

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/см³**;

-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 – 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 $T_{хр}$.

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

Для уменьшения вредного влияния O 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 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.

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_β и Zr_β 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, и 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 _{н.р.} , °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 (Mo_2Si) 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 расходующим 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 Nb₃Sn 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 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:

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

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 (HNO_3 , HCl , H_2SO_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 (HNO_3 , H_2SO_4 , HCl , H_3PO_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 электровакуумных приборов. Ta 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. 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.