

**ДЛЯ ВУЗОВ**

---

*О. Е. Осинцев, И. А. Грушин*

**МЕТАЛЛОВЕДЧЕСКИЕ ОСНОВЫ  
И СВОЙСТВА СПЛАВОВ  
НА ОСНОВЕ ТУГОПЛАВКИХ  
МЕТАЛЛОВ И ЦИРКОНИЯ**

*Рекомендовано Межрегиональным учебно-методическим советом профессионального образования в качестве учебника для студентов высших учебных заведений, обучающихся по укрупненной группе специальностей и направлений подготовки 22.00.00 «Технологии материалов»*

---

МОСКВА  
«ИННОВАЦИОННОЕ МАШИНОСТРОЕНИЕ»  
2020

УДК 669.0173:541.123

ББК 34.2

О-73

РЕЦЕНЗЕНТЫ: зав. кафедрой «Металловедение цветных металлов» НИТУ Московского государственного института стали и сплавов (технологического университета) А.Н. Солонин, канд техн.наук; зав. кафедрой «Материаловедение» Московского политехнического университета А.Д. Шляпин, д-р техн. наук, профессор, заслуженный работник высшей школы РФ.

**Осинцев О.Е., Грушин И.А.**

**О-73** **Металловедческие основы и свойства сплавов на основе тугоплавких металлов и циркония: учебник для вузов. — М.: Инновационное машиностроение, 2020. — 216 с., ил.**

ISBN 978-5-907104-38-9

Изложены теоретические основы металловедения и термической обработки тугоплавких металлов, циркония и сплавов на их основе. Систематизированы и обобщены физико-химические основы взаимодействия тугоплавких металлов и циркония с элементами различных групп Периодической системы, особое внимание уделено взаимодействию их с элементами IVA—VIIIА групп и элементами внедрения. Рассмотрены современные представления о природе высокой прочности межатомной связи тугоплавких металлов с позиции электронного строения. Даны сведения о кристаллической структуре, физических, механических свойствах и коррозионной стойкости этих материалов. Изложены физико-химические принципы разработки жаропрочных сплавов на основе тугоплавких металлов. Подчеркивается, что в связи с условиями работы, принципы легирования сплавов на основе циркония не могут соответствовать принципам легирования тугоплавких металлов, которые используются при разработке жаропрочных сплавов. Отмечаются достоинства циркониевых сплавов при использовании их в ядерной энергетике.

Для студентов вузов, обучающихся по укрупненной группе специальностей и направлений подготовки 22.00.00 «Технологии материалов». Может быть полезна аспирантам, технологам, металлургам, занимающихся обработкой и применением тугоплавких металлов и сплавов на их основе.

УДК 669.0173:541.123

ББК 34.2

ISBN 978-5-907104-38-9

© ООО «Издательство «Инновационное машиностроение», 2020

Перепечатка, все виды копирования и воспроизведения материалов, опубликованных в данной книге, допускаются только с разрешения издательства и со ссылкой на источник информации.

# Содержание

Введение.....	5
<b>Глава 1. Физико-химические закономерности взаимодействия тугоплавких металлов .....</b>	<b>11</b>
1.1. Электронная структура и природа высокой прочности межатомной связи .....	11
1.2. Кристаллическая структура .....	22
1.3. Общие закономерности взаимодействия тугоплавких металлов с элементами различных групп периодической системы .....	27
1.3.1. Взаимодействие тугоплавких металлов с элементами IVA—VIIA групп Периодической системы .....	28
1.3.2. Взаимодействие тугоплавких металлов с элементами внедрения. Фазы внедрения .....	42
<b>Глава 2. Физические свойства .....</b>	<b>56</b>
2.1. Температура плавления .....	56
2.2. Плотность .....	59
2.3. Электрические свойства .....	60
2.4. Сверхпроводимость .....	61
2.5. Свойства, необходимые для ядерной энергетики .....	63
2.6. Свойства, определяющие прочность связи .....	63
<b>Глава 3. Химические свойства .....</b>	<b>65</b>
3.1. Химическая стойкость в растворах реагентов .....	65
3.2. Стойкость тугоплавких металлов в газах .....	67
3.2.1. Окисление .....	67
3.2.2. Взаимодействие с азотом .....	70
3.2.3. Взаимодействие с водородом.....	71
3.2.4. Совместимость тугоплавких металлов с другими материалами в процессе эксплуатации.....	72
3.3. Способы защиты тугоплавких металлов от окисления .....	73
<b>Глава 4. Механические свойства .....</b>	<b>79</b>
4.1. Хладноломкость тугоплавких металлов .....	79
4.1.1. Методы оценки хладноломкости .....	79
4.2. Факторы, влияющие на низкотемпературную хрупкость .....	80
4.2.1. Влияние внешних факторов .....	80
4.2.2. Физические аспекты хладноломкости .....	82

4.2.3. Влияние примесей внедрения .....	85
4.2.4. Влияние структуры .....	91
4.3. Способы снижения склонности тугоплавких металлов к хладноломкости .....	96
Вопросы для самоконтроля к главам 1—4 .....	102
<b>Глава 5. Принципы легирования тугоплавких металлов в целях создания жаропрочных сплавов .....</b>	<b>104</b>
5.1. Жаропрочность нелегированных металлов .....	104
5.2. Твердорастворное упрочнение .....	107
5.3. Упрочнение за счет образования избыточных фаз .....	110
5.3.1. Упрочнение элементами, которые образуют фазы внедрения .....	111
5.4. Тройные диаграммы состояния как основа создания сплавов с использованием тугоплавких металлов, упрочненных фазами внедрения .....	116
<b>Глава 6. Сплавы тугоплавких металлов .....</b>	<b>122</b>
6.1. Ниобий и его сплавы .....	122
6.1.1. Ниобий как основа сплавов .....	122
6.1.2. Сплавы ниобия .....	124
6.2. Тантал и его сплавы .....	131
6.2.1. Тантал как основа сплавов .....	131
6.2.2. Сплавы тантала .....	132
6.3. Молибден и его сплавы .....	137
6.3.1. Молибден как основа сплавов .....	137
6.3.2. Сплавы молибдена .....	138
6.4. Вольфрам и его сплавы .....	145
6.4.1. Вольфрам как основа сплавов .....	145
6.4.2. Сплавы вольфрама .....	145
Вопросы для самоконтроля к главам 5 и 6 .....	153
<b>Глава 7. Цирконий и сплавы на его основе .....</b>	<b>155</b>
7.1. Электронная и кристаллическая структура циркония .....	157
7.2. Физические свойства .....	164
7.3. Механические свойства .....	166
7.4. Коррозионная стойкость .....	169
7.5. Взаимодействие циркония с элементами Периодической системы .....	175
7.6. Тепловыделяющие элементы энергетических реакторов на тепловых нейтронах с водяным теплоносителем .....	178
7.7. Принципы легирования циркониевых сплавов .....	179
7.8. Циркониевые сплавы .....	181
7.8.1. Сплавы системы цирконий—олово (циркалой) .....	187
7.8.2. Сплавы системы цирконий — ниобий .....	192
7.8.3 Сплавы системы Zr — Al на основе интерметаллида Zr <sub>3</sub> Al .....	203
7.8.4. Сплавы циркония с железом, хромом и медью .....	207
Вопросы для самоконтроля к главе 7 .....	212
<b>Список литературы .....</b>	<b>214</b>

# Введение

Данный учебник написан в соответствии с учебной программой курса «Материаловедение и технология современных и перспективных материалов» раздел «Металловедение тугоплавких металлов», который профессор О.Е. Осинцев и доцент А.И. Грушин читают в Московском авиационном институте.

Металловедение тугоплавких металлов — это относительно новый раздел науки о металлах. Тугоплавкими называют металлы, температура плавления которых равна или выше температуры плавления хрома (1863 °С). Таких металлов в Периодической системе тринадцать. Они относятся к переходным металлам трех больших периодов Периодической системы и находятся в IVA–VIII групп (рис. В1).

Хотя большинство из этих металлов известно науке давно (только три из них — гафний, рений и технеций — открыты в XX в.), широкое использование тугоплавких металлов в качестве основы конструкционных материалов началось относительно недавно, в послевоенные годы, особенно в 50—60-е годы.

Развитие новых отраслей техники, таких как сверхзвуковая авиация, ракетная техника, ядерная энергетика, электронная промышленность, потребовало создание материалов, которые обладают высокой прочностью при температурах выше 1100 °С и даже 2000 °С. Жаропрочные стали и сплавы на основе цветных металлов, включая жаропрочные сплавы на никелевой и кобальтовой основе, при таких температурах работать уже не могут.

Об этом свидетельствует гистограмма, на которой представлены предельные рабочие температуры для основных групп жаропрочных материалов на металлической основе (рис. В2).

**Жаропрочные сплавы на основе алюминия** ( $T_{\text{пл}}^{\text{Al}} = 660\text{ °С}$ ) **и магния** ( $T_{\text{пл}}^{\text{Mg}} = 650\text{ °С}$ ) имеют предельные рабочие температуры 350...400 °С. Только использование новых технологических процессов и технологий позволило создать материалы на алюминии-

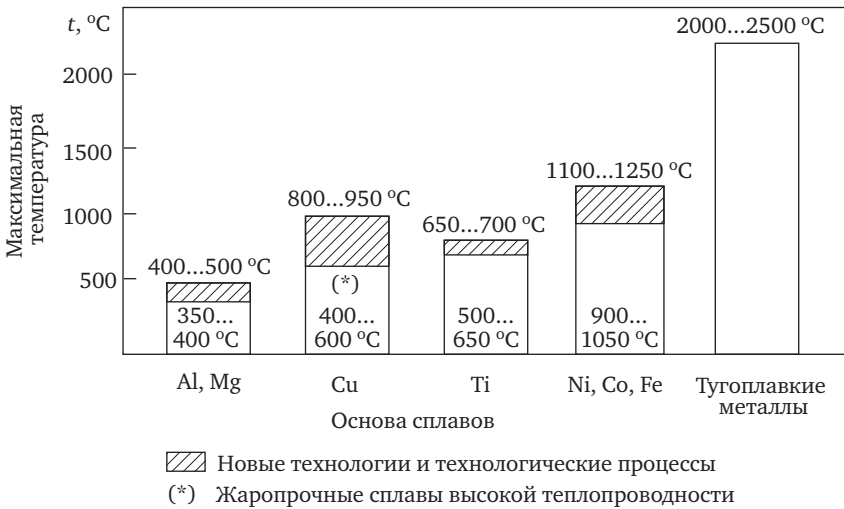
1												2													
H												He													
3		4														9									
Li		Be														F									
11		12												17											
Na		Mg		Переходные металлы								Cl													
				III A		IV A		V A		VI A		VII A		VIII A		IX B		X B		XI B		XII B			
11		12		21		22		23		24		25		26		27		28		29		30		36	
K		Ca		Sc		Ti		V		Cr		Mn		Fe		Co		Ni		Cu		Zn		Kr	
37		38		39		40		41		42		43		44		45		46		47		48		54	
Rb		Sr		Y		Zr		Nb		Mo		Tc		Ru		Rh		Pd		Ag		Cd		Xe	
55		56		57-71		72		73		74		75		76		77		78		79		80		84	
Cs		Ba		La-Lu		Hf		Ta		W		Re		Os		Ir		Pt		Au		Hg		Rn	
87		88		89-		90-103												85							
Fr		Ra		Ac-Lr		Actinides												At							
																		84							
																		Po							
																		Bi							
																		Pb							
																		Te							
																		In							
																		Sn							
																		Sb							
																		Te							
																		J							
																		Br							
																		Se							
																		As							
																		Ge							
																		Ga							
																		Zn							
																		Cu							
																		Ni							
																		Co							
																		Fe							
																		Mn							
																		Cr							
																		V							
																		Ti							
																		Zr							
																		Nb							
																		Mo							
																		Ru							
																		Rh							
																		Pd							
																		Ag							
																		Cd							
																		In							
																		Sn							
																		Sb							
																		Te							
																		Xe							
																		Kr							
																		Ar							
																		Ne							
																		He							

Химический символ → **Mo** ← Атомный номер  
 42

I Большой период  
 II  
 III

Лантаниды  
 Actinides

**Рис. В1.** Периодическая система элементов (темным цветом выделены тугоплавкие металлы)



**Рис. В2.** Максимальные рабочие температуры жаропрочных сплавов на различной основе

вой и магниевой основе, которые могут работать при температурах 450...500 °С. Это, прежде всего:

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

**Жаропрочные титановые сплавы** ( $T_{\text{пл}}^{\text{Ti}} = 1663 \text{ °C}$ ) с учетом последних достижений науки и техники могут работать до температур 650...700 °С. Перспективным является также метод гранульной металлургии и получение сплавов на основе интерметаллидов (типа  $\alpha_2(\text{Ti}_3\text{Al})$ ).

Несколько особняком в группе жаропрочных материалов находятся **медные сплавы**. Стандартные широко распространенные медные сплавы (латуни и бронзы, обладающие низкой теплопроводностью) из-за относительно невысокой температуры плавления

основы\* по жаропрочности не могут конкурировать с более дешевыми и прочными сталями. Однако развитие новых областей техники, прежде всего ракетостроения, потребовало создания жаропрочных медных сплавов, обладающих высокой электро- и теплопроводностью. Благодаря высокой теплопроводности в условиях хорошего отвода тепла такие медные сплавы могут работать при температурах до 700...800 °С, которые не выдерживают многие жаропрочные сплавы на основе железа и титана. Очень перспективным являются также внутреннеокисленные медные сплавы, упрочненные дисперсными частицами нанометрических размеров. Такие материалы имеют термическую стабильность до 900...950 °С.

**Жаропрочные сплавы на основе железа** ( $T_{\text{пл}}^{\text{Fe}} = 1535$  °С), **никеля** ( $T_{\text{пл}}^{\text{Ni}} = 1455$  °С) и **кобальта** ( $T_{\text{пл}}^{\text{Co}} = 1498$  °С), в том числе и «суперсплавы» на никелевой основе, могут длительно работать только до температур 950...1050 °С. Современная технология создания суперсплавов включает:

- получение быстрозакристаллизованных сплавов методом гранульной металлургии;
- монокристалльное литье, направленная кристаллизация с созданием эвтектических композиций со стержневидными жаропрочными фазами-упрочнителями;
- создание КМ, упрочненных тугоплавкими и жаропрочными волокнами;
- дисперсноупрочненные КМ и т.д., позволяющие поднять потолок рабочих температур на 150...200 °С до 1100...1150 °С.

Анализ этих данных показывает, что у тугоплавких металлов как основы жаропрочных сплавов, которые могут длительно работать при температурах выше 1100 °С, среди других металлических материалов конкурентов нет.

Наибольший интерес представляют тугоплавкие металлы VA и VIA групп Периодической системы (см. рис. В1). Металлы платиновой группы — осмий, рутений, родий и иридий — обладают рядом уникальных свойств: их отличает высокая коррозионная стойкость, осмий и иридий имеют самые высокие значения модулей упругости. Кроме того, осмий входит в четверку самых тугоплавких металлов, имеющих температуру плавления выше 3000 °С, он же является самым тяжелым элементом с плотностью 22,5 г/см<sup>3</sup>.

\* Медь имеет температуру плавления 1084 °С.



Эти металлы исключены из рассмотрения главным образом потому, что их практическое использование резко ограничено из-за малой распространенности (табл. В1), их общее годовое производство в зарубежных странах не превышает нескольких тонн.

Таблица В1. Распространенность в земной коре и температуры плавления некоторых металлов

Металл	Содержание в земной коре, %	Температура плавления, °С	Металл	Содержание в земной коре, %	Температура плавления, °С
Алюминий	8,8	660	Молибден	$1,5 \times 10^{-3}$	2623
Железо	5,1	1538	Гафний	$3,2 \times 10^{-4}$	2231
Титан	0,6	1670	Вольфрам	$7 \times 10^{-3}$	3422
Хром	0,03	1863	Тантал	$2 \times 10^{-4}$	3020
Ванадий	0,015	1910	Осмий	$5 \times 10^{-6}$	3033
Медь	0,01	1084	Рутений	$5 \times 10^{-7}$	2334
Никель	0,008	1455	Иридий	$1 \times 10^{-7}$	2447
Кобальт	0,003	1495	Родий	$1 \times 10^{-7}$	1963
Ниобий	0,001	2469	Рений	$1 \times 10^{-7}$	3186
			Технеций	—	2204

Элемент VIIA группы N43 — технеций (Tc) — в земной коре практически не содержится. Ячейка, принадлежащая этому металлу в Периодической таблице, долгое время оставалась пустой. Малые его количества получены искусственным путем — путем ядерных реакций. Свойства технеция изучены слабо.

Одним из редких элементов в земной коре является другой металл VIIA группы — рений. Этот дорогостоящий тугоплавкий металл (по температуре плавления уступает только вольфраму) имеет ряд необычных свойств, которые позволяют использовать его в качестве легирующего элемента при создании высокотехнологичных жаропрочных сплавов на основе металлов VIA группы — хрома, молибдена и вольфрама. Кроме того, рений и его сплавы используются в малогабаритных изделиях (термопары, нагревательные элементы, эмиссионные катоды и т.д.).

Металл IVA группы — гафний — относится также к редким металлам, хотя содержание его в земной коре оценивается близким к содержанию молибдена. Этот металл используется в качестве легирующего элемента при создании жаропрочных сплавов, главным образом, на основе вольфрама и тантала.