

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 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 ($E=318$ 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 Mo и его сплавов:

1. Низкая жаростойкость: сильная окисляемость на воздухе при температурах выше 650°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	δ , %	$T_{\text{хр}}$, $^{\circ}\text{C}$
Деформированные	475	12,9	0
Отжиг - 1000°C , 2 ч.	368	4,6	-
Рекристаллизованные (отжиг - 1200°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 быстро взаимодействует 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).

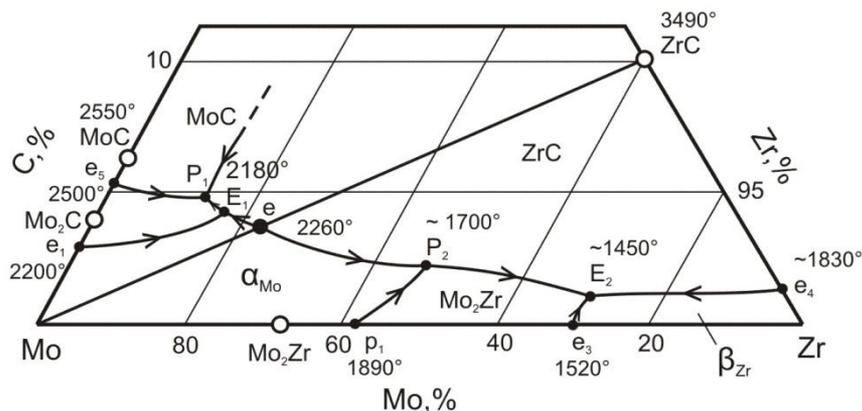


Рис. 25 Система Mo-Zr-C в области Mo-MoC-ZrC-Zr

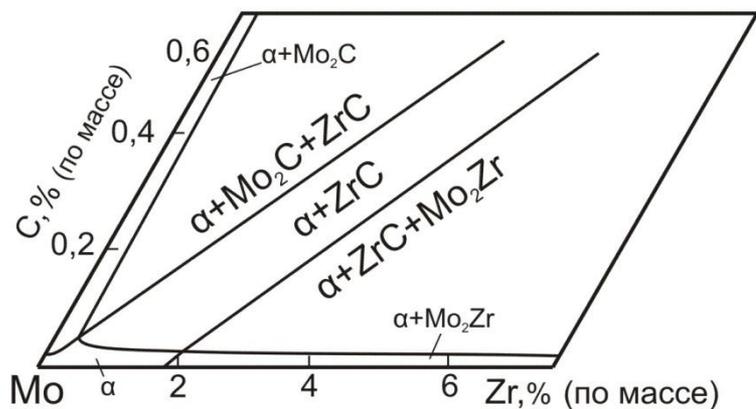


Рис. 26 Изотермический разрез системы Mo-Zr-C при 1200°C

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°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°C (рис. 26), состав наиболее жаропрочных сплавов должен находиться на квазибинарном разрезе Mo-ZrC.

Чтобы исключить возможность образования карбида молибдена Mo_2C , 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 Mo_2Zr . А известно, что

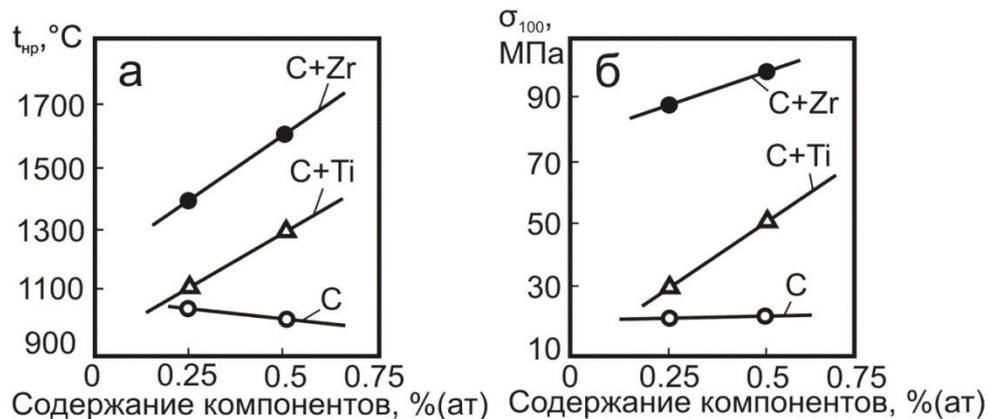


Рис. 27 Влияние содержания легирующих элементов в сплавах систем Mo-C, Mo-Zr-C и Mo-Ti-C на температуру начала рекристаллизации (а) длительную прочность за 100 и при 1400°С (б)

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

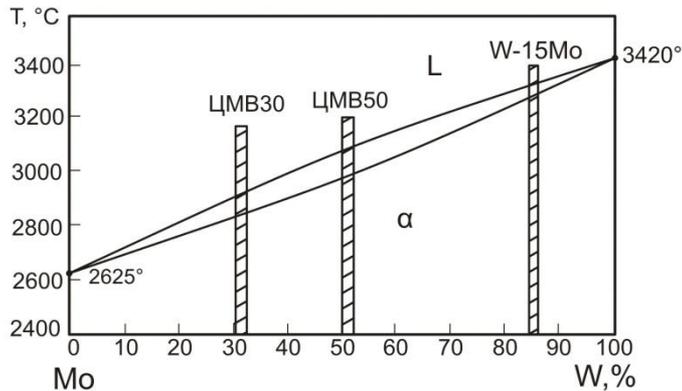


Рис. 28 Диаграмма состояния системы Mo-W

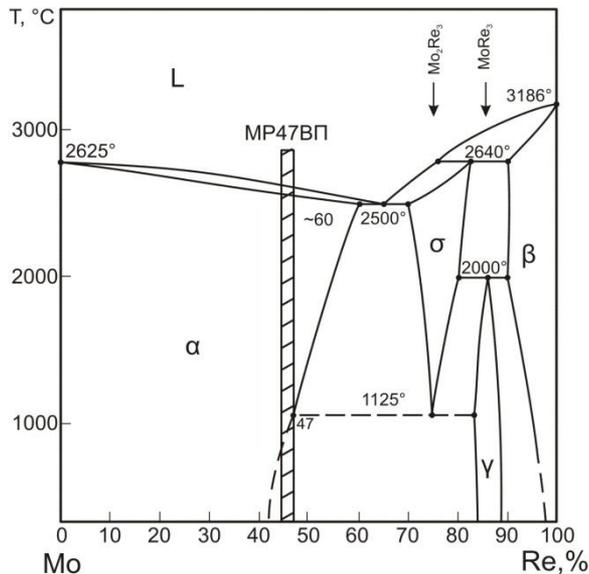


Рис. 29 Диаграмма состояния системы Mo-Re

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°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°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**.

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, %	$\sigma_{\text{в}}$, 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 ₂	341	260	197	123

Как уже отмечалось, **твёрдорастворное упрочнение эффективно только до температур 0,50-0,65 $T_{\text{пл}}$** . 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-ThO₂. Максимально достигнутые в настоящее время характеристики жаропрочности вольфрамовых сплавов связаны с гетерофазным упрочнением дисперсными частицами карбидных и оксидных фаз (HfC, ZrC, TaC, ThO₂ 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 (ThO₂) 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).

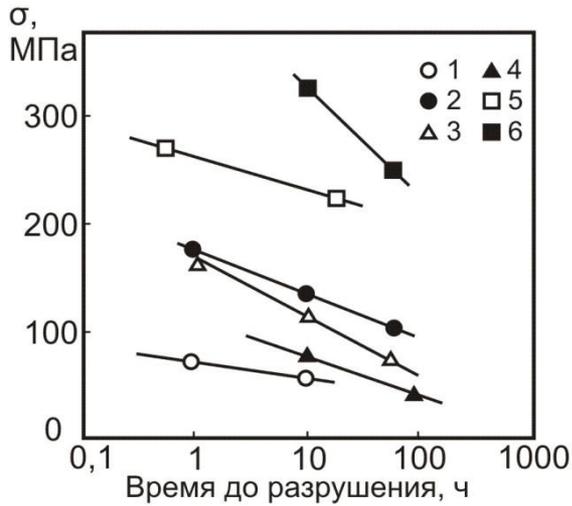


Рис. 30 Длительная прочность сплавов W при 1650°C:

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

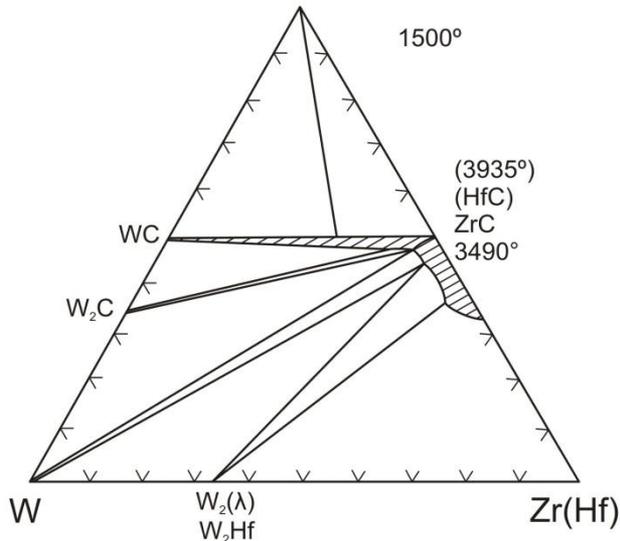


Рис. 31 Тройные системы W-Zr-C и W-Hf-C

Максимальную длительную прочность при 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_{пл}). 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 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