

**«МАТИ» – Российский государственный технологический
университет имени К.Э. Циолковского**

Кафедра «Материаловедение и технология обработки материалов»

Дисциплина из профессионального цикла

«Материаловедение и технология современных и перспективных материалов.

Тугоплавкие металлы»

Лектор – проф. О.Е. Осинцев

Курс 5, семестр 10, учебный год – 2011/12

Квалификация выпуска: магистр

№№ п/п	Вид учебной работы	Трудоемкость, часы
1	Лекции (ЛК)	6
2	Практические занятия (ПЗ)	8x3
3	Лабораторные занятия (ЛР)	12x3
4	Контроль самостоятельной работы (тестирование, коллоквиумы и др.) (КСР)	3
5	Вид окончательной аттестации (З)	
6	Общая трудоемкость дисциплины	72
7	Общий объем самостоятельной работы	43

Введение

Положение тугоплавких металлов в Периодической системе элементов

Тугоплавкими называются металлы, $T_{пл}$ которых равна или выше температуры плавления хрома ($T_{пл}^{Cr}=1863^{\circ}C$).

Они относятся к **переходным металлам** трех больших периодов Периодической системы и находятся в IVA–VIII A группах.

	1																	2	
	H																	He	
	3	4											5	6	7	8	9	10	
	Li	Be											B	C	N	O	F	Ne	
	11	12											13	14	15	16	17	18	
	Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar	
			IIIA	IVA	Переходные металлы						VIA	VIIA	VIIIA	VIIIA	VIIIA	IB	IIB		
большой период	I	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36
		K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
	II	37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52	53	54
		Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	J	Xe
III	55	56	La-Lu 57-71	72	73	74	75	76	77	78	79	80	81	82	83	84	85	86	
	Cs	Ba		Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn	
	87	88	Ac-Lr 89-103																
	Fr	Ra																	

← Атомный номер

→ Химический символ

лантанид

актинид

ы

Введение (продолжение)

Тугоплавких металлов – 13. В таблице приведены температуры плавления всех металлов. Видно, что в пределах одного периода температуры плавления повышаются от I большого периода к III, так что самые тугоплавкие металлы (W, Re, Os и Ta) – трехтысячники находятся в III большом периоде.

Хотя большинство тугоплавких металлов (ТМ) известно науке давно (только три из них – Hf, Tc, и Re открыты в XX веке), широкое использование в качестве конструкционных материалов они нашли недавно – после окончания Великой Отечественной войны, особенно в 50-60-е годы. Поэтому металловедение ТМ – это относительно новый раздел науки о металлах.

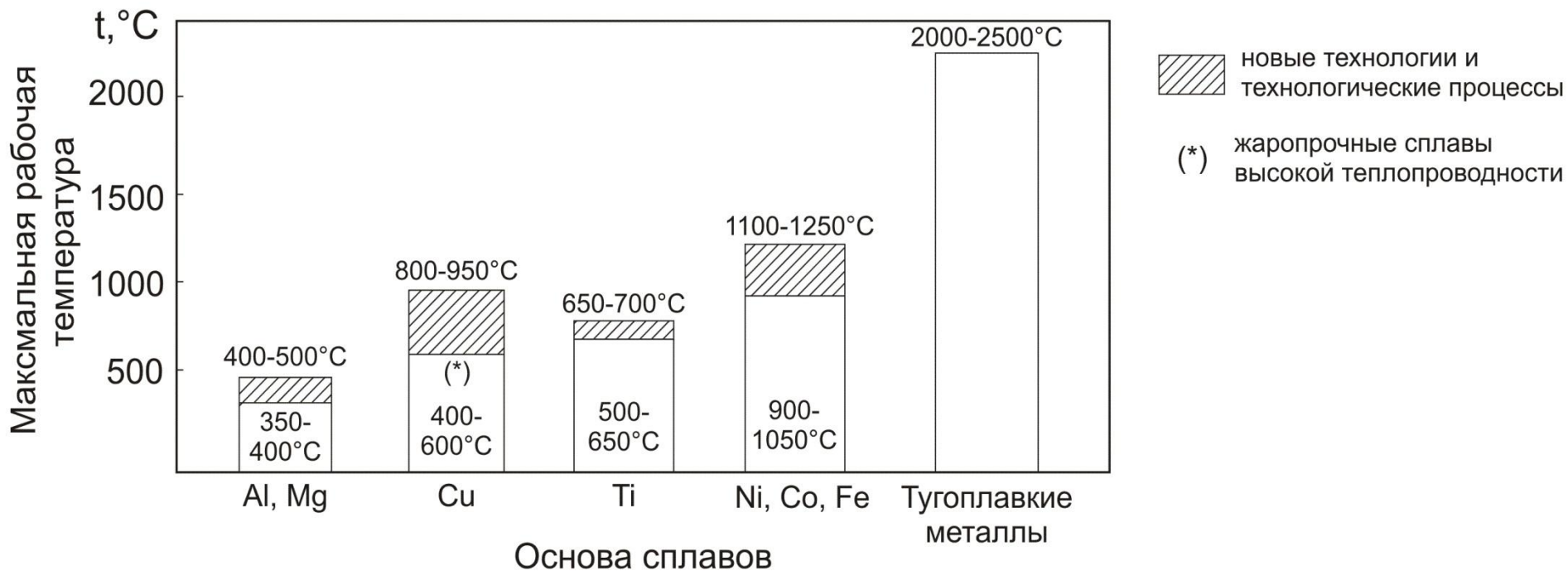
Расположение ТМ в периодической системе элементов и их температуры плавления

Номер большого периода	Обозначение	Номер группы							
		IVA	VA	VIA	VIIA	VIII A			
I	K ¹⁹ ↓ Ni ²⁸	Металл→ T _{пл} , °C→	—	V ²³ 1910	Cr ²⁴ 1863	—	—	—	—
II	Rb ³⁷ ↓ Pd ⁴⁶	Металл→ T _{пл} , °C→	—	Nb ⁴¹ 2469	Mo ⁴² 2625	Tc ⁴³ 2204	Ru ⁴⁴ Rh ⁴⁵ —2234 1963 —		
III	Cs ⁵⁵ ↓ Pt ⁷⁸	Металл→ T _{пл} , °C→	Hf ⁷² 2231	Ta ⁷³ 3020	W ⁷⁴ 3422	Re ⁷⁵ 3186	Os ⁷⁶ 3033	Ir ⁷⁷ 2447	— —

Требования, предъявляемые к жаропрочным материалам⁴ для новой техники

Новая техника: сверхзвуковая авиация, ядерная энергетика, ракетная техника, электронная промышленность требует создания новых материалов, которые обладают высокой прочностью при температуре выше 1100°C и даже выше 2000°C . Жаропрочные стали и сплавы на основе никеля и кобальта, при таких температурах работать уже не могут. Об этом свидетельствует гистограмма, на которой представлены предельные рабочие температуры для жаропрочных материалов на металлической основе.

Максимальные рабочие температуры жаропрочных сплавов на различной основе



Максимальные рабочие температуры жаропрочных сплавов на различной основе

Рассмотрим основные группы жаропрочных материалов на металлической основе.

1. Жаропрочные сплавы на основе $Al(T_{пл}^{Al}=660^{\circ}C)$ и $Mg(T_{пл}^{Mg}=650^{\circ}C)$ имеют предельные рабочие температуры **300-350°C**.

Только применение новых технологических процессов и новых технологий позволило создать материалы на Al и Mg основе, которые могут работать при 400-500°C. Это прежде всего:

- **КМ**, упрочненные тугоплавкими и жаропрочными волокнами;
- **дисперсно-упрочненные материалы**, типа САПов;
- **быстрозакристаллизованные сплавы**, создаваемые методом **гранульной металлургии**, в состав которых в больших количествах вводят переходные металлы (ПМ);
- применительно к магниевым сплавам, это быстрозакристаллизованные материалы, в которых гранулы получают путем кристаллизации в жидком азоте или газообразном гелии.

2. Особняком в группе жаропрочных материалов стоят медные сплавы ($T_{пл}^{Cu}=1084^{\circ}C$). Стандартные медные сплавы латуни, бронзы с низкой теплопроводностью не могут конкурировать с более дешевыми жаропрочными сталями.

Однако развитие новых отраслей техники, прежде всего ракетостроения, потребовало создания жаропрочных медных сплавов с высокой теплопроводностью.

Благодаря высокой теплопроводности в условиях хорошего отвода тепла такие медные сплавы (хромовые и хромоциркониевые бронзы) могут работать при температурах до 700-800°C. Очень перспективными являются также **внутреннеокисленные медные сплавы**, упрочнённые дисперсными частицами оксидов нанометрических размеров. Такие материалы имеют термическую стабильность до 950 - 1000°C.

3. Жаропрочные титановые сплавы ($T_{\text{пл}}^{\text{Ti}}=1663^{\circ}\text{C}$) с учетом последних достижений науки и техники могут работать до температур 500-650 $^{\circ}\text{C}$.

Перспективным является также метод гранульной металлургии и получение сплавов на основе интерметаллидов (типа $\alpha_2(\text{Ti}_3\text{Al})$).

4. Жаропрочные сплавы на основе Fe($T_{\text{пл}}^{\text{Fe}}=1535^{\circ}\text{C}$), Co($T_{\text{пл}}^{\text{Co}}=1498^{\circ}\text{C}$) и Ni($T_{\text{пл}}^{\text{Ni}}=1455^{\circ}\text{C}$), в том числе «суперсплавы» на никелевой основе, могут длительно работать до 950-1050 $^{\circ}\text{C}$.

Современная технология создания «суперсплавов»:

- получение быстрозакристаллизованных сплавов методом гранульной металлургии;
- монокристалльное литье лопаток турбин авиационных двигателей;
- получение направленной кристаллизацией эвтектических композиций со стержневидными жаропрочными фазами – упрочнителями;
- создание КМ, упрочненных тугоплавкими и жаропрочными волокнами;
- дисперсноупрочненные КМ и т.д. позволяет поднять потолок рабочих температур на 150-200 $^{\circ}\text{C}$ до 1100-1200 $^{\circ}\text{C}$.

Анализ этих данных показывает, что у тугоплавких металлов (ТМ) как основы жаропрочных сплавов, которые могут длительно работать при температурах выше 1200 $^{\circ}\text{C}$, среди других металлических материалов конкурентов нет.

Характеристика отдельных групп тугоплавких металлов

1. Наибольший интерес для техники представляют **TM VA (V, Nb, Ta) и VIA (Cr, Mo, W)** групп Периодической системы, а среди них благодаря уникальному сочетанию свойств и доступности **металлы «большой четверки» - Nb, Mo, Ta, W.**

2. **Металлы платиновой группы – осний (Os), иридий (Ir), рутений (Ru), родий (Rh)** обладают рядом уникальных свойств: их отличает высокая коррозионная стойкость, Os и Ir имеют самые высокие модули упругости (E), Os входит в четверку самых тугоплавких металлов ($T_{пл} > 3000^{\circ}\text{C}$), он же является самым тяжелым элементом ($\gamma = 22.5 \text{ г/см}^3$). Эти металлы имеют малую распространённость в природе (годовое производство не превышает нескольких десятков тонн).

3. **Металл IVA группы – гафний (Hf)** также относится к редким металлам. Он используется как легирующий элемент при создании сплавов на основе W и Ta.

4. **Элемент VIIA группы за №43 – технеций (Tc)** в земной коре практически не содержится. Ячейка, принадлежащая этому металлу в таблице элементов, долгое время оставалась пустой.

5. **Одним из редких элементов** в земной коре **является металл VII группы- рений (Re)**. Этот дорогостоящий тугоплавкий металл (по $T_{пл}$ уступает только W) имеет ряд необычных свойств, которые позволяют использовать его в качестве легирующего элемента при создании высокотехнологичных сплавов на основе Mo и W. Кроме того, рений используется в малогабаритных изделиях (термопары, нагревательные элементы, эмиссионные элементы и т.д.).

Достоинства и недостатки тугоплавких металлов «большой четверки» – ниобия, тантала, молибдена и вольфрама. Благодаря уникальному сочетанию свойств в технике особое внимание отводится ниобию, танталу, молибдену и вольфраму. Их объединяет:

- высокая температура плавления;
- высокая прочность и жаростойкость;
- высокая коррозионная стойкость при низких температурах;
- доступность – рудные запасы этих металлов достаточно велики.

По уровню абсолютной и удельной жаропрочности они превосходят лучшие суперсплавы на никелевой и кобальтовой основах. Они могут применяться при температурах 1300-2500°C и выше, при которых другие сплавы работать уже не могут.

Однако эти **металлы имеют ряд существенных недостатков**, которые сдерживают более широкое применение их в технике.

К таким недостаткам следует отнести:

1. Их высокую **склонность к хладноломкости**. Особенно ярко она выражена у металлов VIA группы – Cr, Mo, W. У этих металлов технической чистоты температура перехода из хрупкого состояния в пластичное (t_{xp}) находится выше комнатной (Cr, W) или близка к комнатной (Mo). Это создает трудности при их производстве и применении.

2. Другой существенный недостаток ТМ заключающейся в их высокой склонности к окислению и к взаимодействию с другими газами воздуха при нагреве, т.е. **низкая жаростойкость**. Это делает их нетехнологичными, требует применения защитных сред в виде инертных газов (Ar, He) или вакуума при производстве полуфабрикатов и изделий.

Большим недостатком **ТМ** является **низкая плотность** (кроме V и Cr)

Часть 1. §1. Электронная структура и природа высокой прочности межатомной связи тугоплавких металлов

Характерные *физические, химические и механические свойства*, которые отличают тугоплавкие металлы (ТМ) от других элементов Периодической системы, определяются:

- *электронной структурой их атомов;*
- *природой межатомной связи;*
- *типом кристаллической решетки.*

Каждому элементу периодической таблицы приписывают определенный *атомный номер*, соответствующий положительному *заряду ядра Z* (Cr^{24} , Mo^{42} , W^{74}). Этот *заряд несут Z протонов (+)*, ядра содержат также нейтральные частицы – *нейтроны*.

Атом можно представить в виде положительно заряженного ядра, окруженного облаком отрицательно заряженных Z электронов (-).

Закон квантовой механики ограничивает число электронов в данном состоянии изолированного атома. Он не позволяет всем электронам занять энергетические состояния с минимальной энергией около ядра атома.

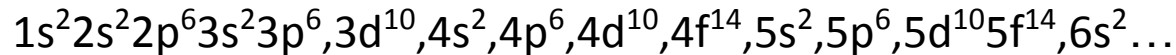
Распределение электронов по орбиталям подчиняется *принципу Паули*.

Согласно принципу Паули **в атоме не могут быть более двух электронов в одинаковых энергетических состояниях с четырьмя одинаковыми квантовыми числами**. На каждой орбите может находиться не более **двух электронов**, различающихся **спинами (спаренные электроны)**.

Поэтому в изолированном атоме **Z электронов распределяются по разрешенным орбитам** таким образом, чтобы **общая энергия атома была минимальной**.

Максимальное количество электронов в подболочках s , p , d , f равно соответственно 2, 6, 10 и 14.

Так, что емкость каждого энергетического уровня составляет:



ПМ I большого периода

ПМ II большого периода

ПМ III большого периода

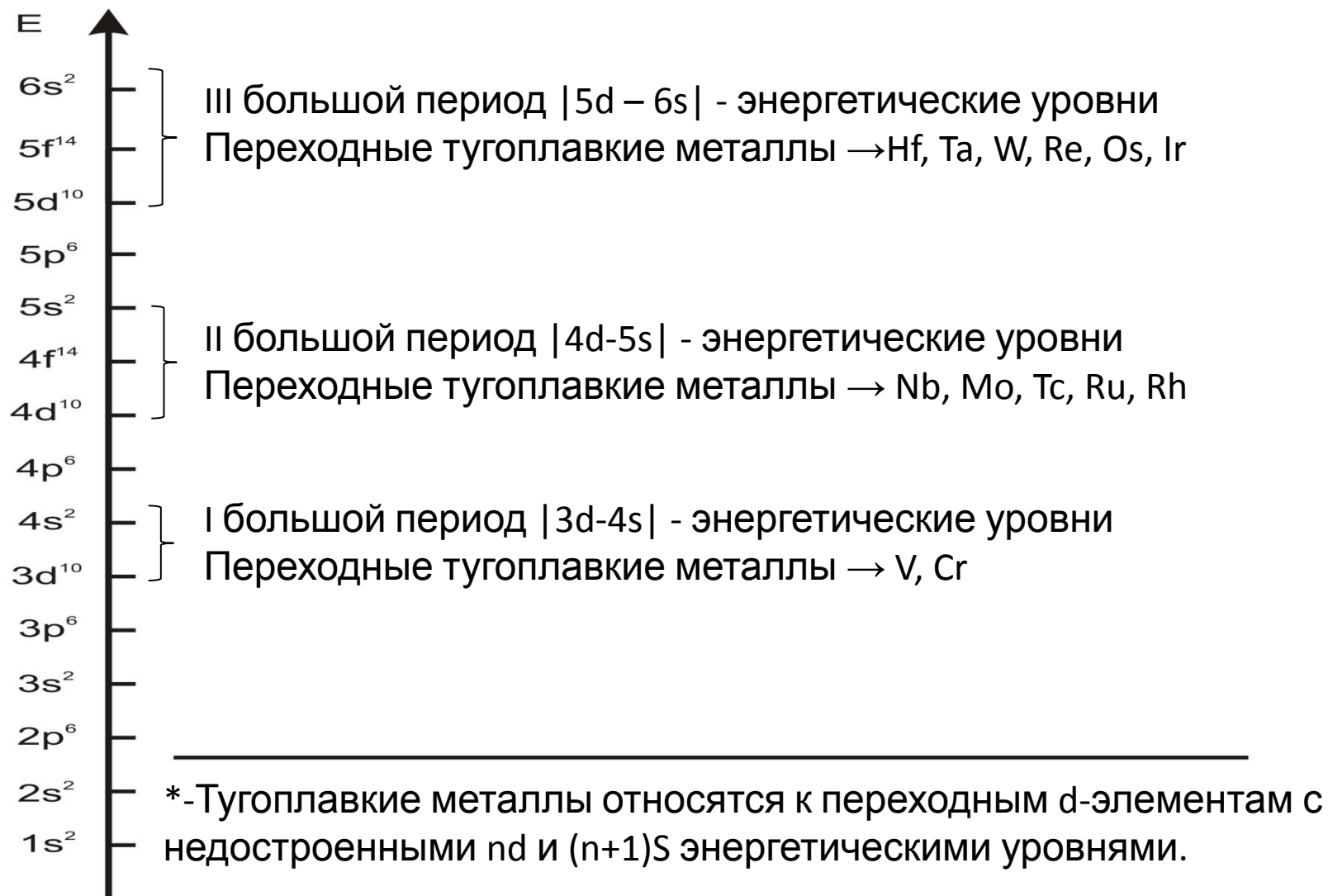
Тугоплавкие металлы относятся к переходным d -элементам с недостроенными nd и $(n+1)s$ энергетическими уровнями, где n - натуральное целое число. У них начинает заполняться электронами более «высокий» $(n+1)s$ -уровень, когда еще полностью не заполнен электронами более «низкий» nd – энергетический уровень:

V , Cr находятся в I большом периоде с недостроенными $3d-4s$ уровнями;

Zr , Nb , Mo находятся во II большом периоде с недостроенными $4d-5s$ уровнями;

Ta , W , Re находятся в III большом периоде с недостроенными $5d-6s$ уровнями.

Схематичное изображение энергетического спектра изолированного атома*



(продолжение 3)

В изолированных свободных атомах ТМ электронные орбитали имеют дискретные значения энергии E . При сближении атомов энергии орбиталей не остаются дискретными, а размываются в энергетические области, которые **называются энергетическими зонами.**

В кристаллах энергетические nd и $(n+1)s$ – уровни перекрываются – происходит гибридизация орбит, как показано на **рис.1** для хрома – переходного металла I большого периода. Энергия электронов $4s^1$ уровня у этого металла выше, чем $3d^5$ -уровня. Поэтому сначала заполняется $4s^1$ уровень, но только одним, а не двумя электронами.

При образовании связей в кристаллах происходит размытие в полосу уровней не только валентных электронов, но и внутренних, незаполненных полностью

ЭН

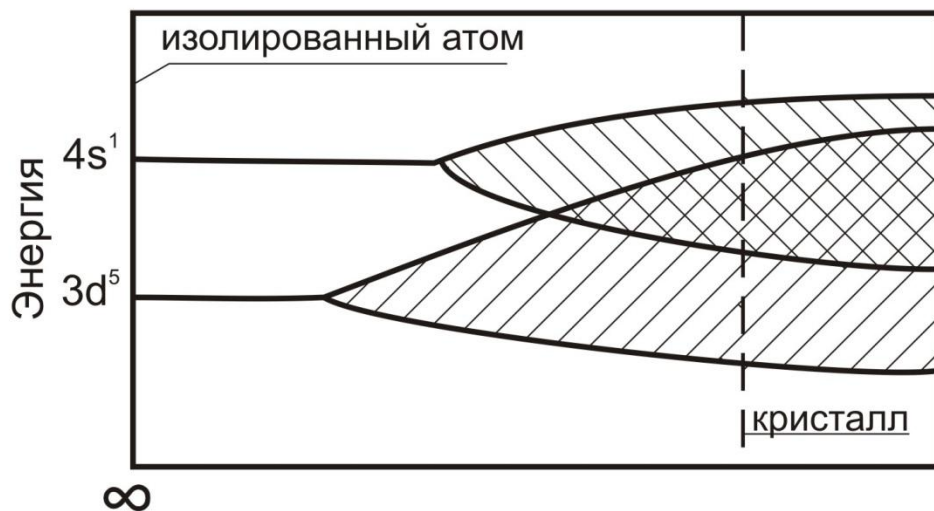


Рис.1 Схема размытия электронных $3d$ и $4s$ энергетических уровней при образовании кристаллов хрома

Поэтому в образовании связей в кристаллах ПМ участвуют электроны $(d+s)$ - энергетических уровней.

Наличие на внешних nd и $(n+1)s$ оболочках большого количества электронов с близкими энергиями и их участие в связи определяет высокую прочность межатомной связи в кристаллах тугоплавких

Высокие силы связи между атомами в кристаллах ТМ легко **обнаруживаются по экстремальным значениям физических свойств**, которые определяют прочность межатомной связи.

Из элементов трех больших периодов именно ТМ имеют наиболее высокие $T_{пл}$, E , $Q_{суб}$, $S_{пл}$ и минимальные значения коэффициентов сжимаемости (α) и ТКЛР. Это следует из рассмотрения **рис.2**. Причем максимальные значения $T_{пл}$ и минимальный коэффициент сжимаемости имеют металлы VIA группы – Cr, Mo, W.

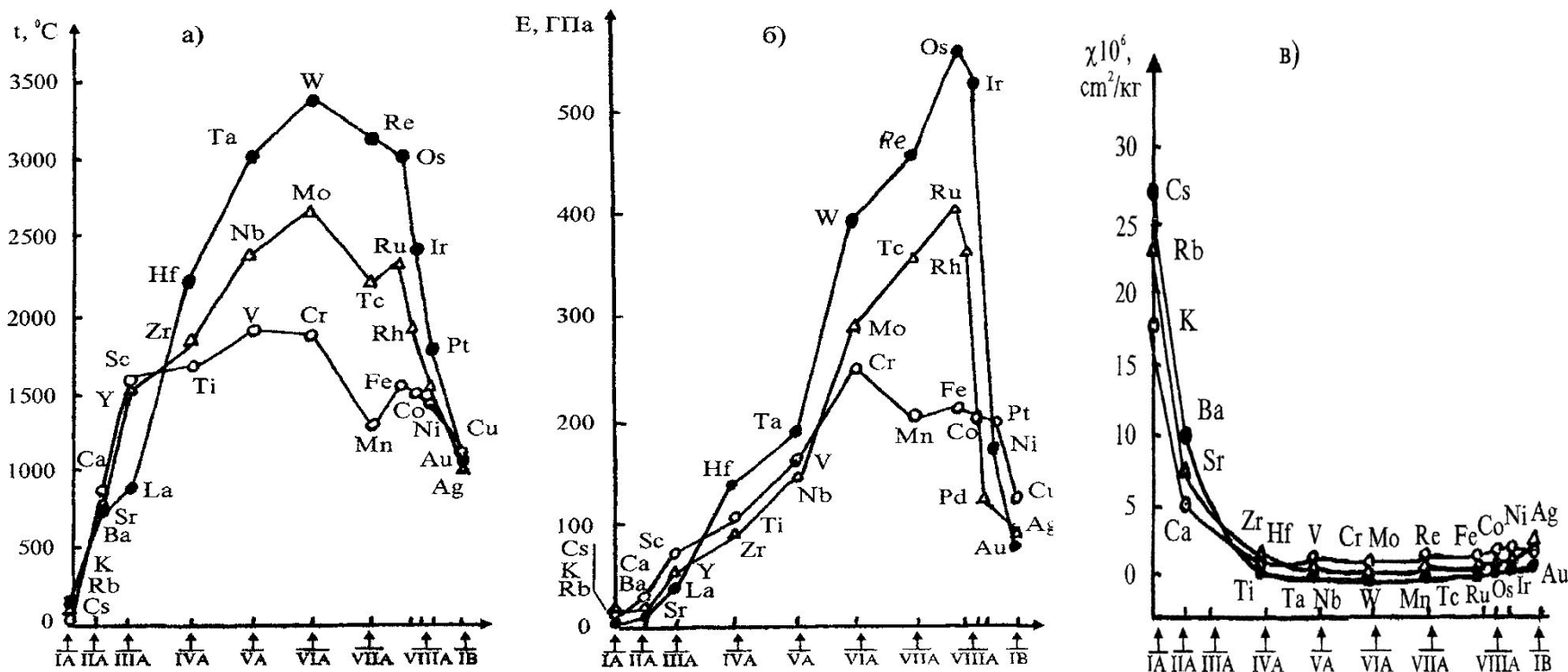



Рис.2 Изменение температуры плавления (а), модуля упругости (б) и коэффициента сжимаемости (в) металлов трех больших периодов в зависимости от номера группы

Переходные ТМ имеют неспаренные d-электроны с параллельными спинами (спин – это 4-е магнитное квантовое число, имеет только два значения $+1/2$ и $-1/2$, определяет магнитный момент вращение электрона вокруг своей оси).

Обозначения:  - скомпенсированный спин

или  - некомпенсированный спин

Наличие у ТМ d-электронов с некомпенсированными спинами приводит к определенной направленности межатомной связи, которую рассматривают как ковалентную составляющую.

Поэтому у **ТМ наряду с сильно выраженной металлической связью проявляется также ковалентная связь**, которая обеспечивает сильное взаимодействие между атомами в кристалле. Отсюда высокая прочность и модуль упругости, но ковалентная составляющая приводит к понижению пластичности (δ , ψ), вязкости (КС), способствующей хрупкому разрушению.

Порядок заполнения внешних энергетических уровней такой (правило Хунда), что ковалентная составляющая межатомной связи является максимальной у ПМ VIA группы у металлов трех больших периодов, где число d-электронов с неспаренными спинами максимально: 5 – у Cr и 4 – у Mo и W.

Существование определенной доли ковалентной связи у тугоплавких металлов и усиление ее при переходе от элементов VA к элементам VIA группы **объясняет многие закономерности изменения физических, химических и механических свойств ТМ**, которые рассматриваются в этом курсе.

§ 2. Кристаллическая структура

Тугоплавкие металлы VA и VIA групп имеют близкое строение внешних $nd+(n+1)s$ электронных орбиталей, и поэтому ***они имеют не только одинаковые кристаллические решетки, но и близкие параметры.***

Все они изоморфны и имеют ОЦК решетки.

Структура ОЦК (A2) является менее плотноупакованной, чем кубическая ГЦК (A1). В ОЦК решетке нет плотноупакованных плоскостей, аналогичных плоскостям октаэдра $\{111\}$ в решетке ГЦК. Наиболее плотноупакованными являются 12 плоскостей ромбического додекаэдра $\{110\}$. В таких плоскостях имеются два плотноупакованных направления $\{111\}$, вдоль которых жесткие шары (атомы) будут соприкасаться.

Дефекты кристаллической решетки ОЦК металлов (точечные, линейные) имеют свои специфические особенности, которые в большой степени определяют поведение ТМ в процессе пластической деформации и ***сказываются на их свойствах.***

(продолжение 1)

В структуре ОЦК решетки имеется два типа междоузлий: октаэдрические и тетраэдрические поры (пустоты):

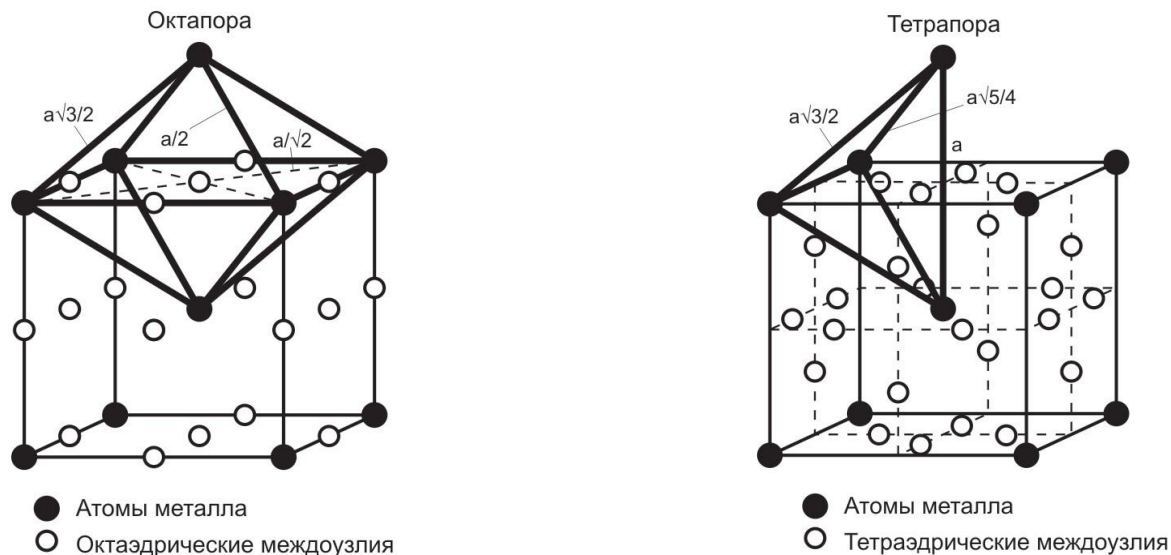


Рис. 3 Кубическая ОЦК решетка

a – октаэдрические пустоты; *b* – тетраэдрические пустоты..

а) Более мелкие октаэдрические пустоты образуют шесть атомов ($4+2$): 4 – в вершинах куба; 2 – в центре соседних ячеек.

В ОЦК решетке на 1 атом приходится 3 октапоры: $R_{\text{окт}} = 0,154R_{\text{ат}}$; 3 поры/ат.

б) Более крупные тетраэдрические пустоты расположены на гранях ячейки (по 4 поры на каждой грани). Они окружены 4-мя атомами: 2- в вершинах куба и 2- в центре объема соседних ячеек $R_{\text{тетр}} = 0,291R_{\text{ат}}$; 6 поры/ат.

(продолжение 2)

Необходимо отметить следующие особенности металлов с ОЦК решеткой.

1. **Тетраэдрические и октаэдрические поры в ОЦК решетке**

неравноосны, они не имеют шаровой симметрии.

2. Несмотря на меньшую компактность ОЦК решетки, т.е. больший суммарный объем пустот по сравнению с плотноупакованной ГЦК решеткой, размер отдельных пор в ней меньше:

октаэдрическая пора в ГЦК решетке ($R_{окт} = 0,412 a_{ат}$) значительно больше по размерам наиболее крупной тетраэдрической поры ($R_{тетра} = 0,291 a_{ат}$) в ОЦК решетке.

Это является главной причиной малой предельной растворимости примесей внедрения в металлах с ОЦК решеткой.

3. Другой принципиальный вопрос – в каких порах располагаются элементы внедрения (H, N, O, C, B) в структуре ТМ, в более крупных тетрапорах ($0,291R_{ат}$) или в более мелких октапорах ($0,154R_{ат}$)? Несмотря на кажущуюся очевидность однозначного ответа на этот вопрос нет.

Дело в том, что **внедренные атомы с радиусом, превышающим размеры этих пор, вызывают неодинаковые искажения кристаллической решетки:**
- в более крупных тетрапорах атомы примеси вызывают смещение всех четырех атомов в направлении плотнейшей упаковки $\langle 111 \rangle$, что, естественно, вызывает сильные внутренние напряжения;

- в более мелких октапорах атомы примеси приводят к сдвигу в направлении ребра куба $\langle 010 \rangle$, где атомы уложены не так плотно и внутренние напряжения могут легко релаксироваться путем расширения решетки только в этом

(продолжение 3)

4. **Атомы внедрения**, расположенные в окта- и тетрапорах в ОЦК решетке ТМ, **вызывают несимметричные искажения кристаллической решетки**, т.е. возникающие вокруг этих атомов **поля упругих напряжений не имеют шаровой симметрии**.

Несимметричные искажения кристаллической решетки приводит к тому, что **атомы примесей внедрения активно взаимодействуют с дислокациями всех видов в тугоплавких ОЦК металлах (включая и винтовые), образуя атмосферы на дислокациях (типа атмосфер Коттрелла)**. В плотноупакованных решетках ГЦК и ГП примеси внедрения почти не взаимодействуют с винтовыми дислокациями и не блокируют их.

В результате в ОЦК металлах возможна эффективная блокировка всех дислокаций примесями внедрения.

Отсюда резкое влияние примесей внедрения на механические свойства, которое проявляется:

- в резком упрочнении металла (повышаются: $HВ$, σ_B , $\sigma_{0,2}$);
- сильной температурной зависимости предела текучести от температуры ($\sigma_{0,2}(t)$), вплоть до $t \leq 0.2T_{пл}$, К.
- в снижении характеристик пластичности (δ , ψ) и вязкости (КС);
- в повышении склонности к хрупкому разрушению, в повышению температуры $T_{хр}$.

Системы скольжения в ОЦК металлах

В ОЦК металлах систем скольжения значительно больше, чем в плотноупакованных решетках: их 48; у металлов с ГЦК решеткой – 12 систем скольжения. Дислокации скользят по плоскостям: $\{101\}$, $\{112\}$ и возможно $\{123\}$:

$\{101\}\langle 11\bar{1}\rangle$ - 12 систем скольжения (6 пл x 2 напр)

$\{112\}\langle 11\bar{1}\rangle$ - 12 систем скольжения (12 пл x 1 напр)

$\{123\}\langle 11\bar{1}\rangle$ - 24 системы скольжения (24 пл x 1 напр)

Полные дислокации в решетке ОЦК имеют вектора Бюргенса – $\bar{v}_1 = a/2 \langle 111 \rangle$, $\bar{v}_2 = a \langle 101 \rangle$, $\bar{v}_3 = a \langle 110 \rangle$ (рис. 2). Минимальную энергию имеют дислокации с вектором Бюргенса $v_1 = a/2 \langle 111 \rangle$. Они наиболее устойчивы, и поэтому встречаются в плоскостях скольжения чаще других.

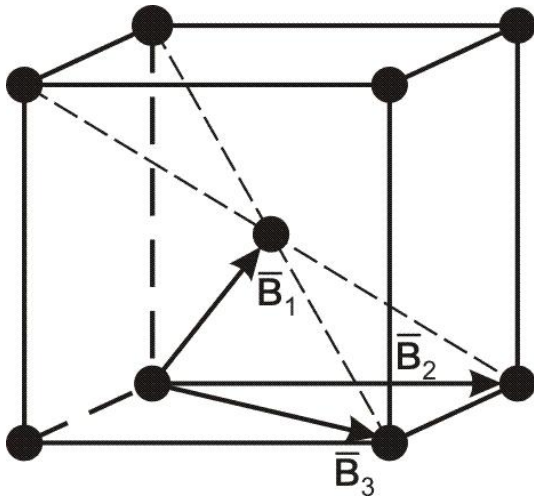


Рис. 4 Вектора Бюргенса единичных дислокаций в ОЦК решетке

Энергия дефекта упаковки $\gamma_{уп}$ у ТМ с ОЦК решеткой очень велика. **У металлов VIA группы** она превышает 300 МДЖ/м² (против 70 МДЖ/м² у меди). В ТМ с ОЦК решеткой **легко осуществляется поперечное скольжение винтовых дислокаций**. Этому способствует большое число систем скольжения, а также малая склонность к расщеплению дислокации из-за высокой энергии дефекта упаковки.

Поэтому при пластической деформации **у ТМ легко формируется дислокационная ячеистая или подизонированная**

В тугоплавких металлах с ОЦК решеткой скользящие **дислокации при встрече могут вступать в различные реакции, результатом которых является торможение дислокаций и, как следствие, деформационное упрочнение.**

Наиболее важной дислокационной реакцией является взаимодействие двух полных дислокаций с векторами $a/2\langle 111 \rangle$, скользящих в двух пересекающихся плоскостях (110). В результате такого взаимодействия возникает неподвижная дислокация $a[100]$ (рис 5):

$$a/2[111]_{(110)} + a/2[1\bar{1}\bar{1}]_{(\bar{1}\bar{1}0)} = a[100]_{(010)}$$

Поэтому **неподвижная дислокация $a[\bar{1}00]$ является эффективным препятствием для движения других дислокаций.** С практической точки зрения важно, что такое **взаимодействие дислокаций может привести к образованию трещины.**

По модели, предложенной Коттреллом (рис. 6), многократное повторение данного взаимодействия между дислокациями приводит к слиянию дислокаций $a[\bar{1}00]$ в плоскости (010). **В результате дислокации $a[\bar{1}00]$ оказываются настолько сильно прижатыми друг к другу, что их экстраплоскости сливаются, и под ними образуется трещина.** Рассмотренный механизм не требует наличия барьеров в виде частиц избыточных фаз, границ зерен и субзерен и т.п.

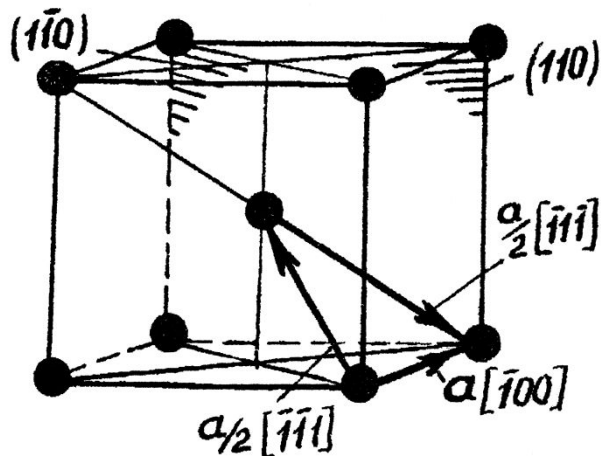


Рис. 5 Вектора Бюргера дислокационной реакции

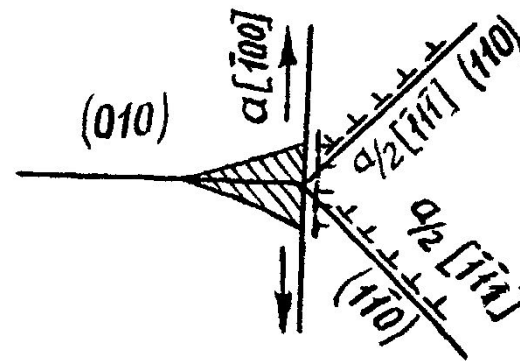


Рис. 6 Схема зарождения трещины при взаимодействии дислокаций $a/2\langle 111 \rangle$ (Коттрелл)