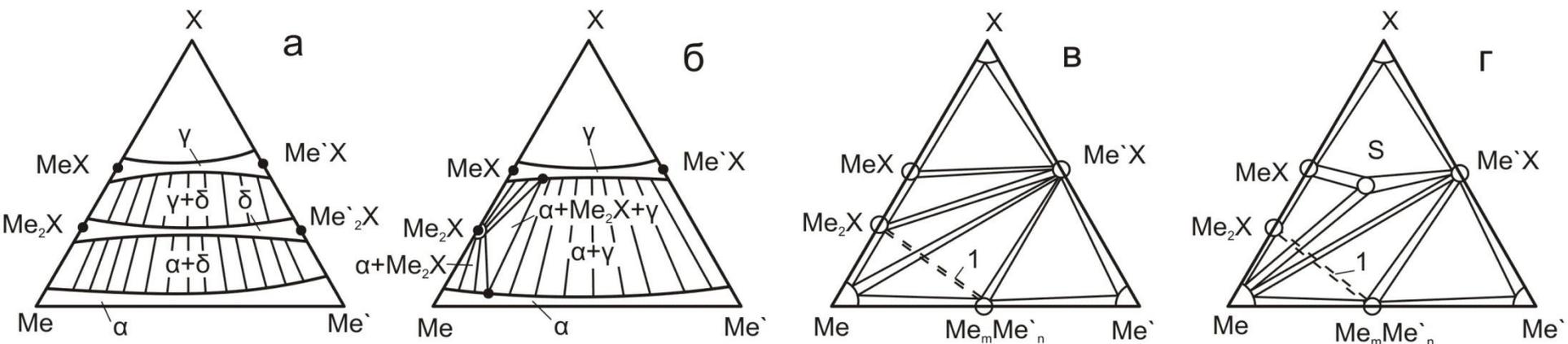


Рис. 24 Основные типы тройных диаграмм Me – Me' – X

## Условные обозначения:

Me – тугоплавкий металл VA или VIA группы (Mo, W, Ta, Nb, V) – основа жаропрочного сплава;

Me' – переходный металл IIIA – VIIA групп (Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, W, Mo, Re, Y и др.) – основной легирующий металл;

X – элемент внедрений (C, B, N) – легирующий элемент.

1. Первый тип тройной системы (рис. 24а) образуют металлы-аналоги, соседи в периодической системе. В каждой граничной двойной системе  $Me-X$  и  $Me'-X$  существуют по крайней мере две изоструктурные фазы внедрения типа  $Me_2X$  и  $MeX$ . Между металлами и изоструктурными фазами образуются непрерывные ряды твердых растворов  $\alpha$ ,  $\delta [(Me,Me')_2X]$  и  $\gamma [(Me,Me')X]$ . Очевидно, что такая система не перспективна для разработки сплавов с гетерофазным упрочнением, т.к. в равновесии с  $\alpha_{Me}$  раствором в любом варианте будет находиться фаза, состав которой входит основной металл:  $\alpha_{Me} + \delta [(Me_2Me')X]$ .

2. Ко второму типу (рис. 24б) относятся системы, в которых между металлами и изоструктурными фазами типа  $MeX$  образуются непрерывные ряды твердых растворов  $\alpha_{Me}$  и  $\gamma [(Me,Me')X]$ . В этой системе имеется вариант, когда при достаточно высоком содержании легирующего металла  $Me'$  в равновесии с  $\alpha_{Me}$  твердым раствором будет находиться фаза  $\gamma(Me'X)$ , которую можно рассматривать как перспективную фазу-упрочнитель.

3. Третий тип диаграммы состояния (рис. 24в) реализуется в системах, в которых металлы  $Me$  и  $Me'$  находятся в различных группах и имеют ограниченную растворимость друг в друге. Предварительно необходимо провести триангуляцию этой системы. Если отсутствует квазибинарный разрез 1 (показан пунктирными линиями), эту систему считают наиболее перспективной для разработки жаропрочных сплавов на основе ТМ. Для этого в данной системе должен существовать квазибинарный разрез  $Me-Me'X$  с тугоплавкой эвтектикой, а избыточная фаза-упрочнитель  $Me'X$  отвечает требованиям этого назначения (см. слайд 64). Наиболее жаропрочные сплавы находятся в фазовой области  $\alpha_{Me} + Me'X$  - вблизи квазибинарного разреза

4. Четвертый тип диаграмм (рис. 24г) образуют металлы, которые находятся в разных группах периодической системы и имеют ограниченную растворимость друг в друге. В системе возможно существование тройных соединений (типа S) и, следовательно, может быть целая серия квазибинарных разрезов.

Поэтому при анализе этой системы сначала необходимо провести ее триангуляцию с целью определения квазибинарных разрезов. Если в системе существует квазибинарный разрез  $Me-Me'X$ , то такая система в принципе может быть выбрана для разработки жаропрочных сплавов. Если в системе существует разрез 1 (показан пунктирными линиями), то эта система будет неперспективной в любом варианте легирования, т.к. в равновесии с  $\alpha_{Me}$  раствором будут находиться фазы  $Me_2X$  и  $Me_m Me'_n$ .

Рассмотренные типы диаграмм состояния не исчерпывают всего многообразия реальных тройных систем на основе тугоплавких металлов. Они являются упрощенной схемой, которая помогает при выборе новых композиций сплавов и анализе их структуры. Следует отметить, что составы многих промышленных жаропрочных сплавов на основе молибдена и вольфрама находятся в тройных и более сложных системах ( $Mo-Zr(Ti,Hf)-C$ ,  $Mo-Tc-Zr-C$ ,  $W-Hf(Zr)-C$ ), в которых имеются квазибинарные разрезы эвтектического типа ( $Me-Me'C$ ), а упрочняющими фазами являются жаропрочные и исключительно тугоплавкие карбиды металлов IVA группы:  $TiC$ ,  $ZrC$  и  $HfC$ .

Ниобий и его сплавы

*Ниобий, как основа сплавов обладает рядом ценных*

**Физические и механические свойства.** Ниобий имеет:

-высокую температуру плавления - **2468°C**;

-малую по сравнению с W и Ta плотность – **8,57 г/см<sup>3</sup>**;

-максимальную среди металлов температуру перехода в сверхпроводящее состояние – **9,25K**;

**-высокую коррозионную стойкость в расплавах легкоплавких металлов (Li, Na, K, Cs, Bi, Pb, Sn)**, которые используются в качестве теплоносителей в ядерных реакторах;

**-малое сечение захвата тепловых нейтронов (1,15 барн)** и стойкость в условиях облучения;

**-низкую жаростойкость** и требует, как и другие ТМ, защиты от окисления.

**Механические свойства** зависят от содержания примесей и структурного состояния.

Изменение механических свойств ниобия подчиняется общим закономерностям, свойственным цветным металлам с ГЦК решёткой: наибольшую пластичность имеет в отожженном рекристаллизованном состоянии, холодная пластическая деформация ведёт к повышению прочностных свойств и снижению пластичности.

Ниобий ВДП в рекристаллизованном состоянии при 20°C имеет:

**$\sigma_{\text{в}}=350-400\text{МПа}$ ;  $\sigma_{0,2}=350-400\text{МПа}$ ;  $\delta=20-35\%$ ;  $E=110\text{ГПа}$ .**

Более чистый по примесям внедрения ниобий ЭЛП имеет более низкую прочность, но более пластичен, а ниобий, полученный методом ПМ, наоборот, имеет

Ниобий хорошо сваривается различными видами сварки, подвергается твёрдой пайке высокотемпературными припоями, сварку и пайку проводят в вакууме или в среде инертных газов.

**Примеси.** Наиболее вредными являются примеси внедрения – Н, О, N, С.

Растворимость их в ниобии достаточно высока. В ниобии технической чистоты возможно присутствие только карбидной фазы ( $Nb_2C$ ), остальные примеси находятся в твёрдом растворе. Примеси внедрения оказывают сильное охрупчивающее действие на ниобий и повышают  $T_{хр}$ .

Поскольку растворимость водорода в ниобии уменьшается с повышением температуры, содержание его можно значительно уменьшить вакуумным отжигом при 2000-2200°C.

Для уменьшения вредного влияния О и N в ниобиевые сплавы в небольших количествах (0,01-0,05%) вводят химически активные металлы IIIA группы (La, Y, Ce и др.).

**Содержание примесей замещения (Fe, Ni, Si и др.) в ниобии обычно не превышает**

**0,01-0,02%.** В таком количестве они находятся в твёрдом растворе, и **их влияние на свойства незначительно.**

Ниобий технической чистоты пластичен и не охрупчивается, как металлы VIA группы, в рекристаллизованном состоянии. Это позволяет в ниобиевые сплавы для получения требуемых свойств вводить большое количество легирующих элементов (до 30-40%)

## Ниобиевые сплавы

Ниобиевые сплавы среди сплавов на основе ТМ VA и VIA групп являются самыми

многочисленными. Это объясняется целым рядом причин.

1. Nb имеет самую низкую плотность среди металлов большой четвёрки.

Поэтому

удельная прочность в интервале температур 900-1400°С ниобиевых сплавов близка, а иногда и выше, чем у молибденовых.

2. Высокая пластичность Nb обеспечивает после значительного легирования лучшую технологичность по сравнению с молибденовыми и тем более с вольфрамовыми.

3. Многие ниобиевые сплавы хорошо свариваются, получают пластичный и бездефектный шов. Сварка Mo и W сплавов является более сложной задачей.

4. Возможности пластичного Nb с целью получения жаропрочных сплавов гораздо

выше, чем у Mo и W. Причём, их прочностные свойства за счёт комплексного легирования в 5-7 раз выше, чем у чистого ниобия. Для Mo и W такие показатели при создании сплавов недостижимы.

5. Особые физические свойства и коррозионная стойкость обуславливают широкое применение Nb сплавов в качестве коррозионностойких и прецизионных материалов.

6. Имеются значительные запасы руд для производства Nb, они могут удовлетворить потребности промышленности на ближайшие 80-100 лет.

## Жаропрочные сплавы

Принципы легирования жаропрочных Nb сплавов достаточно просты. **Для твёрдорастворного упрочнения вводят металлы VA и VIA групп, повышающие солидус Nb, или элементы, которые незначительно понижают солидус.** В ниобии в значительных количествах растворяются многие металлы, а с **W, Mo, Ta, V, Ti<sub>β</sub> и Zr<sub>β</sub> он образует непрерывные твёрдые растворы.**

К сожалению, **элементов, которые повышают солидус Nb всего три – W, Mo, Ta.** Именно первые два из них наиболее часто вводят для твёрдорастворного упрочнения.

**Для гетерогенизации структуры вводят металлы IVA группы и в некоторых случаях углерод** (в сплавы низкой прочности специально углерод не вводят – используется тот углерод, который присутствует в сплаве в виде примеси).

**Основные легирующие элементы ниобиевых сплавов – Mo, W, Zr, C, в некоторые сплавы для раскисления вводят элементы – РЗМ (La, Ce).** По уровню прочности и жаропрочности **конструкционные сплавы делят на сплавы низкой, средней и высокой прочности.**

Конструкционные ниобиевые сплавы маркируют по заводским обозначениям или в соответствии с ГОСТом буквами и числами: Nb – ниобий, Zr – цирконий, W – вольфрам, Mo – молибден, U – углерод; числа отражают среднее содержание легирующего элемента.

Таблица 3. Химический состав и свойства ниобиевых сплавов.

Группа сплавов	Марка сплавов	Содержание легирующих элементов, %					t <sub>н.р.</sub> , °С	Рабочие температуры, °С
		Mo	W	Zr	C	Прочие		
Низкопрочные	Н6Ц	-	-	1	-		1000-1100	1100-1150
	ВН2	4,5	-	-	-			
Среднепрочные	ВН2А	4	-	0,8	<0,08	0,03(La+Ce)	1150-1250	1200-1250
	Н65В2МЦ (5ВМЦ)	2	5	1	-			
	ВН3	4,6	-	1,4	0,12			
Высокопрочные	ВН4	9,5	-	1,5	0,3	0,03(La+Ce)	1300-1400	1300-1400
	Н610В2МЦ	2	10	1	-			
	Н610В5МЦУ	5	10	1,2	0,1			

1. В сплаве умеренной жаропрочности углерод специально не вводят. Поэтому количество избыточной карбидной фазы в этих сплавах невелико. Они предназначены для работы при температурах 1100-1150°С.

2. Во многие жаропрочные сплавы средней и высокой прочности для большей гетерогенизации структуры дополнительно вводят углерод. Благодаря умеренному содержанию W и Mo они имеют более высокую температуру начала рекристаллизации и предназначены для работы при температурах 1200-1300°С.

3. Высокопрочные сплавы отличаются более высоким содержанием W и Mo. Эти сплавы предназначены для работы 1300-1400°С, а в случае кратковременного использования – и до более высоких температур. Основной недостаток высокопрочных сплавов – низкая технологичность при обработке давлением.

## Коррозионные свойства ниобиевых сплавов

**Недостатком ниобиевых сплавов является их низкое сопротивление газовой коррозии при температурах  $>400^{\circ}\text{C}$ .** Защита ниобиевых сплавов от высокотемпературной коррозии является актуальной проблемой, которая решена лишь частично.

Разработаны для ниобиевых сплавов сложные по составу многослойные покрытия,

в состав которых входит дисилицид молибдена ( $\text{Mo}_2\text{Si}$ ) и различные оксиды, которые в течении длительного времени защищают ниобиевые сплавы от окисления при температурах  $1100-1600^{\circ}\text{C}$ .

Но для повышения работоспособности защитных покрытий необходимо:

- преодолеть хрупкость защитного слоя;
- повысить прочность сцепления покрытия с основным материалом.

Решение этих проблем позволит расширить применение ниобия и сплавов на его

основе в авиакосмической технике.

## Технологические свойства ниобиевых сплавов.

**Плавка и литьё.** Ниобиевые сплавы выплавляют в вакууме ( $P_{\text{ост}}=133,3\text{Па}$ ) в дуговых печах с расходуемым электродом (ВДП) и электронно-дуговым методом (ЭЛП).

**Пластическая деформация.** Деформацию слитков и полуфабрикатов проводят на воздухе, в нейтральной среде (Ar, He) или в вакууме. Нагрев под деформацию осуществляется в вакуумной камере, в печи с нейтральной атмосферой или в обычной печи с применением специальных оболочек или специальных покрытий, защищающих металл от окисления.

Из сплавов ВН2, ВН2А, 5ВНЦ и др. получают путём прокатки при 20°С листы, фольгу, трубки.

**Термообработка.** Слитки могут подвергаться гомогенизационному отжигу с одновременной дегазацией при температурах 1800-2000°С (5-10ч.). Деформированные полуфабрикаты отжигают для снятия напряжений при  $t=900-1250^{\circ}\text{C}$  (30-60 мин.) и рекристаллизации при температурах 1150-1500°С (1-2ч.). Все виды термообработки проводятся в вакуумных печах ( $p=133,3\text{Па}$ ).

**Сварка, пайка, обработка резанием.** Сплавы, содержащие <0,2%С, удовлетворительно свариваются аргоно-дуговой и ЭЛС. Сплавы паяются между собой и другими

## Области применения

**Ниобиевые сплавы** благодаря хорошим прочностным свойствам при высоких температурах (1100-1500°С) широко **применяются в термически напряжённых узлах скоростных самолётов, ракет и космических аппаратов.**

**1. Из Nb сплавов изготавливают следующие детали авиакосмических ЛА:** сопла реактивных двигателей, внутреннюю обшивку форсажной камеры, теплозащитные экраны, переднюю кромку крыла, детали реактивного двигателя. **Благодаря применению ниобиевых сплавов, рабочая температура ГТД может достичь 1370°С.**

**2. Хорошая коррозионная стойкость ниобиевых сплавов в расплавах щелочных металлов** и малые значения сечения захвата тепловых нейтронов ( $1,1 \cdot 10^{28} \text{ м}^2$ ) **позволяет использовать их в атомной энергетике.**

**3. Соединение  $\text{Nb}_3\text{Sn}$  применяется в качестве сверхпроводникового материала,** который с успехом используется при создании МГД-генераторов.

**4. Химическое аппаратостроение – один из основных потребителей ниобиевых**

1. Он имеет высокую температуру плавления ( $T_{пл} = 3020^\circ\text{C}$ ), среди металлов 81  
большой  
6.2 Тантал и его  
сплавы  
четвёрки уступает только W.

2. Тантал отличается исключительно высокая пластичность и вязкость в  
литом и  
рекристаллизованном состояниях (допускает деформацию на 90-95%). Очень  
чистый  
Ta (99,99%) сохраняет высокую пластичность при температурах близких к  
абсолютному  
нулю. Поэтому **его не следует относить к хладноломким металлам.**

3. Механические свойства Ta зависят от металлургического способа получения  
полуфабриката. Тантал ЭДП в отожженном состоянии имеет следующий уровень  
механических свойств:

$$\sigma_B = 450 \text{ МПа}; \sigma_{0,2} = 400 \text{ МПа}; \delta = 25\%; E = 180-190 \text{ ГПа}.$$

Наиболее чистый Ta ЭЛП менее прочен, но более пластичен.

4. Ta, как и Nb, **хорошо сваривается** различными видами сварки (АДС, ЭЛС и др.)

5. Важным достоинством Ta является его исключительно высокая коррозионная  
стойкость, самая высокая среди неблагородных металлов (приближается к  
платине).

Тантал стоек в большинстве минеральных кислот ( $\text{HNO}_3$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , царская водка)  
разной

1. Высокая плотность:  $\rho=16,6\text{г/см}^3$ . По удельной прочности сплавы тантала существенно уступают сплавам на основе Nb и Mo в значительной части рабочих температур.  
**Недостатки тантала следующие:**
2. Низкое сопротивление окислению на воздухе, начиная с температур 500-600°С.
3. Тантал – дефицитный и дорогой металл, рудные запасы его в земной коре ограничены.

**Примеси в тантале.** Наиболее вредные примеси – это примеси внедрения – H, N, O, C.

В тантале технической чистоты (ЭДП или ЭЛП) содержание этих примесей значительно

меньше предельной растворимости. Поэтому они находятся в твёрдом растворе. Увеличение содержания примесей внедрения приводит к понижению пластичности и

повышению  $T_{\text{хр}}$ . Наиболее вредной примесью является водород. Он вызывает сильное

охрупчивание тантала. Однако при нагреве в вакууме водород легко удаляется из тантала, и его пластичность восстанавливается.

**Танталовые сплавы.** Танталовые сплавы разделяют на несколько групп:

жаропрочные,

коррозионно-стойкие, сплавы для электровакуумных приборов и функциональные сплавы.

**Жаропрочные сплавы** на основе Ta создаются примерно по той же схеме, что и ниобиевые. Особенность Ta как основы конструкционных жаропрочных сплавов заключается в том, что практически все легирующие элементы, которые можно использовать для упрочнения при высоких температурах, за исключением W, снижают температуру плавления и многие значительно. Поэтому перечень легирующих элементов для танталовых сплавов меньше, чем для ниобиевых. В основном используется твёрдорастворное упрочнение. Известные жаропрочные танталовые сплавы имеют несложный химический состав и обычно содержат 1-2 легирующих элемента.

Танталовые  
сплавы:

Ta – 10W

Ta – 5W – 10Hf

Ta – 10W – 1Zr

Ta – 8W – 2Hf

Ta – 30Nb – 3,5V

Ta – 4Nb – 4Hf

Наиболее эффективными упрочнителями являются тугоплавкие металлы IVA-VIA групп – W, Hf, Nb, V, Zr. Эти элементы даже в больших количествах не охрупчивают Ta.

По прочностным свойствам танталовые сплавы находятся на уровне ниобиевых, а при более высоких температурах уступают вольфрамовым и молибденовым. По удельной прочности танталовые сплавы уступают сплавам на основе других ТМ большой четвёрки и применяются тогда, когда необходима хорошая свариваемость и высокая

Танталовые сплавы требуют защиты от окисления при высоких температурах. Наиболее успешно применяют алюминидные и силицидные покрытия.

Из металлических покрытий используют сплав Sn+25%Al, наносимый путём напыления или погружением Ta в расплав с последующим диффузионным отжигом.

**Коррозионностойкие сплавы.** (продолжение 3) Основной коррозионностойких сплавов является система Ta-Nb. Содержание Nb определяется прежде всего концентрацией кислоты ( $\text{HNO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ). В концентрированных кислотах стоек только чистый Ta. Благодаря высокой коррозионной стойкости Ta является идеальным материалом для оборудования химической промышленности (теплообменники, конденсаторы, змеевики и трубопроводы высокого давления, мешалки, сложные механизмы, где нужна коррозионная стойкость).

**Сплавы для электровакuumных приборов.** Ta является наилучшим материалом для деталей трубок электронных приборов и высокомоуных электронных ламп, поскольку **он сочетает в себе хорошую обрабатываемость и конструкционную жесткость с высокой температурой плавления и низкой упругостью пара.**

**Сплавы функционального назначения.** Ta, наряду с другими материалами (нитинол, Ti) **является одним из наиболее подходящих материалов для изготовления имплантатов**, т.к. он обладает сращиваемостью с тканью тела. Химическая инертность тантала не мешает образованию волокнистой ткани и защищает рану от послеоперационной инфекции. Всё это обеспечивает широкое **применение Ta в остесинтезе** (внутрикостные гвозди, черепные пластины, зажимы, скрепки, держатели биоэлектрических стимуляторов сердечного ритма и др.). Ta является прекрасным шовным материалом. Танталовая проволока применяется для сшивания нервов, мышц и других тканей.

Тигли из Ta применяются для плавки РЗМ и радиоактивных металлов.

## Молибден и его сплавы

**Молибден как основа жаропрочных сплавов обладает рядом ценных свойств:**

1. Он имеет высокую температуру плавления ( $2625^{\circ}\text{C}$ ), а следовательно, и жаропрочность.
2. Плотность Mo ( $10,2\text{г/см}^3$ ) более низкая (примерно в 2 раза), чем у W ( $19,3\text{г/см}^3$ ). Поэтому молибденовые сплавы до температур  $1500\text{-}1600^{\circ}\text{C}$  по удельной прочности превосходят вольфрамовые.
3. Молибден и его сплавы отличаются также высоким модулем упругости ( $E=318\text{ ГПа}$ ), малым сечением захвата тепловых нейтронов, хорошей теплопроводностью среди тугоплавких металлов.
4. Молибденовые сплавы гораздо технологичнее вольфрамовых: они обладают более высокой пластичностью, легче деформируются.

Эти преимущества делают молибденовые сплавы наиболее важным конструкционным материалом для работы в широком диапазоне температур от  $1200^{\circ}$  до  $1800^{\circ}\text{C}$ . Только выше  $1800^{\circ}\text{C}$  использовать молибденовые сплавы вместо вольфрамовых нецелесообразно.

**Недостатки Mo и его сплавов:**

1. Низкая жаростойкость: сильная окисляемость на воздухе при температурах выше  $650^{\circ}\text{C}$ .
2. Невысокая пластичность в литом и рекристаллизованном состоянии (см. табл. 7), сравнительно высокая  $T_{\text{хр}}$  (выше чем у жаропрочных ниобиевых сплавов).
3. Высокая хрупкость сварных швов.

Таблица 7. Механические свойства и  $T_{\text{хр}}$  технического Mo в различных состояниях

Состояние молибдена	$\sigma_{\text{в}}$ , МПа	$\delta$ , %	$T_{\text{хр}}$ , $^{\circ}\text{C}$
Деформированные	475	12,9	0
Отжиг - $1000^{\circ}\text{C}$ , 2 ч.	368	4,6	-
Рекристаллизованные (отжиг - $1200^{\circ}\text{C}$ , 2 ч.)	280	0	200

## Жаропрочные сплавы

Температура рекристаллизации Мо составляет 1000-1050°С. Поэтому при достижении рабочих температур чистый молибден разупрочняется более чем в 5-7 раз по сравнению с комнатной температурой.

Уровень жаропрочности может быть существенно повышен за счёт легирования. Как и при создании жаропрочных сплавов на любой основе, **Мо легируют элементами, упрочняющими матрицу за счёт образования твёрдых растворов и частиц избыточных фаз.**

Следует отметить, что возможности легирования молибдена с целью создания жаропрочных сплавов весьма ограничены по двум причинам:

**1. Только два элемента, W и Ta, повышают солидус** молибденовых сплавов, остальные элементы снижают солидус. По интенсивности снижения солидуса элементы можно расположить в следующий ряд Re-Nb-V-Hf-Zr-Ti-Co-Fe-Ni.

**2. Введение больших количеств легирующих элементов, кроме W и Re, вызывает сильное охрупчивание, повышает  $T_{xp}$**  и приводит к резкому понижению деформационных возможностей сплава.

**Поэтому в подавляющем большинстве случаев жаропрочные молибденовые сплавы являются малолегированными с суммарным содержанием легирующих элементов не более 1-1,5%. Исключение составляют лишь сплавы систем Мо-W(ЦМВ30 и ЦМ50 с 30 и 50%W соответственно) и сплав системы Мо-Re(МР-47ВП с 47%Re) (Табл. 8).**

Таблица 8. Химический состав, температура начала рекристаллизации ( $t_{н.р.}$ ) и механические свойства Mo сплавов в

Марка сплава	Легирующие элементы, %				$t_{н.р.},$ °C	Механические свойства при 1200°С	
	C	Zr	Ti	Прочие		$\sigma_{B'}$ МПа	$\sigma_{100'}$ МПа
ЦМ1(Mo)	<0,5	-	-	-	1050	100	40
ЦМ2А	≤0,004	0,1	0,2	-	1300	250	100
ЦМ6	≤0,004	0,15	-	0,002 В	1300	350	140
ВМ1	0,1	0,12	0,1	до 0,6 W	1500	340	90
ЦМ5	0,06	0,5	-	-	1600	500	200
4605	0,20	0,6	-	-	-	-	-
ВМ3	0,3	0,45	0,1	1,5 Nb	1650	535*	-
ЦВМ30	≤0,01	-	-	30 W	1400	300	250
МР47ВП	≤0,004	-	-	47 Re	-	-	-

\*при температуре 1300°С

## Малолегированные

молибденовые сплавы – это сплавы с дисперсионным упрочнением. В качестве фаз упрочнителей используются карбиды, причём не молибдена, а легирующих элементов, обычно циркония и/или титана. Считается, что карбид молибдена  $Mo_2C$  отрицательно влияет на механические свойства молибдена и его сплавов. Этот карбид располагается на границах зёрен молибденового твёрдого раствора, что вызывает снижение пластичности.

коагулирует при нагреве, что отрицательно сказывается на свойствах сплава. Кроме того, карбид  $Mo_2C$

Металлы IVA группы химически более активны, чем Mo, и быстрее взаимодействуют с углеродом, образуя тугоплавкие и жаропрочные карбидные фазы TiC, ZrC, (Ti,Zr)C. При этом количество карбидной фазы  $Mo_2C$  уменьшается.

Это можно пояснить с помощью изотермического разреза системы Mo-Zr-C при 1200°С (рис. 26) и проекции этой диаграммы состояния (рис. 25).

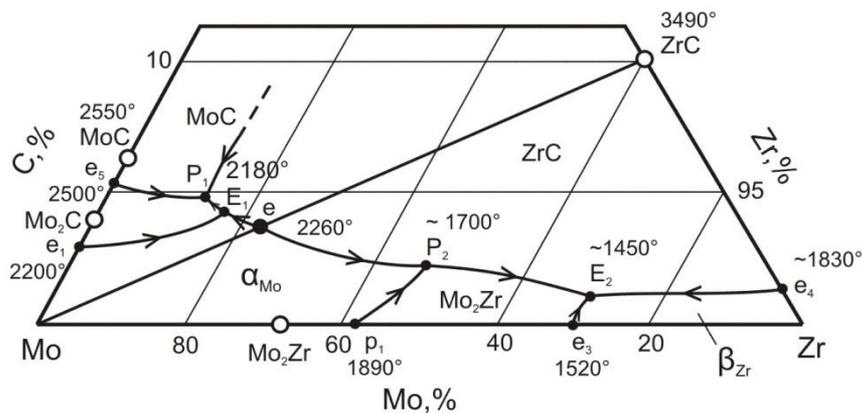


Рис. 25 Система Mo-Zr-C в области Mo-MoC-ZrC-Zr

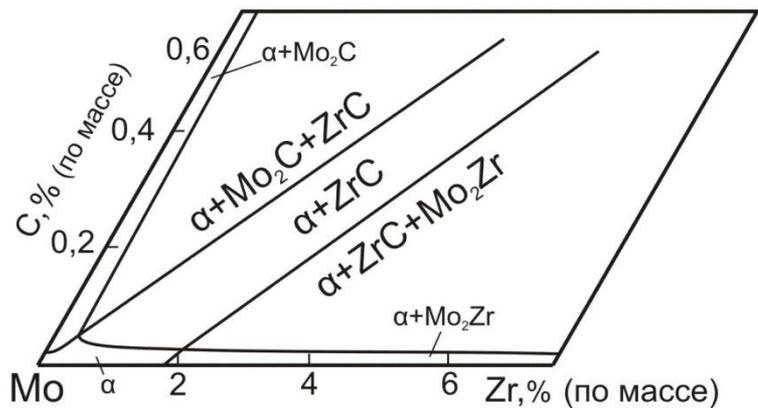


Рис. 26 Изотермический разрез системы Mo-Zr-C при 1200°C

Анализ тройной системы Mo-Zr-C (рис. 25) показывает, что эта система является наиболее перспективной для создания жаропрочных сплавов на основе молибдена. В этой системе имеется квазибинарный разрез Mo-ZrC эвтектического типа с высокотемпературной эвтектикой ( $t_e=2260^\circ\text{C}$ ), а карбидная фаза тугоплавка и жаропрочна. Её температура плавления ( $3420^\circ\text{C}$ ) близка к температуре плавления самого тугоплавкого металла – вольфрама. Не случайно, что практически все малолегированные жаропрочные сплавы на основе молибдена содержат в своей основе Zr и C.

Как следует из рассмотрения изотермического разреза системы Mo-Zr-C при  $1200^\circ\text{C}$  (рис. 26), состав наиболее жаропрочных сплавов должен находиться на квазибинарном разрезе Mo-ZrC.

Чтобы исключить возможность образования карбида молибдена  $\text{Mo}_2\text{C}$ , сплавы должны содержать некоторый избыток легирующего металла. В этом случае цирконий частично растворяется в молибдене, существенно повышая его жаропрочность в растворенном состоянии.

Однако чрезмерное увеличение содержания циркония также не желательно, т.к. в структуре появляется фаза  $\text{Mo}_2\text{Zr}$ . А известно, что

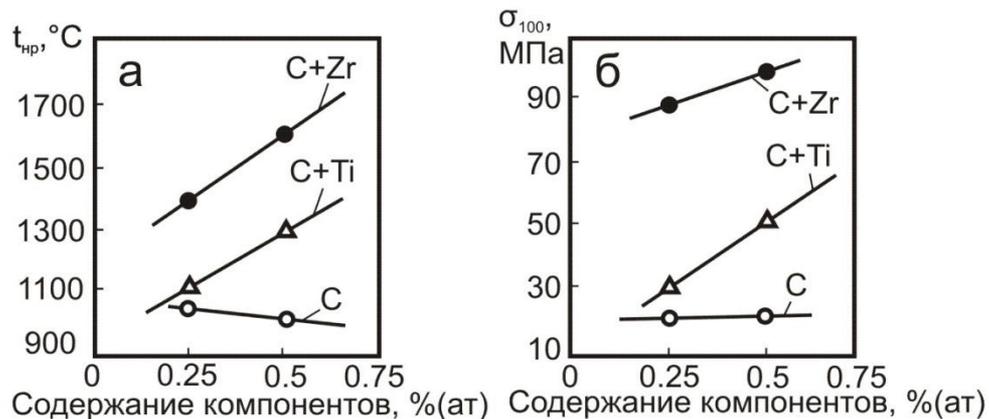


Рис. 27 Влияние содержания легирующих элементов в сплавах систем Mo-C, Mo-Zr-C и Mo-Ti-C на температуру начала рекристаллизации (а) длительную прочность за 100 и при 1400°С (б)

Как следует из табл. 8, в промышленности используются сплавы с добавками Zr и Ti, которые вводятся порознь и вместе. Максимальная жаропрочность и одновременное повышение  $t_{н.р.}$  достигается при совместном введении титана и циркония, причём с увеличением их концентрации и содержания углерода, жаропрочность растёт (рис. 27) за счёт снижения пластичности. Это и определяет предельное содержание

Сплавы VM1 и VM3 – это типичные представители легированных сплавов с упрочнением карбидами TiC, ZrC или (Ti,Zr)C. Для сплава VM1 введён в небольших количествах вольфрам, а в сплав VM3 – ниобий (табл. 8).

В малолегированные сплавы ЦМ2А и ЦМ6 углерод специально не вводят, его количество в литом металле обусловлено содержанием в шихте ( $\sim 10^{-3}\%$ ). Эти сплавы с температурой начала рекристаллизации на 200-300°С выше, чем у нелегированного молибдена, имеют умеренную жаропрочность, технологичны и обеспечивают получение любых полуфабрикатов. В сплав ЦМ6 бор вводят как раскислитель. Он имеет сравнительно низкую  $t_{н.р.}$  и в рекристаллизованном

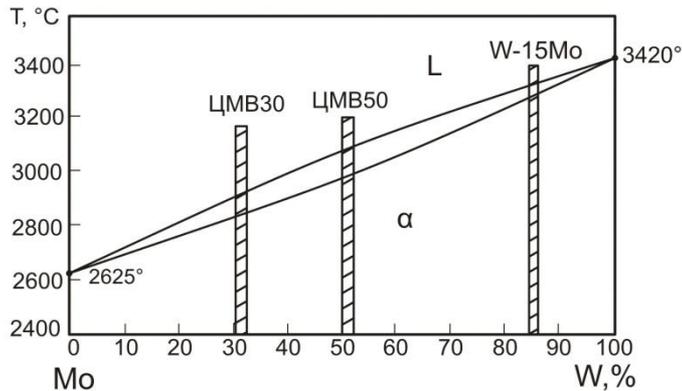


Рис. 28 Диаграмма состояния системы Mo-W

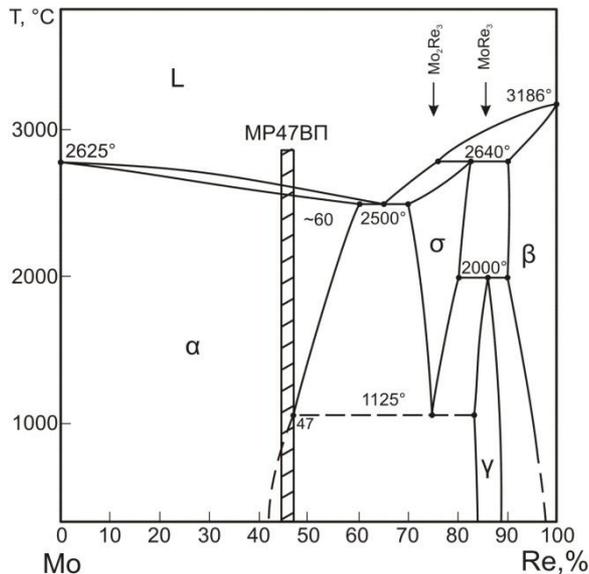


Рис. 29 Диаграмма состояния системы Mo-Re

Сплавы ЦМВ30 и МР47ВП являются типичными представителями высоколегированных сплавов с твёрдорастворным упрочнением. Первый сплав системы Mo-W (30%W) (рис. 28) имеет солидус на 200-250°С выше, чем у молибдена и, естественно, для него характерна высокая жаропрочность.

Сплав МР47 ВП системы Mo-Re (47%Re) (рис. 29). Этот сплав при умеренных температурах 1200-1300°С имеет характеристики жаропрочности на уровне малолегированных молибденовых сплавов. Однако в отличие от других молибденовых сплавов имеет порог хладноломкости много ниже комнатной температуры. Это обуславливает, благодаря известному «рениевому эффекту», высокую пластичность сварных соединений и другие преимущества данному сплаву. Такое высокое содержание рения в данном сплаве обусловлено тем, что рениевый эффект проявляется в полной мере, когда концентрация рения близка к предельной растворимости его в твердом растворе (см. рис. 29). Возможности применения сплава МР47ВП ограничены из-за дефицитности и высокой стоимости рения. Поэтому сплав ЦМВ30 является, по

существу, единственным высоколегированным сплавом на основе молибдена. Все молибденовые сплавы имеют низкую жаростойкость и требуют применения специальных защитных покрытий при работе в окислительной атмосфере. При температурах 1500-1700°С наименьшими сроками службы отличаются силицидные покрытия на основе Mo-Si.

## **Области применения**

1. Молибден и его сплавы является основным **конструкционным материалом ядерных реакторов** (коллекторы излучателя, электроды ядерных термоэмиссионных излучателей (ТЭ Пов), эмиттеры и другие детали ТЭП) этому способствует малое сечение захвата тепловых нейтронов, высокая жаропрочность и высокая коррозионная стойкость в парах и расплавах щелочных металлов.

2. Молибденовые сплавы применяются **для различных деталей космических аппаратов и реактивных самолётов**, работающих при температурах 1500-1600°С (рабочие лопатки газовых турбин, носовые части ракет, материалы для вставок в твёрдотопливных реактивных двигателях и др.)

3. **Металлургия:** хорошее сочетание теплофизических характеристик и механических свойств обуславливает применение для **пресс-форм** для горячего прессования профилей из сталей (до 1250°С), насадок и вставок для кристаллизаторов, для литья под давлением и непрерывного литья Al, Cu сплавов (до 900-1000°С), серого чугуна и сталей (до 1400-1600°С). **Нагреватели и экраны вакуумных печей.**

4. **В электровакуумных приборах** (различные держатели, крючки, сетки, петли и др.)

**Однако в ближайшем будущем основным потребителем молибденовых сплавов будет авиационная и ракетная техника.**

**Вольфрам как основа сплавов обладает рядом уникальных свойств**

1. Он имеет самую высокую среди металлов температуру плавления ( $3420^{\circ}\text{C}$ ), отличается высокой жаропрочностью и поэтому является наиболее перспективной основой для создания конструкционных материалов, предназначенных для работы при температурах  $1500-3000^{\circ}\text{C}$ .
2. Он имеет очень **высокий модуль упругости  $E=390\text{ГПа}$** .
3. **Предел прочности** в зависимости от чистоты и структурного состояния меняется **от 500 до 100 МПа** при **практически нулевом удлинении**. Нагартовкой удаётся повысить прочность в 3-7 раз (проволока диаметром 0,6мм имеет  $\sigma_{\text{в}}=1500\text{МПа}$ , а тонкая проволока диаметром 25 мкм -  $\sigma_{\text{в}} \geq 4000\text{МПа}$  (применяется в качестве армирующих волокон в КМ).

**Недостатки W, которые затрудняют производство из него изделий**

1. Основным **недостатком W является хрупкость при низких температурах**.  $T_{\text{хр}}$  технически чистого рекристаллизованного W выше  $200^{\circ}\text{C}$ . Только в деформированном и монокристалльном состояниях он имеет заметную пластичность. Однако рабочие температуры жаропрочных W сплавов обычно выше  $t_{\text{н.р}}$ . Поэтому деформированную структуру обычно сохранить не удаётся.
2. **Высокую плотность W ( $19.3\text{ г/см}^3$ ) можно рассматривать как недостаток** при создании конструкционных сплавов для ЛА, **т.к. снижаются характеристики удельной прочности и жаропрочности**.
3. **Низкая жаростойкость W и его сплавов**.

## Жаропрочные сплавы W

Создание жаропрочных сплавов на основе вольфрама имеет свои специфические особенности. Основные проблемы, которые решают при создании конструкционных сплавов на основе вольфрама, следующие:

- повышение высокотемпературной кратковременной и удельной прочности
- улучшение низкотемпературной пластичности.

**Повышение прочностных характеристик может быть эффективно реализовано за счёт деформационного (структурного) упрочнения.** Путём пластической деформации при температурах ниже температуры начала рекристаллизации создаётся полигонизованная структура с размерами субзёрен или ячеек  $< 0,1$  мкм и с высокой плотностью дислокаций ( $\rho = 10^{11} - 10^{12} \text{ см}^{-2}$ ). Но деформационное упрочнение, создавая материалы с ультравысокой прочностью для работы при низких температурах, **не решает проблемы создания жаропрочных сплавов, т.к. деформационное упрочнение действует до  $\sim 0,4 - 0,5 T_{пл}$ .** При более высоких температурах из-за развивающихся процессов рекристаллизации сплавы быстро разупрочняются. Для сплавов на основе вольфрама это важно, т.к. рабочие температуры этих материалов обычно значительно превышают  $t_{н.р.}$

**Второй способ повышения прочностных свойств и жаропрочности – это твёрдорастворное упрочнение. Для вольфрама, как и для других металлов, твёрдорастворное упрочнение эффективно сохраняется до  $0,6 - 0,65 T_{пл}$ .** Однако **твёрдорастворное упрочнение W имеет существенные ограничения по двум причинам.**

1. Легирование должно обеспечить повышение температуры плавления, с которым связано замедление диффузионных процессов при ползучести. Этот принцип не может быть реализован при создании вольфрамовых сплавов, т.к. **все металлы снижают температуру плавления вольфрама**. По интенсивности снижения  $T_{пл}$  в расчёте на 1%(ат.) легирующие элементы можно расположить в следующий ряд: Ta, Mo, Nb, Re, Cr, V, Hf, Zr, Ti, Fe, Co, Ni.

**Поэтому можно лишь говорить об элементах, минимально снижающих солидус вольфрама (Ta, Mo, Nb, Re).**

2. Известно, что **эффект растворного упрочнения возрастает при увеличении искажений кристаллической решётки, которые вызывают атомы легирующего элемента**. Эти закономерности выполняются и для вольфрама: для металлов, образующих твёрдые растворы замещения, упрочнение вольфрама при легировании возрастает пропорционально различию в атомных радиусах вольфрама с Mo, Re, Ta, Nb, Os, Hf, Zr, которое составляет 0,008; 0,006; 0,0086; 0,0098; 0,012; 0,036; и 0,038 соответственно. Однако **элементы, вызывающие сильные искажения кристаллической решётки, наиболее сильно снижают низкотемпературную пластичность и повышают  $T_{хр}$** .

Для предотвращения охрупчивания при твёрдорастворном упрочнении в W вводят элементы замещения, которые вносят минимальные искажения в кристаллическую решётку – это Mo и Re. Именно по этому принципу создана группа вольфрамовых сплавов на основе систем W-Mo и W-Re типа MB, BP и MBP с 15-50%Mo и с ~5 и ~25%Re (табл. 9).

Таблица 9. Кратковременная прочность деформируемых вольфрамовых сплавов при повышенных температурах

Содержание легирующих элементов, %	$\sigma_v$ , МПа, при температурах, °С			
	1370	1650	1927	2204
5Mo	-	175	70	40
25Mo	324	206	57	31
30Re	560	210	-	-
5,3Ta	-	392	140	77
0.92Zr; 0,72C(ат.)	-	546	436	238
4Re; 0,28Hf; 0.39C(ат.)	-	-	414	-
24Re; 0.27HfC	1000	432	331	-
1ThO <sub>2</sub>	341	260	197	123

Как уже отмечалось, **твёрдорастворное упрочнение эффективно только до температур 0,50-0,65  $T_{пл}$** . Поэтому для повышения характеристик **жаропрочности и рабочих температур конструкционных сплавов** на основе W **используется их упрочнение дисперсными частицами**, т.е. реализуется известный **механизм дисперсионного и дисперсного упрочнения**.

Для вольфрама наиболее

перспективными системами являются

W-Hf-C, W-Zr-C, W-TaC и W-ThO<sub>2</sub>. Максимально достигнутые в настоящее время характеристики жаропрочности вольфрамовых сплавов связаны с гетерофазным упрочнением дисперсными частицами карбидных и оксидных фаз (HfC, ZrC, TaC, ThO<sub>2</sub> и др.). Об этом свидетельствуют данные испытаний на кратковременную прочность (табл. 9) и длительную прочность (рис. 30) вольфрамовых сплавов с различным механизмом упрочнения. Сплавы с карбидным (ZrC, HfC) и оксидным (ThO<sub>2</sub>) упрочнением имеют более высокую прочность при повышенных температурах по сравнению со сплавами систем W-Mo, W-Re и W-Ta, в которых использовалось только твёрдорастворное упрочнение (табл. 9).

(продолжение 3) Максимальную длительную прочность при

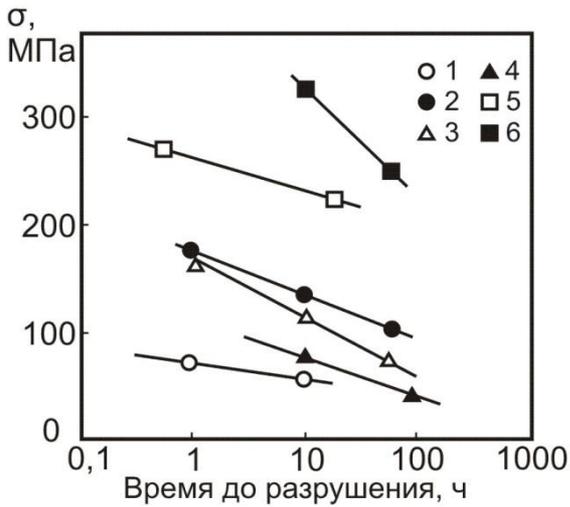


Рис. 30 Длительная прочность сплавов W при 1650°C:

1 – W; 2 – W-0,5Nb; 3 – W-15Mo; 4 – W-25Re; 5 – W-0,48Zr-0,048C; 6 – W-1,18Hf-0,086C

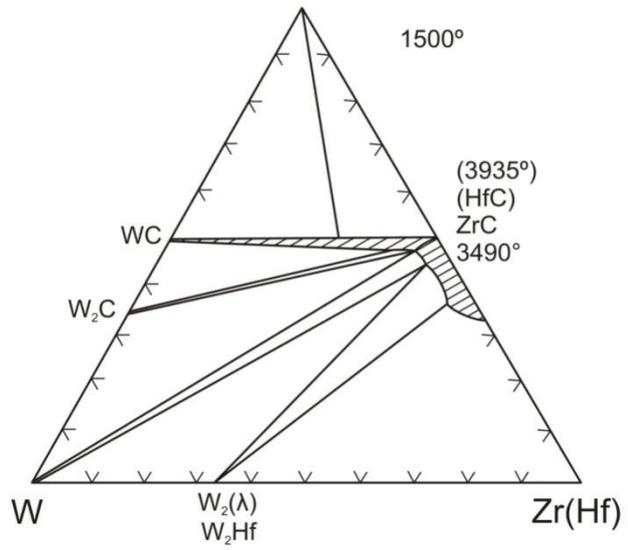


Рис. 31 Тройные системы W-Zr-C и W-Hf-C

1650°C показали сплавы W-1,18Hf-0,086C и W-0,48Zr-0,048C (рис. 30). Твёрдорастворное упрочнение ниобием, молибденом и рением оказалось менее эффективным.

Наибольший вклад в упрочнение даёт карбид гафния HfC. Но сплавы W-Hf-C отличаются высокой склонностью к хладноломкости. Поэтому для уменьшения хладноломкости вводят 4%Re: W-4%Re-0,35%Hf-0,2%C. Предел ползучести этого сплава оказался в 2 раза выше, чем у сплава с 29%Re (W-29%Re-0,27HfC). Здесь, по-видимому, сказалось снижение солидуса при большом количестве Re.

Считается, что максимальную жаропрочность имеют сплавы, составы которых находятся на квазибинарном разрезе W-MeC тройной системы W-Me-C. Такие квазибинарные разрезы имеются в системе W-Zr-C и, по-видимому в системе W-Hf-C (рис. 31). Именно поэтому вольфрамовые сплавы этих систем отличаются высокой жаропрочностью.

Гетерофазное прочнение приводит к повышению жаропрочности вплоть до 2300-2500°C (0,7-0,75T<sub>пл</sub>). При более высоких температурах у сплавов уже нет преимуществ по уровню жаропрочности перед нелегированным W.

1. **В светотехнике** W(WA) используется для спиралей и других типов нитей ламп накаливания. В спиральных лампах используются проволоочные элементы из сплава W-5Re, в прожекторах используется W(WA) и торированный W.

2. **Авиакосмическая техника.** W и его жаропрочные сплавы используются для изготовления сопел реактивных двигателей, носовых обтекателей, передних кромок и других ответственных деталей ЛА и в объектах оборонной техники. Здесь используется высокая жаропрочность и высокие рабочие температуры W и его сплавов.

3. **Применения, основанные на особых физических свойствах W:**

а) **сплавы – твёрдые растворы на основе W** (например, MB50-50%Mo) имеют более высокое удельное электросопротивление. Поэтому их применяют в качестве нагревательных элементов в вакуумных печах электросопротивления вместо более жаропрочного чистого W;

б) **ТКЛР вольфрама близок к значению ТКЛР** со многими **твёрдыми и боросиликатными стеклами**, поэтому W используется для токовводов вакуумных стеклянных слоев в высоковакуумных электронных трубках;

в) **тяжёлые металлы** – это тройные сплавы W с Ni и Cu (3-5%Cu; 3-10%Ni). Главное достоинство этих сплавов – это высокий коэффициент поглощения  $\gamma$ -лучей, в 1,5 раза больше, чем у Pb. Применение этих сплавов позволяет значительно уменьшить толщину защитных экранов в устройствах, где содержатся радиоактивные вещества;

г) **псевдосплавы W или Mo с медью или серебром.** Эти сплавы готовят методом ПМ. В этом КМ каждый компонент сохраняет свои индивидуальные свойства: высокая электропроводность у Cu или Ag. Отсюда ценность этих материалов при