

№ 1914

Тугоплавкие металлы

Применение и свойства
тугоплавких металлов

Курс лекций

№ 1914

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РФ
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ
ВЫСШЕГО ПРОФЕССИОНАЛЬНОГО ОБРАЗОВАНИЯ
«НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ «МИСиС»

Кафедра высокотемпературных процессов,
материалов и алмазов

Тугоплавкие металлы

Применение и свойства
тугоплавких металлов

Курс лекций

Допущено учебно-методическим объединением по образованию
в области металлургии в качестве учебного пособия для студентов
высших учебных заведений, обучающихся по направлению
150700 – Физическое материаловедение



Москва 2011

УДК 669.018.45
Т81

Рецензент
канд. техн. наук *В.Ю. Лопатин*

Тугоплавкие металлы : применение и свойства тугоплавких металлов : курс лекций / В.С. Челноков, И.В. Блинков, В.Н. Аникин, А.О. Волхонский. – М. : Изд. Дом МИСиС, 2011. – 114 с.
ISBN 978-5-87623-392-9

Рассмотрено применение тугоплавких металлов IV–VI групп Периодической системы элементов Д.И. Менделеева в различных областях техники. Области применения связаны со свойствами тугоплавких металлов. Основное внимание уделено использованию тугоплавких металлов в высокотемпературной технике. Приведены общие свойства тугоплавких металлов, позволяющие выделить их в отдельную группу металлов, а также рассмотрены свойства индивидуальных тугоплавких металлов.

Предназначен для студентов четвертого и пятого курсов специальности 150701 «Физико-химические методы исследования процессов и производств».

УДК 669.018.45

ISBN 978-5-87623-392-9

© В.С. Челноков, И.В. Блинков,
В.Н. Аникин, А.О. Волхонский, 2011

ОГЛАВЛЕНИЕ

1. Области применения тугоплавких металлов	4
1.1. Требования к материалам	8
1.2. Определение основных характеристик жаропрочных сплавов и критерии их оценки	9
2. Общая характеристика тугоплавких металлов	25
2.1. Межатомная связь в тугоплавких металлах	26
2.2. Кристаллическая структура	28
2.3. Физические свойства	29
2.4. Механические свойства	32
2.5. Физико-химические свойства	34
2.6. Взаимодействие с кислородом	42
2.7. Взаимодействие тугоплавких металлов с углеродом	42
2.8. Основы технологии производства тугоплавких металлов	44
3. Свойства титана	47
4. Свойства циркония и гафния	59
5. Свойства ванадия	71
6. Свойства ниобия и тантала	76
7. Свойства молибдена и вольфрама	92
Библиографический список	108
Приложение	109

1. ОБЛАСТИ ПРИМЕНЕНИЯ ТУГОПЛАВКИХ МЕТАЛЛОВ

Металлические материалы обладают уникальным комплексом механических и электрофизических свойств, поэтому металлы и сплавы будут оставаться первостепенными материалами в науке и технике.

Развитие современных отраслей техники – авиационной, атомной, реактивной, электронной и других – выдвигает многообразные и непрерывно возрастающие требования к металлическим материалам. Часто эти требования можно удовлетворить только применением тугоплавких металлов, входящих в группу редких металлов, их сплавов и соединений. Решение важнейших технических проблем, связанных с повышением надежности и работоспособности механизмов, машин и других конструкций в условиях высоких температур, во многом обусловлено применением тугоплавких металлов и материалов на их основе. В настоящее время без тугоплавких металлов и их сплавов и соединений не может развиваться, пожалуй, ни одна отрасль техники. Их применяют в различных приборах и установках, реактивных самолетах, ракетах, космических аппаратах, ядерных реакторах, в электронике, судостроении, химической промышленности, преобразователях тепловой энергии в электрическую, электровакуумных приборах и т.д. Они используются при проведении научных исследований в установках для определения прочности, электрических, теплофизических свойств различных материалов. Это детали крепления образцов, подставки, экраны, токоподводы, нагреватели и т.д.

Авиации и ракетостроению, химической промышленности и приборостроению, электронике и ядерной технике постоянно требуются новые материалы с уникальными свойствами. У конструкторов и проектировщиков накапливается много идей, реализация которых требует использования нетрадиционных материалов со специфическими и высокими свойствами. Детальное изучение редких металлов показало, что они обладают исключительно ценными свойствами. Тогда и началось чрезвычайно быстрое проникновение их во все области науки и техники.

Одним из важнейших направлений в технике является применение все более высоких температур. Такая тенденция наблюдается в энергетике, машиностроении, металлургии и т.д. Это объясняется тем, что реализация многих технологических и энергетических процессов при более высоких температурах экономически выгодна, по-

сколькx дает возможность интенсифицировать производство, а в ряде случаев и повысить к.п.д. машин и агрегатов. Кроме того, высокотемпературные режимы необходимы при проведении исследований, направленных на разработку новых материалов, отличающихся улучшенными свойствами и отработку технологий их изготовления. В связи с этим важное значение в науке и технике приобретают высокотемпературные материалы. Среди них широкое распространение получили тугоплавкие металлы и материалы на их основе для изготовления деталей конструкций. В машиностроении это элементы конструкций и детали, например, лопатки газотурбинных двигателей, сопла турбореактивных и реактивных двигателей. Это детали турбин, ядерных установок, МГД генераторов и т.д. Детали машин и конструкций при эксплуатации воспринимают механические нагрузки в условиях нагрева.

В конструкциях материалы могут испытывать различные воздействия, которые можно классифицировать по видам нагрузки, характеру нагружения, воздействию окружающей среды. К видам нагрузки можно отнести растяжение, сжатие, изгиб. По характеру различают нагружения статические и динамические. Окружающая среда может быть окислительной, восстановительной, нейтральной и т.д. Перечисленные факторы определяют комплекс конструкционно-эксплуатационных требований, предъявляемых к тугоплавким металлам и сплавам на их основе. Механические, физические и другие свойства тугоплавких металлов определяют их способность удовлетворять комплексу требований, предъявляемых к ним в зависимости от области применения. Помимо эксплуатационных требований очень важное значение имеют требования по технологичности тугоплавких металлов и их сплавов.

Технологические свойства должны обеспечивать возможность изготовления того или иного изделия с минимальной трудоемкостью. Технологичность характеризуется способностью материала приобретать заданную форму под действием различных факторов, например, температуры, давления и др., подвергаться механической обработке, соединяться различными методами (сваркой, пайкой и т.д.). Таким образом, технологичность характеризует возможные методы обработки материала и соединения его с другими материалами.

К материалам, работающим в условиях высоких температур, могут быть предъявлены самые различные требования в отношении механических, физических и других свойств. Так, к тугоплавким металлам и сплавам на их основе, требующимся в космической ракетной и

авиационной технике, предъявляются следующие основные требования: высокая удельная прочность (прочность, отнесенная к плотности); прочность и пластичность при низких (криогенных) температурах; сопротивление эрозии и коррозии (эрозия – процесс поверхностного разрушения вещества под воздействием внешней среды).

Высоким отношением прочности к плотности (большим, чем у стали) алюминиевых, магниевых сплавов, характеризуется титан и его сплавы. Плотность титана равна $4,5 \text{ г/см}^3$. Поэтому из них изготавливают, например, диски компрессоров газотурбинных двигателей. Во вращающихся дисках, как и в лопатках, возникают напряжения вследствие действия центробежных сил. Величина напряжений зависит от плотности материала, поэтому выгодно применять материалы с повышенной удельной прочностью. Центробежная сила и напряжения пропорциональны плотности материала. Конструкционные детали, работающие при температурах до $1350 \text{ }^\circ\text{C}$, можно изготавливать из молибдена или ниобия при условии защиты их от окисления. Но для работы при более высоких температурах пригодны лишь вольфрам, молибден и тантал. Однако молибден и вольфрам обладают рядом недостатков, затрудняющих их применение. Наиболее серьезным недостатком является низкая стойкость при работе в окислительных средах и низкотемпературная хрупкость. Механизм окисления молибдена и вольфрама отличается от обычно наблюдаемого для других металлов. Если у большинства металлов на поверхности образуется оксидная пленка, обладающая большими или меньшими защитными свойствами от окисления, то у молибдена и вольфрама при температурах, превышающих $600 \text{ }^\circ\text{C}$, образуются оксиды MoO_3 и WO_3 характеризующиеся высокой летучестью. Поэтому разрушение металла протекает с большой скоростью и при высоких температурах носит катастрофический характер. Следовательно, для этих металлов при высоких температурах необходима защита от окислительной среды, что может быть достигнуто в основном двумя путями.

Первый путь заключается в легировании металла элементами, образующими на поверхности тугоплавкие оксиды, например алюминием или хромом. Температура плавления оксида алюминия равна $2050 \text{ }^\circ\text{C}$, а оксида хрома – $2400 \text{ }^\circ\text{C}$. Однако наряду с легирующими элементами окисляется и основной металл, поэтому пленка получается достаточно рыхлой и защита металла от окисления оказывается недостаточно эффективной.

Второй путь заключается в разработке покрытий, защищающих металл от воздействия агрессивных сред. Это могут быть оксиды, карбиды, силициды или более сложные вещества – эмали. Защитные покрытия должны быть прочно связаны с основным металлом, иметь плотную структуру и не взаимодействовать с основой. Это большая проблема. Очень эффективной оказалась защита молибдена и вольфрама от окисления путем покрытия деталей из них соответствующими силицидами.

Вторая проблема, не менее важная, касается пластичности молибдена и вольфрама. Дело в том, что молибден и вольфрам технической чистоты обладают хрупкостью при комнатной и несколько более высокой температуре (до 350 °С). Снизить температуру перехода от хрупкого состояния в пластичное пытаются прежде всего за счет получения более чистого по кислороду и углероду металла. Чем чище металл, тем ниже температура перехода в хрупкое состояние. Имеются и другие пути повышения пластичности молибдена и вольфрама. В частности, эти металлы легируют рением, титаном и цирконием. Наконец, для широкого использования молибдена и вольфрама в качестве высокотемпературных конструкционных материалов необходима эффективная технология сварки и других видов обработки. При окончательном решении этих проблем становится возможным широкое внедрение молибдена, вольфрама и их сплавов как лучших металлических конструкционных материалов для работы при высоких температурах.

Ниобий и его сплавы также являются перспективными для использования в качестве конструкционных материалов при высоких температурах. Такие сплавы могут работать при температуре до 1650 °С.

Широкое распространение в качестве высокотемпературных конструкционных материалов получили жаропрочные сплавы на основе тугоплавких металлов.

Интерес к жаропрочным сплавам резко возрос, когда начали разрабатывать авиационные газотурбинные двигатели. Это произошло в конце тридцатых – начале сороковых годов. В связи с этим следует кратко остановиться на принципиальном устройстве такого двигателя. Газотурбинный двигатель засасывает воздух из атмосферы и сжимает его в несколько раз. В сжатый воздух впрыскивается топливо, полученная смесь сгорает. Газообразные продукты имеют температуру свыше 1000 °С, часть нагретого газового потока высокого давления используется для вращения турбины, которая приводит во вращение компрессор. Остальной поток расходуется на создание ре-

активной струи в турбореактивных двигателях или на вращение приводного вала в турбовинтовых двигателях. Различают три основных узла двигателя: компрессор, камера сгорания, турбина.

Температура газов в камере сгорания превышает 1650 °С. Истекающие из нее горячие газы с помощью неподвижных направляющих сопловых лопаток направляются на рабочие лопатки турбины, приводя таким образом во вращение ротор. Детали узлов двигателя работают в отличающихся условиях. Поэтому требования, предъявляемые к деталям узлов, отличаются. Попробуем сформулировать основные требования к материалам, из которых можно изготовить детали конструкции.

1.1. Требования к материалам

К деталям, работающим при высоких температурах в газотурбинном двигателе, относятся рабочие лопатки турбины, направляющие лопатки, диски, корпус камеры сгорания.

В процессе работы рабочие лопатки подвергаются воздействию растягивающих напряжений и высокой температуры. Величина растягивающих напряжений достигает примерно 140 МПа. Разогрев материала лопаток происходит до 650...980 °С. Кроме высокой прочности материал лопаток должен иметь достаточную пластичность, сопротивление усталостной деформации. Следует отметить еще одно требование к материалу, относящееся к технологичности. Материал должен прочно соединяться с диском, к которому крепятся лопатки и обладать высокой стойкостью к окислению, так как продукты сгорания содержат кислород и кислородсодержащие соединения. Из других требований отметим следующие: стойкость к коррозии горячими газами; стойкость к термической усталости; постоянство механических свойств.

Сопловые лопатки подвергаются воздействию растягивающих напряжений и высоких температур. Величина растягивающих усилий достигает 70 МПа. Температура лопаток может превышать 1100 °С. Основные требования к материалу сопловых лопаток следующие: сопротивление ползучести при высоких температурах; сопротивление термической усталости; стойкость в условиях газовой коррозии и эрозии; высокая ударная вязкость.

Диски турбин могут нагреваться до температуры 800 °С. Максимальную температуру имеет наружный обод диска, в котором крепятся рабочие лопатки. Из-за высоких центробежных нагрузок рабо-

чие напряжения могут достигать 500 МПа, материал диска должен обладать высокой прочностью при растяжении, иметь высокое сопротивление ползучести в условиях рабочих температур, а также иметь хорошие усталостные характеристики.

Материал камеры сгорания должен обладать высокой стойкостью к окислению, выдерживать термическую усталость, противостоять короблению. Необходимо, чтобы он хорошо сваривался и деформировался, что необходимо при изготовлении камеры сгорания.

Особенно важное значение в самолето- и ракетостроении имеют удельная прочность и удельная жесткость материала. Высокая удельная жесткость в сочетании с хорошей удельной прочностью позволяет снизить массу конструкции при повышении ее прочности и жесткости.

1.2. Определение основных характеристик жаропрочных сплавов и критерии их оценки

Конструкционные материалы предназначены для изготовления деталей, подвергающихся механическим нагрузкам. Для того чтобы обеспечить работоспособность конструкции, конструкционный материал должен иметь высокую конструкционную прочность.

Конструкционной прочностью называют комплекс механических свойств, обеспечивающих надежную и длительную работу материала в условиях эксплуатации. Характеристики механических свойств материала зависят не только от силовых факторов, но и от воздействия на него рабочей среды и нагрева. Среда может быть газообразной, жидкой, ионизированной, радиационной. Механические свойства под действием среды чаще всего снижаются.

Конструкционный материал должен удовлетворять и технологическим требованиям. *Технологичность материала* характеризуют возможные методы его обработки с целью изготовления деталей и конструкций. Она оценивается обрабатываемостью давлением, резанием, свариваемостью и т.д. Технологичность материала имеет важное значение, так как от нее зависит производительность и качество изготовления детали, а иногда и возможность изготовления конструкции.

Конструкционная прочность характеризуется критериями прочности, надежности и долговечности. *Критерии прочности* материала выбирают в зависимости от условий его работы. Критериями прочности при статических нагрузках являются временное сопротивление σ_b или предел текучести $\sigma_{0,2}$ (σ_T), характеризующие сопротивление материала пластической деформации.

Для ограничения упругой деформации материал должен обладать высоким модулем упругости, являющимся критерием его *жесткости*. Именно критерии жесткости обуславливают размеры деталей, от которых требуется сохранение точных размеров и формы.

Для материалов, используемых в авиационной и ракетной технике, важное значение имеет эффективность материала по массе. Она оценивается удельными характеристиками: удельной прочностью $\sigma_b/(\rho g)$ и удельной жесткостью $E/(\rho g)$. Здесь ρ – плотность, g – ускорение свободного падения.

Надежность – свойство материала противостоять хрупкому разрушению. Хрупкое разрушение вызывает внезапный отказ деталей в условиях эксплуатации. Для предупреждения хрупкого разрушения конструкционные материалы должны обладать достаточной *пластичностью* (ρ , ψ) и *ударной вязкостью* (КСУ). Для оценки надежности материала используют также параметры: ударная вязкость КСВ и КСТ, температурный порог хладноломкости T_{50} . Однако эти параметры являются качественными. Если материал имеет КСТ = 0, то это означает, что процесс его разрушения идет без затраты работы. Такой материал хрупок и ненадежен. И наоборот, чем выше параметр КСТ, определенный при рабочей температуре, тем выше надежность материала в условиях эксплуатации.

Долговечность – свойство материала сопротивляться развитию постепенного разрушения, обеспечивая работоспособность деталей в течение заданного времени (ресурса). Причины потери работоспособности (постепенного отказа) различны. К ним можно отнести: развитие процессов усталости, изнашивания, ползучести, коррозии и др. Эти процессы вызывают постепенное накопление необратимых повреждений в материале и его разрушение. Обеспечение долговечности материала означает уменьшение до требуемых значений скорости его разрушения.

Циклическая долговечность характеризует работоспособность материала в условиях многократно повторяющихся циклов напряжений. Цикл напряжения представляет собой совокупность изменения напряжения между двумя его предельными значениями σ_{\max} и σ_{\min} в течение периода. Процессы постепенного накопления повреждений в материале под действием циклических нагрузок, приводящие к изменению его свойств, образованию трещин, их развитию и разрушению, называют усталостью. Свойство противостоять *усталости* называют **выносливостью** (ГОСТ 23207–78).