

М130599

НА ДОМ
НЕ ВЫДАЕТСЯ

Министерство высшего и среднего специального образования СССР

Московское
ордена Ленина и ордена Трудового Красного Знамени
высшее техническое училище им. Н. Э. Баумана

Асп. ЛАЗАРЕВА И. Ю.

**ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ЛЕГИРОВАНИЯ
НА ЖАРОСТОЙКОСТЬ ВОЛЬФРАМА**

(05.320 — Металловедение и термическая обработка
металлов)

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Работа выполнена в Институте металлургии им. А. А. Байкова АН СССР, Московском ордена Ленина и ордена Трудового Красного Знамени высшем техническом училище им. Баумана.

Научные руководители: заслуженный деятель науки и техники, доктор технических наук, профессор Прокошкин Д. А. и доктор технических наук Васильева Е. В.

Официальные оппоненты:

доктор технических наук, профессор Дубинин Г. Н.
кандидат технических наук Копецкий Ч. В.

Ведущее предприятие: ~~Исследовательский институт~~ им. Баумана.

Автореферат р:

Защита состоится
дании Совета фа
производства» МВ
ская, 5.

С диссертации
им. Н. Э. Бауман

M130599

А.

НТБ МГТУ им. Н.Э. Баумана



1130599

Пазарова И. Ю. Исследования

В связи с интенсивным развитием техники в последние годы все большее значение приобретают тугоплавкие металлы, на основе которых создаются высокожаропрочные и специальные сплавы. Особое место среди тугоплавких металлов занимает вольфрам.

Высокая температура плавления и прочность в сочетании с низким давлением паров и малым тепловым расширением определяют перспективность вольфрама, как основы для материалов деталей, работающих при высоких температурах.

Одним из основных препятствий при внедрении вольфрама, как и прочих тугоплавких металлов, в новую технику является низкое сопротивление окислению при повышенных температурах.

В связи с этим большой интерес представляет изыскание возможности повышения жаростойкости вольфрама легированием, тем более, что оно при сохранении высокотемпературной прочности в ряде случаев является эффективным и для улучшения технологических характеристик вольфрама.

Повышение стойкости вольфрама против окисления путем легирования представляет значительную трудность, главным образом, вследствие летучести W_2O_6 при температурах выше 1100°C . Какого-либо общего подхода к решению этой проблемы в настоящее время не существует. Для обеспечения прогресса в области создания жаростойких сплавов на основе вольфрама, необходимы исследования кинетики и механизма процессов высокотемпературной газовой коррозии,

а также закономерностей влияния различных элементов на эти процессы.

Изучение окисления металлов и сплавов должно включать как основу построение структурной картины процесса. До настоящего времени еще очень мало сведений об окисляемости даже двойных сплавов на основе вольфрама и возможных резервах повышения жаростойкости путем легирования в широком интервале температур и концентраций. Отсутствуют также важные для практики исследования по влиянию сложной газовой атмосферы и вакуума на кинетику и механизм процесса.

Анализ значительного количества литературных данных как отечественных, так и зарубежных, относящихся к тому случаю, когда диффузия при окислении является контролирующим процессом, дает возможность заключить, что до настоящего времени единая теория окисления не создана. Имеющиеся теории как кристаллохимические (теории Данкова, Архарова), так и электрохимические (теории Вагнера-Хауффе, Францевича) не отражают во всей полноте механизма процесса окисления, который представляет собой сложный комплекс кристаллохимических и электрохимических взаимодействий. Защитные свойства образующихся окислов в значительной степени зависят от их фазового состава, то есть от того, образуются ли в окалине однофазные химические соединения (например, вольфраматы), твердые растворы окислов или их смеси. Наряду с этим на защитные свойства окарины могут оказать существенное влияние и другие факторы, например, летучесть окислов (Re_2O_7), создающая поры в пленке; скалывающие напряжения, приводящие к ее отслаиванию или образованию трещин; температуры плавления окислов легируемых компонентов (V_2O_5), их термодинамическая стабиль-

ность и др.

М. В. Из.

И. В. Из.

И. В. Из.

И. В. Из.

И. В. Из.

И. В. Из.

И. В. Из.

И. В. Из.

И. В. Из.

И. В. Из.

И. В. Из.

И. В. Из.

И. В. Из.

И. В. Из.

Из вышесказанного следует целесообразность экспериментального исследования жаростойких сплавов на основе вольфрама с использованием современных методов физико-химического анализа для построения структурной картины про-

цесса и выяснения механизма высокотемпературного окисления.

Задачей настоящей работы явилось систематическое исследование кинетики и механизма окисления бинарных и тройных сплавов на основе вольфрама в широком диапазоне температур, концентраций легирующих элементов и составов кислородно-азотных смесей, а также в низком вакууме, с целью выявления возможных резервов повышения жаростойкости вольфрама путем легирования. В качестве легирующих выбраны элементы IУА, УА и УПА групп периодической системы – титан, ниобий, ванадий, тантал и рений, – поскольку они, во-первых, являются тугоплавкими (ниобий, тантал, рений) и позволяют сохранить высокий уровень прочности сплавов, либо повышают пластические характеристики вольфрама (титан) и, во-вторых, по некоторым данным, оказывают положительное влияние на сопротивление сплавов высокотемпературной газовой коррозии.

Высокотемпературное окисления сплавов на основе вольфрама

Систематическое исследование процесса окисления вольфрама, легированного элементами IУА, УА, УПА групп периодической системы – титаном, ванадием, ниобием, танталом и рением – проведено в атмосфере воздуха в интервале температур 900–1300⁰. Содержание легирующих элементов в двойных сплавах составляло: титан, ниобий, тантал – до 50 вес.%, ванадий – до 20 вес.%, рений – от 10 до 30 вес.%. В тройных системах вольфрам-ниобий-титан и вольфрам-ниобий-тантал суммарное содержание легирующих компонентов изменялось от 10 до 50 вес.%.

Испытания выполнены методом непрерывного взвешивания на литых образцах после гомогенизационного отжига. Исходными материалами для приготовления сплавов служили: металллокерамические вольфрам и ниобий чистотой 99,95% и 99,72% соответственно, иодидный титан (99,85%), электролитический ванадий (99,70%), вакуумплавленные тантал и

рений. Исследования проведены по единой комплексной методике, включающей применение современных методов физико-химического анализа, таких как рентгеноструктурный, электронно-зондовый микрорентгеноспектральный, электронографический, химический, металлографический (световая и электронная микроскопия), метод измерения микротвердости, гидростатическое и пикнометрическое определение плотности и пористости, масс-спектрометрический метод определения состава газовой среды.

На основании анализа кинетики окисления определен характер влияния легирующих элементов на параметры жаростойкости. Установлено, что все легирующие элементы в количестве до 1-3 вес.% повышают сопротивление окислению, причем эффект их воздействия практически одинаков: жаростойкость возрастает ~ в 2 раза. Ниобий снижает скорость окисления вольфрама во всем исследованном интервале концентраций (до 50 вес.%). При легировании танталом и титаном наблюдаются максимумы скорости окисления, причем скорость окисления в системе вольфрам-тантал в области максимума (~ 10 вес.% тантала) приближается к скорости окисления нелегированного вольфрама.

Максимальной жаростойкостью обладают сплавы $W30Nb$ и $W30Ta$, сопротивление окислению которых ~ в 20 раз при 1100° и ~ в 5 раз при 1300° превышает сопротивление окислению нелегированного вольфрама. При легировании вольфрама ванадием в окалине образуется жидкая летучая фаза V_2O_5 . Введение рения приводит к интенсивному улетучиванию окислов рения, образующихся на поверхности сплавов одновременно с WO_3 . Дополнительное легирование сплавов систем вольфрам-ниобий и вольфрам-титан, отличающихся повышенной жаростойкостью, титаном, ниобием и танталом показало, что введение титана в двойные сплавы вольфрам-ниобий не способствует дальнейшему повышению их сопротивляемости окислению, так как приводит к образованию двуслойной окалины с двуокисью титана в наружном слое. Защитные свойства такой окалины ниже, чем пленки вольфраматов ($Nb_2O_5 \cdot 2WO_3$)

на двойных сплавах. При легировании сплавов вольфрам-титан ниобием имеет место некоторое повышение характеристик жаростойкости, связанное с образованием во внутреннем слое окарины сложного вольфрамата ($\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot 2\text{WO}_3$) вместо трехоксида вольфрама. Повышение жаростойкости наблюдается при добавлении в сплавы вольфрам-ниобий тантала в количестве ~ до 1 вес.%. Лучшие композиции в указанном случае в 1,5 раза более жаростойки, чем сплавы W30Nb и W30Ta. Повышение содержания тантала в сплавах вольфрам-ниобий до 10 вес.% приводит к закономерному увеличению скорости окисления, поскольку в структуре окарины этих сплавов присутствует только WO_3 .

Для выяснения закономерности влияния легирующих элементов на процесс окисления вольфрама в аспекте их физико-химического взаимодействия для всех исследованных сплавов построена структурная картина процесса. Установлены химический, фазовый состав окарины, области существования фаз. Изучено распределение легирующих элементов и микротвердость в окисных, подокисных слоях и приповерхностных слоях металла. Определены значения плотности и пористости окарины.

Анализ литературных данных и экспериментальных результатов показал, что кинетика и механизм процесса окисления в условиях эксперимента определяются в основном составом, строением и свойствами окарины. В соответствии с этим все исследованные сплавы сгруппированы по характеру поверхностных окисных соединений, и в каждом случае установлены факторы, обуславливающие специфику процесса окисления.

Повышенная жаростойкость сплавов, окалина которых состоит из трехоксида вольфрама (двойные сплавы вольфрама с титаном, ванадием, ниобием, танталом в количестве до ~ 1-3 вес.%; тройные вольфрам-ниобий, содержащие ~ 1% тантала) обусловлена влиянием собственной проводимости полупроводниковых поверхностных окислов (на базе WO_3) на суммарный процесс электропереноса, то есть на диффу-

змонную подвижность катионов и анионов в этих окислах. Увеличение адгезии окалины с поверхностью металла и повышение ее гравиметрической плотности при растворении ванадия, ниобия, тантала, и, особенно, титана, также оказывает тормозящее действие на скорость диффузии кислородных и металлических ионов.

Снижение жаростойкости сплавов систем вольфрам-тантал и вольфрам-ниобий-тантал, содержащих до 10 вес.% тантала, является результатом отрицательного влияния более электроположительных, по сравнению с вольфрамом, ионов тантала на изменение равновесных условий в системе

$WO_3 - O_2$. В соответствии с теорией Вагнера-Хауффе растворение тантала приводит к появлению избыточных анионных дефектов в решетке трехокси вольфрама, то есть к увеличению ее диффузионной проницаемости.

В двойных и тройных сплавах систем вольфрам-титан, вольфрам-ниобий, вольфрам-тантал, вольфрам-ниобий-титан, вольфрам-ниобий-тантал общим моментом является наличие в окалине двух окислов в виде гетерофазных смесей или расположенных слоями. Механизм формирования окалины в обоих случаях обусловлен селективным характером окисления в связи с повышенным, по сравнению с вольфрамом, сродством легирующих элементов к кислороду и значительным различием их диффузионной подвижности.

Сопротивление сплавов окислению в этом случае определяется стабильностью и количественным соотношением образующихся окислов. Найденные закономерности находятся в хорошем соответствии со схемами Вагнера, Архарова и Конева для гетерогенных окисных слоев.

Высокая жаростойкость сплавов $W30Nb$, $W30Ta$ обусловлена образованием на их поверхности сложных вольфраматов, состав которых в соответствующих системах определен нами как $Nb_2O_5 \cdot 2WO_3$ и $Ta_2O_5 \cdot 3WO_3$. Вольфраматы обладают минимальной пористостью (15 и 18%), повышенной адгезией и прочностью и пониженной дефектностью кристаллической решетки, что, в совокупности, приводит к значитель-

ному снижению диффузионной проницаемости окалины.

В системах вольфрам-рений и вольфрам-ванадий в связи с высоким давлением паров образующихся окислов (Re_2O_7 и V_2O_5) определяющим фактором при окислении является скорость доставки кислорода к реагирующей поверхности. При окислении сплавов вольфрам-ванадий специфика формирования окисных слоев состоит в протекании окислительно-восстановительных реакций между V_2O_5 и WO_3 и металлическим сплавом. Присутствие в окалине V_2O_5 с низкой температурой плавления приводит к снижению сопротивляемости сплавов окислению.

Процессы высокотемпературного окисления сплавов на основе вольфрама осуществляются путем встречной диффузии металлов и кислорода, причем наблюдается преимущественное перемещение легирующих элементов, по сравнению с вольфрамом, к фронту реакции "окисел-газ". Проникновение кислорода вглубь металла приводит к образованию в сплавах зон внутреннего окисления.

Внутреннее окисление в сплавах вольфрама

Явление внутреннего окисления в условиях эксперимента наблюдается в двойных системах вольфрам-ниобий, вольфрам-тантал, вольфрам-титан и тройных вольфрам-ниобий-тантал и вольфрам-ниобий-титан. В указанных сплавах непосредственно под слоем окалины на поверхности металла металлографически выявляются зоны с гетерофазной структурой. Результаты микрорентгеноспектрального и фазового рентгеноструктурного анализов свидетельствуют о том, что зоны внутреннего окисления (подокалины) в сплавах вольфрама с ниобием и танталом имеют двухфазное строение и состоят из сплава-основы с пониженным содержанием легирующих элементов и высших окислов ниобия и тантала ($\beta - \text{Nb}_2\text{O}_5$; $\alpha - \text{Ta}_2\text{O}_5$). Подокалины двухфазных сплавов вольфрам-титан (> 5 вес.% титана) и тройных сплавов вольфрам-ниобий-титан состоит из трех фаз - TiO_2 , $\alpha - \text{W}$ и $\beta - \text{Ti}$.

В ряде экспериментальных работ показано, что внутреннее окисление происходит лишь в том случае, когда легирующий элемент имеет высокое сродство к кислороду и если оно выше, чем сродство к кислороду основы сплава. Этим определяется селективное окисление элемента-добавки. Большое значение имеет также неравномерность распределения легирующего элемента и его концентрация по границам зерен, субзерен и в других участках с дефектами кристаллографического строения. При указанных предпосылках всякое изменение энергетического состояния в сплавах в процессе окисления может вызвать образование гетерофазной структуры. Проведенные нами исследования показали, что формирование зон внутреннего окисления в сплавах вольфрама связано с наличием растворимости кислорода в самих сплавах и с повышенным, по сравнению с вольфрамом, сродством легирующих элементов (титана, ниобия, тантала) к кислороду. Образование подокалины в этих сплавах обусловлено изменениями в структуре приповерхностных слоев металла в результате температурных колебаний в процессе эксперимента, приводящих к изменению распределения кислорода по глубине диффузионного слоя. При этом большую роль играют также концентрационные флуктуации и различия в диффузионной подвижности металлических и газовых компонентов системы в сплавах и окислах, приводящие к выделению окислов легирующих элементов вблизи фронта реакции. Установленные закономерности находятся в хорошем соответствии с современными представлениями об изменении энергетического состояния системы, с точки зрения влияния на эту систему циклических температурных колебаний, приводящих при наличии термодинамически стабильных окислов к обеднению легирующими элементами прилегающих к подокалине слоев. Указанное явление, рассмотренное в работах Прокошкина и Васильевой, названо "диффузионным насосом". Большое значение имеют абсолютная и относительная скорости диффузии компонентов у межзеренных границ и внутри зерна, определяющие в конечном итоге процесс зарождения и развития центров кри-

сталлизации новой фазы в подокисной диффузионной зоне (работы Архарова, Конева, а также Бардоля и Бенара).

В сильно окисляющихся сплавах, несмотря на соблюдение указанных предпосылок, возможно значительное и даже полное подавление образования подокалины, как это имеет место в исследованных нами сплавах вольфрама с содержанием ниобия и, особенно, тантала до 10 вес.%. В однофазных сплавах вольфрам-титан отсутствие зоны внутреннего окисления связано с неблагоприятным соотношением скоростей диффузии кислорода и вольфрама в результате малой растворимости кислорода в низколегированных сплавах вольфрама. В этом случае металлический компонент диффундирует к поверхности сплава и только там окисляется.

Наличие зон внутреннего окисления в условиях эксперимента повышает адгезию образующихся поверхностных окислов с металлом и тем самым улучшает характеристики жаростойкости сплавов вольфрама.

Окисление сплавов вольфрама в воздушной атмосфере с повышенным содержанием азота

Химически активная газовая среда воздействует на поверхностные слои металлических материалов при службе изделий в агрессивных газовых атмосферах, особенно при высоких температурах, а также в процессе химико-термической обработки. В этих случаях возникает и развивается процесс реакционной диффузии. В настоящее время процессы реакционной диффузии в двойных и более сложных системах "сплав-газ" обычно рассматриваются в аспекте взаимодействия компонентов сплава с одним из элементов газовой фазы (например, кислородом), как это было рассмотрено выше на примере окисления сплавов вольфрама. Теоретические, а тем более специально поставленные экспериментальные работы по выяснению влияния второго газового компонента на процессы окисления металлов и сплавов до настоящего времени практически отсутствуют.

Нами были исследованы кинетика и механизм реакционной диффузии в сплавах вольфрама тех же составов, что и при окислении на воздухе, в процессе окисления в воздушной атмосфере с парциальным давлением азота от 590 мм рт.ст. /воздух/ до 711 мм рт.ст. и в техническом азоте. Общее давление газов во всех случаях оставалось постоянным и составляло 1 атм. Испытания проводили методом непрерывного взвешивания. Состав газовой среды в реакционной камере определяли масс-спектрометрическим методом. Азот в качестве второго компонента газовой фазы был выбран потому, что он присутствует во многих технических атмосферах: в коксовом, светильном и других газах.

Анализ экспериментальных результатов показал, что повышение парциального давления азота в газовой фазе приводит к интенсификации процесса окисления, причем эффект усиливается с повышением содержания азота. Это справедливо для сплавов вольфрама с титаном, ниобием, танталом и небольшими количествами ванадия. Сплавы, содержащие ~30% ниобия или тантала, слабо реагируют на изменение состава газовой фазы. Скорость окисления сплавов системы вольфрам-рений, а также высоколегированных сплавов вольфрам-ванадий, уменьшается по мере увеличения количества азота в газовой атмосфере.

С повышением температуры влияние азота на процесс коррозии во всех случаях усиливается. Ход концентрационных кривых скорости окисления идентичен закономерностям при испытаниях в воздухе.

Окисление всех сплавов в обогащенной азотом атмосфере протекает с образованием на их поверхности значительного слоя окислов, которая заметно темнеет по мере повышения парциального давления азота.

Фазовый рентгеноструктурный анализ наружных слоев показал, что на поверхности всех без исключения сплавов независимо от составов кислородно-азотных смесей образуются только фазы, имеющие структуру окислов, причем их состав соответствует окислам, образующимся при испытании на воз-

духе. Никаких новых фаз в окалине не обнаружено.

Повышение давления азота не меняет картины внутреннего окисления, которое наблюдается на сплавах вольфрама с титаном, ниобием и танталом при окислении на воздухе. Распределение легирующих элементов в слоях окарины, внутри самого металла и характер изменения микротвердости также не меняются.

Механизмы процесса высокотемпературного окисления сплавов в газовых смесях, содержащих азот, могут быть различны в зависимости от того, является ли азот по отношению к испытываемому материалу активным компонентом (то есть дает с ним химические соединения или твердые растворы), или же воздействие его на систему аналогично воздействию инертного газа и сводится к торможению адсорбции кислорода на поверхности сплавов или разрушению промежуточного окисного комплекса. Это обстоятельство определяет в конечном итоге механизм влияния второго газового компонента на реакционную диффузию в системе "металл-сложный газ". В связи с этим нами была разработана^{*} специальная методика определения азота в окислах металлов спектральным эмиссионным методом в режиме мощной низковольтной искры. Порошковую пробу окисла для анализа помещали в калиброванное отверстие чистого по азоту металлического электрода.

Чувствительность методики установлена не ниже одной сотой вес.% для таких окислов как WO_3 , TiO_2 , Nb_2O_5 .

Разработанная методика позволила определить количественное содержание азота в окалине всех исследованных сплавов. Анализ проводили для окислов, полученных при парциальных давлениях азота 590 (воздух) и 711 мм рт.ст. и температуре 1200°C. Оказалось, что почти во всех случаях имеет место растворение азота в окислах при повышении его парциального давления в газовой фазе. В сплавах вольфрама

^{*} Методика разработана совместно с к.т.н. С.А.Скотниковым

с 30% ниобия или тантала, обладающих наибольшей, по сравнению с вольфрамом, жаростойкостью и слабо реагирующих в процессе испытания на состав газовой фазы, содержание азота в окислах меняется очень мало. В окалине сплавов вольфрама с рением изменения содержания азота не обнаружено. Результаты проведенных экспериментов позволяют считать, что азот является активным компонентом по отношению к исследованным сплавам вольфрама, поскольку имеет место его растворение в окалине этих сплавов. Следовательно, механизм воздействия азота на сплавы вольфрама в процессе окисления можно рассматривать с позиций влияния анионов иной валентности на проницаемость решетки основного соединения — окисла.

Образующиеся на сплавах вольфрама окислы — WO_3 , TiO_2 , Nb_2O_5 , Ta_2O_5 , V_2O_5 являются полупроводниковыми соединениями n -типа с дефектами по анионной подрешетке. В соответствии с моделью Архарова и Конева, каждый ион азота, растворяясь в окислах вольфрама, вносит однократный отрицательный избыточный заряд. Согласно требованиям электрической нейтральности в решетке окисла возникает соответствующее число положительных дефектов — кислородных вакансий. Замещение осуществляется в соотношении 2:3, то есть $2N^{-3} \rightarrow 3O^{-2}$. В результате анионная проводимость окисла увеличивается, то есть увеличивается его диффузионная проницаемость. С повышением парциального давления азота в газовой фазе дефектность окислов все более увеличивается, а, следовательно, увеличиваются диффузионные потоки ионов через их решетку и возрастают скорости окисления соответствующих сплавов вольфрама.

В окалине сплавов вольфрама с рением и ванадием растворение азота не обнаружено, что связано с образованием на их поверхности окислов Re_2O_7 и V_2O_5 с высоким давлением пара. Наблюдаемое уменьшение скорости окисления этих сплавов обусловлено снижением парциального давления кислорода в газовой фазе при увеличении содержания в ней азота.

Испытания сплавов вольфрама в атмосфере технического азота при парциальном давлении кислорода в нем $P_{O_2} = 13$ мм рт.ст. показали, что и в этом случае идет только процесс окисления; нитридообразование — не наблюдается. Низкие значения скорости окисления исследованных сплавов являются результатом изменения самого механизма процесса и связаны со значительным снижением давления кислорода в газовой фазе, приводящим к возрастанию количества анионных дефектов в поверхностном слое окислов, то есть к изменению характера зависимости скорости окисления от давления. "Критическое давление", соответствующее указанному переходу, находится для сплавов вольфрама между 35 и 13 мм рт.ст. Поскольку в окалине сплавов, испытанных в атмосфере технического азота, также обнаружен растворенный азот, процесс коррозии определяется двумя факторами, влияющими на скорость окисления, а именно, повышением дефектности решетки окисного соединения при давлении кислорода ниже критического и блокированием ионами азота образующихся анионных вакансий.

Исследование сплавов вольфрама в низком вакууме

Исследование сплавов вольфрама в низком вакууме (до $1 \cdot 10^{-3}$ мм рт.ст.) представляет интерес как с точки зрения работы в различных слоях земной атмосферы ($\sim$ до 300–400 км) так и возможности использования вакуума для защиты сплавов вольфрама (и других тугоплавких металлов) от окисления и газонасыщения при горячей (теплой) обработке давлением.

Проведенные в настоящей работе испытания сплавов вольфрама с титаном, ванадием, ниобием, танталом и рением при разрежении $\sim 5 \cdot 10^{-3}$ мм рт.ст. и температурах до 1200° показали, что исследованные сплавы вольфрама по поведению в вакууме разделяются на две группы. Первая группа — сплавы, обладающие высоким давлением паров окислов. К ним относятся все сплавы, на поверхности которых образуется пре-

имущественно окисел WO_3 , то есть содержание ~ до 10 вес.% ниобия или тантала и ~ до 5 вес.% титана, а также сплавы вольфрам-рений и вольфрам-ванадий, на поверхности которых присутствуют окислы WO_3 , Re_2O_7 и V_2O_5 .

Для всех этих сплавов возможно создание условий горячей обработки давлением без заметного окисления в относительно низком вакууме $\sim 1 \cdot 10^{-2}$ – $1 \cdot 10^{-3}$ мм рт.ст. или в среде инертного газа соответствующей чистоты.

Во вторую группу входят сплавы, имеющие низкое давление паров окислов. К ним относятся сплавы вольфрама с титаном (выше предела растворимости), а также с ниобием и танталом (> 10 вес.%). Безокислительные условия горячей (теплой) деформации для этих сплавов не обеспечиваются в низком вакууме. Особо следует отметить сплавы вольфрама с ниобием и танталом (~ 20 – 30 вес.% каждого), которые практически не окисляются в условиях эксперимента. На поверхности этих сплавов с первого момента окисления образуются сложные вольфраматы ($Nb_2O_5 \cdot 2WO_3$;

$Ta_2O_5 \cdot 3WO_3$), стабильные и нелетучие в низком вакууме. Присутствие вольфраматов, эффективно повышающих жаростойкость указанных сплавов при окислении в обычной и обогащенной азотом воздушной среде при нормальном давлении, активно предохраняет сплавы от коррозии и в условиях разрежения, что является весьма ценным, так как расширяет возможную сферу применения этих перспективных жаростойких сплавов вольфрама.

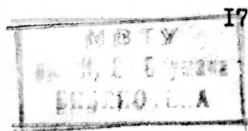
Разработка жаростойкого сплава на основе вольфрама

Анализ результатов исследования высокотемпературного окисления двойных и сложных сплавов вольфрама, а также рассмотрение механизма процесса позволили выбрать в качестве основы жаростойкого сплава систему вольфрам-ниобий. Как показали проведенные в настоящей работе измерения, сплавы данной системы имеют значения коэффициента линейного расширения, близкие к его значениям для специально

разработанных на высокие параметры тугоплавких стекол.

На основании композиции вольфрам-ниобий совместно с лаб.53 ЦНИИЧМ разработан сплав для электронной техники. Сплав предназначен для работы в контакте с тугоплавким стеклом "Т" взамен молибдена, обладающего катастрофически низким сопротивлением окислению, сопровождающимся образованием летучих окислов, которые осаждаются на стеклянных частях ламп, лишая их изолирующих свойств. Для работы в контакте с тугоплавкими диэлектриками современное приборостроение нуждается в немагнитных металлических материалах, обладающих низким температурным коэффициентом линейного расширения, равным или близким тепловому расширению диэлектрика, и повышенными характеристиками жаростойкости и жаропрочности, поскольку процесс спаивания осуществляется при температурах $\sim 1300-1400^{\circ}\text{C}$. При использовании молибдена для спаев с тугоплавкими стеклами и керамикой возникает необходимость производить работы в безокислительных атмосферах или применять защитные покрытия, что существенно усложняет процесс изготовления электронных ламп. На поверхности сплавов вольфрама, содержащих $\sim 20-40$ вес.% ниобия, отличающихся высокой жаропрочностью и жаростойкостью при температурах спайки ($\sim 1300-1400^{\circ}$), образуется плотный, прочный слой высокоустойчивых нелетучих вольфраматов ($\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot 2\text{WO}_3$). Исследования коэффициентов термического расширения указанных сплавов показали, что выбранные композиции по значениям термического расширения не только близки к тугоплавкому стеклу "Т", но их коэффициенты значительно более согласованы, чем у стекла "Т" и молибдена, применяемого в настоящее время в промышленности для вводов электронных ламп.

Для повышения физических, жаростойких и жаропрочных свойств сплавы на основе системы вольфрам-ниобий были дополнительно легированы иттрием, цирконием, гафнием, танталом, рением, осмием и иридием. На основании проведенных экспериментов для спайки с тугоплавким стеклом "Т" взамен



молибдена был получен сплав на основе вольфрама, содержащий ниобий, тантал и иридий.

Испытания сплава, проведенные в производственных условиях, показали, что полученный сплав является согласованным и прочным, металлические и стеклянные его части в служебных условиях не теряют своих изолирующих и жаропрочных свойств. Разработанная композиция обладает необходимым для использования в электронных лампах комплексом свойств, которые до настоящего времени не удавалось сочетать ни в одном из известных сплавов, и может быть рекомендована для практического использования в приборах электронной техники.

ВЫВОДЫ

1. Проведено систематическое исследование кинетики и механизма высокотемпературного окисления двойных и тройных сплавов вольфрама с элементами IVA, VA и VIA групп периодической системы: титаном, ванадием, ниобием, танталом и рением в широком интервале температур, концентраций легирующих элементов и составов кислородно-азотных смесей, а также в низком вакууме.

2. Изучены основные параметры жаростойкости исследованных сплавов в воздушной атмосфере при нормальном давлении. Установлены закономерности влияния легирующих элементов на эти параметры, а именно:

- все исследованные легирующие элементы в количестве до 1-3 вес.% интенсивно повышают сопротивление вольфрама окислению;
- ниобий снижает скорость окисления вольфрама во всем исследованном интервале концентраций (до 50 вес.%). При легировании танталом и титаном наблюдается повышение скорости окисления с максимумом при 10 вес.%;
- легирование ванадием и рением - малозэффективно из-за летучести образующихся окислов;
- максимальной жаростойкостью обладают сплавы W30Nb и W30Ta, на поверхности которых образуются сложные не-

летучие вольфраматы ($Nb_2O_5 \cdot 2WO_3$) и ($Ta_2O_5 \cdot 3WO_3$).

3. При окислении сплавов вольфрам-титан, вольфрам-ниобий, вольфрам-тантал, вольфрам-ниобий-титан, вольфрам-ниобий-тантал имеет место образование гетерофазных зон внутреннего окисления, улучшающих адгезию окалины с поверхностью металла. Показано, что образование подокалины связано с изменениями энергетического состояния системы и обусловлено изменениями в структуре поверхностных слоев металла в результате температурных колебаний, концентрационных флуктуаций и различия в диффузионной подвижности металлических и газовых компонентов системы в сплавах и окислах.

4. Изучено влияние структуры и строения окалины на закономерности процесса высокотемпературного окисления исследованных сплавов; дана классификация сплавов по характеру поверхностных окисных соединений с обоснованием специфики коррозионных процессов, определяемой изменением собственной или примесной проводимости полупроводниковых поверхностных слоев; перекристаллизацией окалины; образованием в результате селективного окисления гетерогенных окисных фаз, расположенных слоями или в виде смесей различного соотношения и стабильности; наличием в окалине жидких или летучих составляющих; окислительно-восстановительными реакциями между поверхностными окислами и металлическим сплавом и др.

5. Разработана новая специальная методика определения азота в окислах металлов. Определено количественное содержание азота в окалине всех исследованных сплавов.

6. Установлено, что присутствие азота в газовой фазе приводит к интенсификации процесса окисления исследованных сплавов вольфрама, причем эффект усиливается с повышением парциального давления азота. Сплавы $W30Nb$ и $W30Ta$ слабо реагируют на изменение состава газовой атмосферы.

Снижение коррозионной стойкости сплавов вольфрама с титаном, ванадием, ниобием и танталом и тройных композиций вольфрам-ниобий-титан и вольфрам-ниобий-тантал в атмосфере

сложного газа обусловлено отрицательным воздействием растворяющегося в окалине азота, стимулирующего образование анионных вакансий в решетках соответствующих окислов, что приводит к увеличению диффузионной проницаемости этих соединений.

7. Исследовано и проанализировано поведение сплавов вольфрама в низком вакууме. Установлено, что для сплавов вольфрама с ниобием и танталом (до 10 вес.%), титаном (до 5 вес.%), а также с ванадием и рением возможно создание безокислительных условий горячей обработки давлением в относительно низком вакууме $\sim 1 \cdot 10^{-2}$ – $1 \cdot 10^{-3}$ мм рт.ст. жаростойкие сплавы W30Nb и W30Ta в условиях разрежения с первых минут окисления покрываются тонкой защитной пленкой нелетучих вольфраматов, активно предохраняющих поверхность от дальнейшей коррозии.

8. Для спайки с тугоплавким стеклом "Т" в приборах электронной техники взамен молибдена разработан сплав вольфрама с ниобием, танталом и иридием. Выбранная композиция обладает благоприятным сочетанием жаростойких, жаропрочных, физических и технологических характеристик, необходимых для практического использования сплава. Результаты опробования сплава в производственных условиях показали пригодность сплава для данного назначения.

----- 0 -----

Материалы диссертации опубликованы в следующих статьях:

1. Прокошкин Д.А., Васильева Е.В., Лазарева И.Ю. Кинетика окисления сплавов вольфрама с ниобием. Сб. Исследования металлов в жидком и твердом состояниях. Изд-во "Наука", М., 1964, стр.241.

2. Лазарева И.Ю., Прокошкин Д.А., Васильева Е.В. Исследование окисления сплавов вольфрама с ниобием. Изв. АН СССР, Металлы, М., 1965, № 6, стр.161.

3. Лазарева И.Ю., Прокошкин Д.А., Васильева Е.В., Масленков С.Б. Исследование жаростойкости сплавов вольфрама

с ниобием и титаном. Сб. Свойства и применение жаропрочных сплавов. Изд-во "Наука", М., 1966, стр.280.

4. Скотников С.А., Лазарева И.Ю. Определение азота в окислах металлов. Заводская лаборатория, 1970, № 4, стр. 420.

5. Лазарева И.Ю., Прокошкин Д.А., Васильева Е.В., Скотников С.А. Исследование реакционной диффузии при окислении сплавов вольфрама в атмосфере с повышенным содержанием азота. Сб. Защитные покрытия на металлах, вып.5, 1971, Киев, Изд-во "Наукова думка" (в печати).

----- о -----

Основные результаты работы доложены и обсуждены:

- 1) на Всесоюзной научно-технической Сессии по жаропрочным сплавам АН СССР, Москва, 1965 г.;
- 2) на Всесоюзной научной конференции по диффузии в металлах и сплавах АН УССР, Львов, 1969 г.
- 3) на Всесоюзном совещании по механизму высокотемпературной коррозии и защите от нее, Москва, 1970 г.