

Практическая работа №3

Физические свойства тугоплавких металлов

Содержание

1. Температура плавления.....
2. Плотность.....
3. Электрические свойства.....
4. Сверхпроводимость.....
5. Свойства, необходимые для ядерной энергетики.....
6. Свойства, определяющие прочность связи.....

Важными физическими свойствами тугоплавких металлов для их практического использования являются:

- *температура плавления;*
- *плотность;*
- *электрические свойства;*
- *сверхпроводимость;*
- *свойства, необходимые для ядерной энергетики*

Помимо вышеупомянутых свойств, рассмотрим также свойства, которые определяют природу высокой прочности связи. Ими являются:

- *сжимаемость*
- *температурный коэффициент линейного расширения*

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).

Из табл.1 видно, что у металлов VIA группы $T_{плав}$ максимальна внутри каждого большого периода ПСЭ. $T_{плав}$ – это характеристика прочности связи. Связь определяется взаимодействием атомов, т.е. электронами, находящимися на ds уровне. У VIA группы на ds уровне максимальное количество электронов (больше, чем в IVA и VA), и даже больше, чем в VIIA, т.к. есть ещё и спины.

№ группы		IVA	VA	VIA	VIIA
Количество (d+s) электронов		4	5	6	7
I большой период	Металл →	Ti	V	Cr	Mn
	$T_{пл}, °C$ →	1670	1910	1863	1246
	$Q_{суб}, кДж/ат$ →	470	510	400	290
II большой период	Металл →	Zr	Nb	Mo	Tc
	$T_{пл}, °C$ →	1855	2469	2625	2204
	$Q_{суб}, кДж/ат$ →	610			
III большой период	Металл →	Hf	Ta	W	Re
	$T_{пл}, °C$ →	2231	3020	3422	3186
	$Q_{суб}, кДж/ат$ →	610	780	850	780

Табл. 1 – Температура плавления ($T_{пл}$) и теплота сублимации ($Q_{суб}$) металлов IVA-VIIA групп трех больших периодов

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 (σ_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 относится к исключительно редким металлам.

В табл.2 приведены важнейшие физические свойств ТМ.

Характеристики	Значение свойств металлов							
	Zr	V	Nb	Ta	Cr	Mo	W	Re
№ группы	IVA	VA			VIA			VIIA
Температура плав., °С	1855	1910	2469	3020	1863	2625	3422	3186
Плотность, г/см ³	6,5	6,14	8,58	16,5	7,19	10,2	19,35	21,0
Удельное электросопротивления, 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	8,6
Удельная теплота сублимации, кДж/г·атом	—	515,8	722	782,5	397	665	847,8	779,2
Коэффициент линейного расширения, 10 ⁶ ·К ⁻¹	5,78	8,3	7,08	6,59	8,4	4,98	4,30	6,7
Модуль упругости, ГПа	68	135	120	186	288	320	395	467
Коэффициент сжимаемости, $\text{æ} \cdot 10^{-11}$, Па ⁻¹	1,12	0,62	0,58	0,53	0,92	0,46	0,30	0,27

Табл. 2 – Физические свойства тугоплавких металлов

2. Плотность

Другим важнейшим свойством, кроме $T_{пл}$, которое определяет возможность использования материалов в конструкциях летательных аппаратов, 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/см³).

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.

Ta (3020 °C) менее широко используется как основа жаропрочных сплавов, т.к. при температурах выше 1800°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°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,К) 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).

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°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.

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,К) 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).

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 *Nb* и *Mo*. 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. *W* используется в меньшей степени.

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 (α) и ТКЛР, которые непосредственно связаны с силами межатомного взаимодействия в твердом состоянии.*

Сжимаемость (α) 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* (см. ПР №2 рис 3.3). *Наименьшее значение этой характеристики имеет W.*

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

Как считают, это связано не только с силами связи между атомами, но и с особенностями кристаллической структуры этих ТМ: Os (ГП), Ir (ГЦК), Re (ГП) кристаллизуются в плотноупакованные структуры в то время, как W (ОЦК) имеет более «рыхлую» решетку (К8).

Вопросы для самоконтроля

1. Какие металлы называются тугоплавкими?
2. Какие физические свойства ТМ важны для их практического использования?
3. Чем различается электронное строение металлов VI и V группы Периодической системы элементов?
4. Почему у металлов VIA группы температура плавления максимальна внутри каждого большого периода ПСЭ?
5. Почему на кривых изменения многих физических свойств в зависимости от номера элемента группы ПСЭ наблюдаются экстремальные значения свойств в середине больших периодов?
6. Почему по обычным прочностным свойствам (предел прочности, предел текучести), которые определяют на полуфабрикатах, тугоплавких металлов нельзя делать заключение о силах связи между атомами в этих металлах?
7. Как изменяются $T_{\text{плав}}$ ТМ в пределах одной подгруппы от IVA до VIIA подгрупп? Назовите средний уровень температур плавления тугоплавких металлов 1,2,3 групп большого периода Периодической системы элементов? Какую $T_{\text{плав}}$ имеет W?
8. Назовите физические свойства, которые определяют важнейшие области применения ТМ и сплавов на основе ТМ?
9. Какие ТМ и почему представляют интерес для использования в ядерных реакторах?
10. Почему плотность имеет важное значение для конструкционных материалов на основе ТМ и всегда ли?