

Практическая работа №7

**Жаропрочные сплавы на основе тугоплавких металлов
(Mo, W, Nb, Ta)**

Содержание

1. Ниобий и его сплавы.....	
1.1 Технологические свойства ниобия.....	
1.2 Ниобиевые сплавы.....	
1.3 Жаропрочные ниобиевые сплавы.....	
1.4 Коррозионные свойства ниобиевых сплавов.....	
1.5 Технологические свойства ниобиевых сплавов.....	
1.6 Области применения ниобиевых сплавов.....	
2. Тантал и его сплавы.....	
3. Молибден и его сплавы.....	
3.1. Жаропрочные молибденовые сплавы.....	
3.2 Области применения молибденовых сплавов.....	
4. Вольфрам и его сплавы.....	
4.1. Жаропрочные вольфрамовые сплавы.....	
4.2 Области применения вольфрама и его сплавов.....	

1. Ниобий и его сплавы

Ниобий, как основа сплавов обладает рядом ценных свойств.

Физические и химические свойства

Ниобий имеет:

-высокую температуру плавления - 2468°C ;

-малую по сравнению с W и Ta плотность – $8,57 \text{ г/см}^3$;

-максимальную среди металлов температуру перехода в сверхпроводящее состояние – $9,25\text{K}$;

-*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:

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

1.1 Технологические свойства ниобия

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 – H, O, N, C.

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 $T_{\text{хр}}$.

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

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 разделяют на три группы:

- 1) конструкционные (жаропрочные) сплавы;
- 2) коррозионностойкие сплавы;
- 3) сплавы с особыми физическими свойствами (прецизионные).

1.2 Ниобиевые сплавы

Ниобиевые сплавы среди сплавов на основе TM 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.

1.3 Жаропрочные ниобиевые 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_β и Zr*** 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, Ц – цирконий, В – вольфрам, М – молибден, У – углерод; числа отражают среднее содержание легирующего элемента.

Составы некоторых сплавов представлены в табл. 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°C, а в случае кратковременного использования – и до более высоких температур. Основной недостаток высокопрочных сплавов – низкая технологичность при обработке давлением.

1.4 Коррозионные свойства ниобиевых сплавов

Недостатком ниобиевых сплавов является их низкое сопротивление газовой коррозии при температурах >400°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 (Mo_2Si) и различные оксиды, которые в течение длительного времени защищают ниобиевые сплавы от окисления при температурах 1100-1600°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.

1.5 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°C листы, фольгу, трубки.

Термообработка. Слитки могут подвергаться гомогенизационному отжигу с одновременной дегазацией при температурах 1800-2000°C (5-10ч.). Деформированные

полуфабрикаты отжигают для снятия напряжений при $t=900-1250^{\circ}\text{C}$ (30-60 мин.) и рекристаллизации при температурах $1150-1500^{\circ}\text{C}$ (1-2ч.). Все виды термообработки проводятся в вакуумных печах ($p=133,3\text{Па}$).

Сварка, пайка, обработка резанием. Сплавы, содержащие $<0,2\%C$, удовлетворительно свариваются аргоно-дуговой и ЭЛС. Сплавы паяются между собой и другими металлами с применением специальных высокотемпературных припоев. Сплавы удовлетворительно обрабатываются резанием.

1.6 Области применения ниобиевых сплавов

Ниобиевые сплавы благодаря хорошим прочностным свойствам при высоких температурах ($1100-1500^{\circ}\text{C}$) 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°C .***

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

3. Соединение Nb_3Sn применяется в качестве сверхпроводникового материала, который с успехом используется при создании МГД-генераторов.

4. Химическое аппаратостроение – один из основных потребителей ниобиевых сплавов (теплообменники, трубопроводы, реакторы и другие детали аппаратов химической промышленности).

Табл. 1 – Химический состав и свойства ниобиевых сплавов

Группа сплавов	Марка сплавов	Содержание легирующих элементов, %					$t_{н.р}, ^\circ\text{C}$	Рабочие температуры, $^\circ\text{C}$
		Mo	W	Zr	C	Прочие		
Низко-прочные	Н6Ц ВН2	- 4,5	- -	1 -	- -		1000- 1100	1100- 1150
Средне-прочные	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			
Высоко-прочные	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			

2. Тантал и его сплавы

Тантал, как основа сплавов обладает рядом ценных свойств:

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

2. Тантал отличается исключительно высокой пластичностью и вязкостью 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:

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

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 (HNO_3 , HCl , H_2SO_4 , царская водка) разной концентрации до $100-150^{\circ}\text{C}$. Высокая коррозионная стойкость объясняется плотной химически стойкой оксидной плёнкой на его поверхности.

Недостатки тантала:

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.

2. Низкое сопротивление окислению на воздухе, начиная с температур $500-600^{\circ}\text{C}$.

3. Тантал – дефицитный и дорогой металл, рудные запасы его в земной коре ограничены.

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

В тантале технической чистоты содержание этих примесей значительно меньше предельной растворимости. Поэтому они находятся в твёрдом растворе. Увеличение содержания примесей внедрения приводит к понижению пластичности и повышению $T_{хр}$. 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 Та создаются примерно по той же схеме, что и ниобиевые. Особенность Та 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.

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

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 технологичность.

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 Та в расплав с последующим диффузионным отжигом.

Коррозионностойкие сплавы. Основой коррозионностойких сплавов является система Та-Nb. Содержание Nb определяется прежде всего концентрацией кислоты (HNO₃, H₂SO₄, HCl, H₃PO₄). В концентрированных кислотах стоек только чистый Та. Благодаря высокой коррозионной стойкости Та является идеальным материалом для оборудования химической промышленности (теплообменники, конденсаторы, змеевики и трубопроводы высокого давления, мешалки, сложные механизмы, где нужна коррозионная стойкость).

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

Сплавы функционального назначения. Та, 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 Та в остесинтезе* (внутрикостные гвозди, черепные пластины, зажимы, скрепки, держатели биоэлектрических стимуляторов сердечного ритма и др.). Та является прекрасным шовным материалом. Танталовая проволока применяется для сшивания нервов, мышц и других тканей.

3. Молибден и его сплавы

Молибден как основа жаропрочных сплавов обладает рядом ценных свойств:

1. Он имеет высокую температуру плавления (2625°C), а следовательно, и жаропрочность.

2. Плотность Мо ($10,2\text{г/см}^3$) 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 ($E=318$ 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° до 1800°C . Только выше 1800°C использовать молибденовые сплавы вместо вольфрамовых нецелесообразно.

Недостатки Мо и его сплавов:

1. Низкая жаростойкость: сильная окисляемость на воздухе при температурах выше 650°C.
2. Невысокая пластичность в литом и рекристаллизованном состоянии, сравнительно высокая T_{xp} (выше чем у жаропрочных ниобиевых сплавов).
3. Высокая хрупкость сварных швов.

3.1. Жаропрочные молибденовые сплавы

Температура рекристаллизации Мо составляет 1000-1050°C. 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 (MP-47ВП с 47%Re) (Табл. 2).

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

Табл. 2 – Химический состав, температура начала рекристаллизации ($t_{н.р.}$) и механические свойства Мо сплавов в отожжённом состоянии

Марка сплава	Легирующие элементы, %				$t_{н.р.}, ^\circ\text{C}$	Механические свойства при 1200 $^\circ\text{C}$	
	C	Zr	Ti	Прочие		$\sigma_B, \text{МПа}$	$\sigma_{100}, \text{МПа}$
ЦМ1(Мо)	<0,5	-	-	-	1050	100	40
ЦМ2А	$\leq 0,004$	0,1	0,2	-	1300	250	100
ЦМ6	$\leq 0,004$	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	$\leq 0,01$	-	-	30 W	1400	300	250
МР47ВП	$\leq 0,004$	-	-	47 Re		-	-

*при температуре 1300 $^\circ\text{C}$

сплавов. Этот карбид располагается на границах зёрен молибденового твёрдого раствора, что вызывает снижение пластичности. Кроме того, карбид Mo_2C быстро коагулирует при нагреве, что отрицательно сказывается на жаропрочности.

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

Как следует из табл. 2, 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. 1) за счёт снижения пластичности. Это и определяет предельное содержание этих легирующих элементов в сплавах.

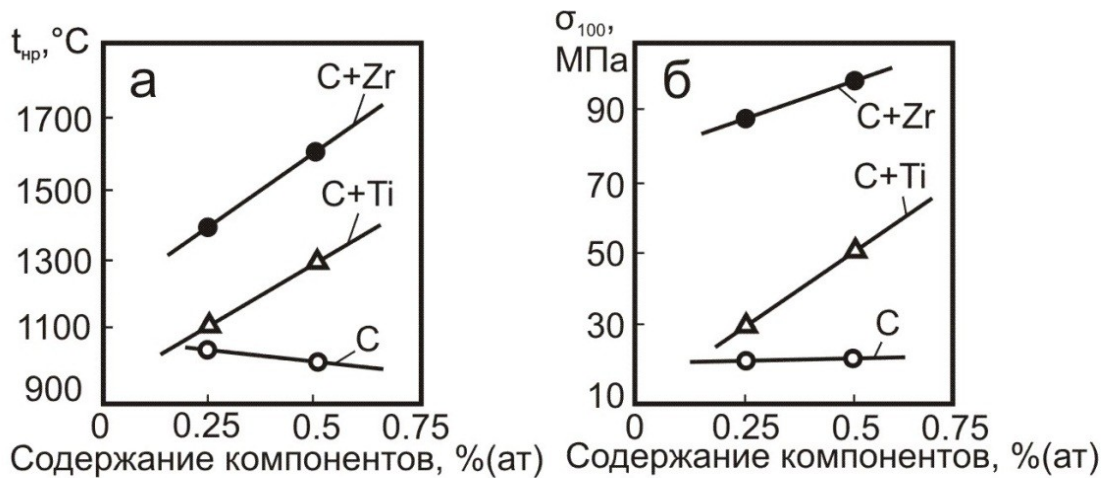


Рис. 1 – Влияние содержания легирующих элементов в сплавах систем Mo-C, Mo-Zr-C и Mo-Ti-C на температуру начала рекристаллизации (а) длительную прочность за 100 и при 1400°C (б)

3.2 Области применения молибденовых сплавов

Молибден и его сплавы является основным *конструкционным материалом ядерных реакторов*. Молибденовые сплавы применяются *для различных деталей космических аппаратов и реактивных самолётов*, работающих при температурах 1500-1600°C. Хорошее сочетание теплофизических характеристик и механических свойств обуславливает применение для *пресс-форм* для горячего прессования профилей из сталей (до 1250°C). Нагреватели и экраны вакуумных печей. В электровакуумных приборах.

4. Вольфрам и его сплавы

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

1. Он имеет самую высокую среди металлов температуру плавления (3420°C), отличается высокой жаропрочностью и поэтому является наиболее перспективной основой для создания конструкционных материалов, предназначенных для работы при температурах $1500\text{-}3000^{\circ}\text{C}$.

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.

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°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 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.

4.1. Жаропрочные вольфрамовые сплавы

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 $< 0,1\text{ мкм}$ и с высокой плотностью дислокаций ($\rho=10^{11}\text{-}10^{12}\text{ см}^{-2}$). 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 $\sim 0,4-0,5T_{пл}$. 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 $\sim 25\%$ Re.

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.

4.2 Области применения вольфрама и его сплавов

1. **В светотехнике** W(BA) используется для спиралей и других типов нитей ламп накаливания. В спиральных лампах используются проволочные элементы из сплава W-5Re, в прожекторах используется W(BA) 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 тоководов 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 γ -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 производстве электрических контактов;

е) **W-2%ThO₂ – неплавящиеся электроды** при АДС и ЭЛС.

Вопросы для самоконтроля

Общие вопросы

1. Какие существуют способы повышения уровня жаропрочности при разработке сплавов на основе металлов VA и VIA групп за счет легирования?
2. Какие существуют специфические особенности при создании жаропрочных сплавов на основе ТМ при твердорастворном упрочнении?
3. Какие предъявляются особые требования к избыточным фазам упрочнителям при разработке жаропрочных сплавов на основе ТМ при гетерогенном упрочнении?
4. В чем различие дисперсионноупрочненных сплавов и дисперсноупрочненных сплавов на основе ТМ?
5. В чем состоит способ создания жаропрочных сплавов на основе металлов «большой четверки», упрочненных фазами внедрения? Какие используются фазы внедрения при создании жаропрочных сплавов, какие этим фазам предъявляются требования? Какими способами они вводятся в ТМ?
6. Назовите примерные интервалы температур, в которых наиболее перспективной основой для создания жаропрочных сплавов является Nb? В каких Ta, в каких Mo и в каких W? По каким свойствам проводится оценка этих диапазонов и почему?
7. Какие используются способы при создании жаропрочных сплавов на основе ТМ VA и VIA групп и сплавов на их основе? Проведите градуировку этих способов по предельным рабочим температурам.
8. Сформулируйте принципы легирования жаропрочных сплавов на основе ТМ «большой четверки».

Вопросы для сплавов на основе Mo, Nb, W и Ta

1. Назовите значения физических свойств Mo (Nb, W, Ta), определяющие возможность использования его в качестве основы жаропрочных сплавов.
2. Какой диапазон рабочих температур жаропрочных молибденовых (ниобиевых, вольфрамовых, танталовых) сплавов?
3. Какие принципы упрочнения используются при создании жаропрочных молибденовых (ниобиевых, вольфрамовых, танталовых) сплавов?
4. Какие требования предъявляются к фазам упрочнителям в гетерогенных жаропрочных молибденовых (ниобиевых, вольфрамовых, танталовых) сплавах?

5. Какова роль углерода и металлов IVA группы в молибденовых (ниобиевых, вольфрамовых, танталовых) сплавах?
6. Какие диаграммы состояния являются перспективными для создания жаропрочных сплавов на основе Мо (Nb, W, Ta)?
7. Какова предельная растворимость углерода в молибдене (Nb, W, Ta) и как она изменяется с понижением температуры?
8. При каком соотношении углерода и циркония (по массе и в атомных процентах) сплавы системы Мо-Zr-C будут двухфазны?
9. При каком соотношении углерода и циркония в малолегированных молибденовых сплавах системы Мо-Zr-C возможно появление карбидной фазы Mo_2C ?
10. Каков механизм быстрого окисления молибдена (Nb, W, Ta) на воздухе при температурах выше 1000 °С?
11. Каковы важнейшие для практики особенности свойств молибдена (Nb, W, Ta) и его сплавов?
12. Какие Вы знаете молибденовые (ниобиевые, вольфрамовые, танталовые) сплавы?
13. Почему плотность имеет важное значение для конструкционных материалов?
16. Какие ТМ и почему представляют интерес для использования в ядерных реакторах?
17. Какие факторы определяют разную склонность ТМ VA и VIA групп к хладноломкости?
18. Какая структура металлов VIA групп обеспечивает их минимальную склонность к хрупкому разрушению?
19. Сопоставьте по удельной жаропрочности Мо, W и Nb при температурах 3300 °С и 1900 °С.
20. Чем обусловлено относительно быстрое разупрочнение ТМ с ОЦК решеткой при повышенных температурах?
21. В чем состоят особенности легирования металлов «большой четверки» для повышения их жаропрочности?
22. Какие фазы упрочнители чаще всего используются в сплавах на основе ТМ VA И VIA групп?
23. Почему жаропрочность дисперсноупрочненных сплавов тугоплавких металлов выше, чем после закалки и старения на максимальную прочность?