

难熔金属文集

(第三分册)

难熔金属文集编辑组编

上海科学技术情报研究所

83
15

难熔金属文集

(第三分册)

难熔金属文集编辑组编

*

上海科学技术情报研究所出版

新华书店上海发行所发行

上海市印刷四厂印刷

*

开本: 787×1092 1/16 印张: 6 字数: 153,000

1976年9月第1版 1976年9月第1次印刷

印数: 1—4,700

代号: 151634·298 定价: 0.75 元

(限国内发行)

目 录

难熔金属合金的强化及应用.....	(1)
难熔金属的脆性.....	(29)
难熔金属及其合金的氧化与防护.....	(55)

难熔金属合金的强化及应用

冶金部金属研究所

摘 要

本文介绍了近年来国外在铌、钽、钼、钨四大难熔金属及其合金研制方面的发展情况。铌合金的发展走在前面,目前主要应用在核反应堆、火箭发动机和超导方面。已经正式生产的铌合金有8~9个牌号。一些主要工业国家发展铌合金的途径大致相同,都是通过控制合金中活性金属与碳的原子比和加入较高量的钨或钨和钼来提高合金的强度。研究抗氧化的铌合金也受到了重视。

钽合金是潜在的好的高温结构材料。目前钽和钽合金的应用逐步扩大,不仅在原子能、宇航工程上,而且在化学、电子工业中广为应用。有四种钽合金已工业生产。钽的强化采用固溶强化为多,也有固溶强化和弥散强化相结合的。活性金属的氮化物如氮化钽或氮化锆与钽合金基体形成共格的沉淀相,是强有力的蠕变强化相。

钼合金发展的品种不多。钼及其合金用于宇航飞行器的耐热部件和喷管。在民用方面占很大的比重,主要用作热加工工具和抗液态金属、熔融玻璃腐蚀的设备。当前对钼及其合金的研究还是集中在提高高温强度、再结晶温度以及改善低温塑性诸方面。在提高钼的强度方面,HfC所起的作用特别明显。用HfC强化的钼合金要比已发展出来的强度最高的钼合金TZC高得多。体心立方金属在低温一般都观察到有合金软化现象。体心立方金属低温塑性的改善看来与合金软化有关。合金软化的机理与一种内在因素电子结构有关。在钼中加入(s+d)电子数目比钼多的元素就足以引起合金软化。

从五十年代以来,随着宇航工程技术发展的需要,对钨基合金作了许多探索性的研究,企图发展一种高温强度高,塑-脆转变温度低并具有良好的加工成型性能的钨合金。加铈的钨合金可以使塑-脆转变温度显著降低。一种以铈的固溶软化和HfC的弥散强化相结合的钨基合金受到了人们的重视。用化学气相沉积方法可以制出各种复杂形状的钨管,用于高温核反应堆作为充锂的热回路管道,为解决许多传统钨冶金工艺难题开辟了新的途径。金属钨在电真空和电光源方面的应用是钨的一个很重要的方面。加入铈可以大大改善WAl₅丝的低温塑性而不影响高温性能。近来发现用钴代铈可以进一步提高钨丝的耐震强度。用WAl₅-Co丝作灯泡其耐震强度可以提高好几倍。钨也是良好的压铸模具材料。用一种新的钨基合金W-4Ni-4Mo-2Fe作模具,大大提高压铸模具的使用寿命。

一、前 言

难熔金属合金作为高温材料除应具有很好的高温强度外,还必须具有低温塑性,较好的加工性能和焊接塑性。又由于难熔金属合金缺乏抗高温氧化性能还须考虑涂渗防护层的性能。

因此进一步发展高温难熔金属合金面临的任务是进一步提高高温强度,同时又保持或改进其低温塑性,加工性和焊接性。钽和铌对间隙元素的固溶度较大,有良好的低温塑性。钼和钨对间隙元素的固溶度很小,塑性-脆性转变温度较高。前两者要实现这一任务看来较易,而后两者就较难。

提高难熔金属合金的高温强度的途径可通过固溶强化、弥散强化、沉淀强化,或者是互相结合,效果更为显著。金属间化合物大多数在合金指望工作的温度下不稳定,或者因其缺乏低温塑性而使合金的低温塑性也受到损害。在固溶强化与沉淀强化相结合时,选择作沉淀强化的合金元素一般限于那些与间隙元素形成稳定化合物的元素。

加入的合金元素最理想是既有很好的强化效应,同时又降低合金的塑性-脆性转变温度。然而从已知的数据,一般说来,溶质对难熔金属力学性能的影响很少是这样的。

置换合金元素中通常以第 IVA 族、第 VA 族和第 VIA 族金属对难熔金属的高温强度有较好的强化效应,可是却使其塑性-脆性转变温度升高。仅有铌和钼族金属元素加入到钼和钨,及铌加入到钽对合金有强化效应,同时又使其塑性-脆性转变温度降低。

间隙溶质元素对难熔金属与合金的低温变形特性,及其塑性-脆性转变温度有着强烈的影响。间隙元素与置换合金元素尤其是周期表中第 IVA 族金属元素起作用,形成了强化基体的弥散相或沉淀相,这是已为大家所熟知的。然而,关于置换合金元素的加入量对间隙元素在难熔金属合金中的固溶度的影响,以及形成沉淀相的温度、成分范围的相互关系却知道得不多。如果对上述这些方面有较多的了解,对于解释和预计难熔金属合金的力学性能将是很有价值的。对于发展新的难熔金属合金也将是很有帮助的。

难熔金属合金一般高温抗氧化性能都比较差。作为高温材料使用时,需要在其表面涂渗防护层,这无疑是一个严重的缺点。在高温下长期使用时,如果合金基体有一定的抗氧化能力,就可以防止万一表面防护层破损不致立即发生灾难性损坏。试图通过合金化找出既有良好的高温强度与低温塑性,还具有一定的或甚至良好的抗高温氧化性能的合金系,看来仍然是发展新的高温难熔金属合金的一项艰巨的任务。

二、铌 及其 合金

铌的熔点高,密度低,热中子俘获截面小,热膨胀系数大,随着温度的升高有较高的热导性,超导转变温度高。在低到 -200°C 时仍有良好的低温塑性。具有一般的化学惰性,对液态金属有良好的抗腐蚀性能。尽管高温抗氧化性能差,但由于上述的优异性能,还是引起了人们的注意,对它进行了大量的工作。

近年来国外已经有了关于铌及铌合金的性能及生产工艺的评述^[1~4],在超导方面也已经成了一个专门的领域。因此对这些问题,我们不再多加重述。本文只讨论一下,目前铌合金的状况及其发展中的一些问题。

1. 铌合金的现状

近年来铌合金有很大发展。表 1 列出了各种铌合金的标称成份。有关苏联的铌合金牌号是从有关杂志中摘录下来的。一般可分为高强度铌合金、中强度塑性铌合金、低强度高塑性铌合金、塑性抗氧化铌合金和抗蚀铌合金等六大类。目前大量生产的是中强度塑性铌合金和低

表1 钨合金公称成份

合 金	成 分 重 量 %											成份 ppm		目前状况
	Nb	W	Mo	Ta	V	Hf	Zr	Ti	Y	Cr	C	O	N	
美国														
Nb-1Zr	余量	—	—	—	—	—	1	—	—	—	0.005	100	50	生产
80b-291	余量	10	—	10	—	—	—	—	—	—	0.006	100	100	生产
FS-85	余量	10	—	28	—	—	1	—	—	—	0.004	60	50	生产
Nb-752	余量	10	—	—	—	—	2.5	—	—	—	0.004	60	80	生产
C-103	余量	—	—	—	—	10	0.7	1	—	—	0.015	225	150	生产
C-129Y	余量	10	—	—	—	10	—	—	0.1	—	0.015	225	150	生产
D-14	余量	—	—	—	—	—	5	—	—	—	0.006	100	40	生产
D-36	余量	—	—	—	—	—	5	10	—	—	0.006	100	40	生产
D-43	余量	10	—	—	—	—	1	—	—	—	0.1	100	40	生产
Nb-753	余量	—	—	—	5	—	1.25	—	—	—	0.005	100	75	发展中
B-33	余量	—	—	—	5	—	—	—	—	—	0.006	120	60	发展中
B-66	余量	—	5	—	5	—	1	—	—	—	0.006	120	60	发展中
	余量	15	5	—	—	—	—	—	—	—	0.05 0.1	300	100	试制
AS-30	余量	20	—	—	—	—	1	—	—	—	0.1	100	100	发展中
AS-55	余量	5	—	—	—	—	1	—	0.2	—	0.06	200	250	发展中
Nb-1	余量	30	—	—	—	—	1	—	—	—	0.06	100	300	发展中
Nb-2	余量	30	—	—	—	—	1	5	—	—	0.06	100	300	发展中
B-88	余量	28	—	—	—	2	—	—	—	—	0.067	30	40	发展中
VAM-79	余量	22	—	—	—	2	—	—	—	—	0.067	50	50	发展中
PWC-11	余量	—	—	—	—	—	1	—	—	—	0.1	150	100	试制
Nb-132	余量	15	5	20	—	—	—	—	—	—	0.004	100	40	发展中
Nb-132M	余量	15	5	20	—	2.5	—	—	—	—	0.13	60	40	发展中
WC-3015	余量	15	—	4	—	28	2	—	—	—	0.1	<300	<300	试制
英国														
SU-31	余量	17	—	—	—	3.5	—	—	—	—	0.10			发展中
SU-16	余量	11	3	—	—	2.0	—	—	—	—	0.08			试制
法国														
P353M	余量	10	—	—	2	—	3.5	0.6	—	—	0.3			
苏联														
PH-2	余量	7~10	—	—	—	—	—	—	—	—	0.04	330	300	
PH-3	余量	4.5~6	—	—	—	—	1~1.5	—	—	—	0.02	300	120	
PH-5	余量	9~11	—	—	—	—	1~1.5	—	—	—	0.034	250	—	
PH-6	余量	4.5~6	4.5~6	—	—	—	1~1.5	—	—	—	0.026	280	—	
PH-6B	余量	4.5~6	4.5~6	—	—	—	1~1.5	—	—	—	0.1	~300	<100	
PH-6C	余量	4.5~6	4.5~6	—	—	—	1~1.5	—	—	—	—	—	—	
PH-11	余量	9~11	—	—	—	—	—	1~1.5	—	—	—	—	—	
BH-1	余量	—	≤0.5	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
BH-2	余量	—	3.8~5.2	—	—	—	—	—	—	0.08	—	≤300	—	
BH-2A	余量	—	3.5~4.7	—	—	—	—	—	—	0.08	0.08	≤300	—	
BH-3	余量	—	5	—	—	—	1	—	—	0.08	≤0.05	≤300	—	
BH-4	余量	—	10	—	—	—	1.5	—	—	—	0.1~0.16	200~300	—	
5BMЦ	余量	5	2	—	—	—	1	—	—	—	0.25~0.3	200~300	—	含 0.01%Ce
5BMЦУ	余量	5	2	—	—	—	1	—	—	—	0.02	150	60	
5BTЦ	余量	5	—	—	—	—	1	—	—	—	0.08	100	100	
HB10T8Ц	余量	10	—	2	—	—	3.5	—	—	—	0.09	100	100	
HB10T8ЦУ	余量	10	5	—	—	—	1	3	—	—	—	—	—	
HB15T2Ц	余量	15	—	—	—	—	1	3	—	—	0.05	200	200	
HB20T2Ц	余量	20	—	—	—	—	1	2	—	—	0.04	40	50	
											0.08	200	200	

强度高塑性铌合金。

在发展高强度铌合金方面已经取得了一些进展。Nb-1、Nb-2、B-88、VAM-79、Nb-132、Nb-132M 等牌号的铌合金已有希望。发展这些合金的目的是要改善合金在 1094~1316°C 的蠕变性能,满足涡轮叶片的使用要求。

目前发展着的 WC-3015 合金正在试制中,这种合金含钨量高,有助于形成坚固的抗氧化层。在 1316°C 的氧化试验表明,在 42 分钟以前,它并不比其它铌合金优越。

最近研究出一种可加工的抗氧化铌合金 B-1,其成分为 Nb-15Ti-10Ta-10W-2Hf-3Al,在 1094°C 和 1200°C 最大氧化速率分别为 1.5 微米/半小时和 2.5 微米/半小时。在 1316°C 在合金表面上所形成的氧化物与金属基材结合得很好,冷却到 815°C 以下有一些剥落。其它合金如 Nb-15Ti-15Ta-10W-2Hf-3Al, Nb-5W-30Hf-5Ti-3Re 也有人进行研究。

由于钽比重大,价格高,近年来创制铌的抗蚀合金来代替钽合金的工作也有了进展。如有人研究了 Nb-(5~15)Ta-(5~40)Ti, Nb-(10~40)Ti-(1~5)Cr 两个合金系在 100°C 硫酸和盐酸溶液中的抗蚀性能。

从目前发展的合金成分来看,高强度合金中都含有较高的钨或钨和钼,并控制合金中的钨或钨与碳的原子比(~ 2),通过弥散碳化物的形成,提高合金强度。与高强度合金比较,中强度塑性铌合金中钨、钼等固溶强化元素含量较低,一般不特意加入间隙元素。在低强度高塑性铌合金中,只加入少量的强化效果不大的固溶元素,不特意加入间隙元素。

在铌合金中加入铬和铝并加入钛如 C-121 合金(Nb-20Ta-10Ti-5Al-2Cr),或加入较多的钛和钨如 Nb-16 合金(Nb-20W-10Ti-3V)能提高抗氧化性能,但仍需要进一步的研究。加入钨能提高抗氧化性能,但钨是稀有元素,合金的加工性能也值得考虑。一般说来,抗氧化性能的提高,往往伴随着强度和加工性能的降低。

从目前的生产工艺来看,由于合金化的程度高,加工性能变差,所以加工工艺受到注意并有所发展。如 Nb-1 合金在高温 2065°C 挤压开坯后,在 1510~1371°C 两次低温锻压;B-88 合金在 1927°C 挤压,随后在 1300°C 锻造,最后在 1700°C 退火,其它如 D-43 和 Nb-752 合金的两次退火加工工艺等。这些工艺对提高合金的性能都有良好的效果。最近铌合金的铸造工艺也有所发展。

苏联,英国和法国所发展的铌合金与美国的相似,都是通过控制合金中活性金属与碳的原子比和加入较高含量的钨或钨和钼来提高合金的强度。不过钨或钨和钼的含量比美国的少,如英国的 SU-16, SU-31, 法国的 P353M, 苏联的 HB20T2II, 其钨含量都不大于 20%, 这样做的目的是为了获得一定强度,同时又改进合金的低温塑性和焊接性能。苏联的 Zr/C 或 (Zr+Ti)/C 原子比,都比美国的高一些,其目的是在牺牲高温蠕变强度的条件下,提高合金的低温塑性。法国的 P353M 的 Zr/C 原子比为 1.5。加入钒虽对高温蠕变性能影响不大,但它对较低温性能有利,且能减轻合金的密度。

2. 铌合金的强化

在发展铌合金的研究中,固溶强化作用已引起了广泛注意。Bartlett^[5]指出钽不是铌的有效强化剂(图1),而加入钨、钼、钒,既增加了室温又增加了高温强度。MoAdam^[7]较广泛地研究了不同置换溶质元素对铌蠕变强度的影响,他认为最有效的强化元素为 W,其次为 Os, Ir, Re, Mo, Ru, Ta, 而 Hf, V, Zr, Ti 却降低了铌的蠕变强度。最近 Klein 等^[8]选择使合金达

到稳态蠕变速率 10^{-5} /秒 的应力为蠕变强度, 在 $760 \sim 1871^{\circ}\text{C}$ 对 Nb-Hf, Nb-Zr, Nb-Mo, Nb-W, Nb-Re, Nb-Ta, Nb-V 系的蠕变强度进行了广泛研究。他们指出钨、钼、铌在较高温度的强化效应大, 而钒则与铪、锆相似在较低温度使铌强化。可以认为在低温时, 它们与间隙元素形成化合物, 有较大的强化作用, 而在高温时, 由于弥散相粗化, 强化作用减弱。在钽含量等于或小于 10 原子% 时, 钽未使铌强化, 而当钽含量为 20 原子% 时, 二元合金的强度为纯铌的两三倍。Klein 等^[9] 还研究了溶质间相互作用对铌蠕变强度的影响。他们研究了 Nb-V-Ta, Nb-V-Mo, Nb-Hf-W 和 Nb-Hf-Ta 系的蠕变强度, 指出由于溶质间相互作用, 溶质元素不总是使蠕变强度增加。在 Nb-Hf-Ta 系中, 若溶质总浓度一定 ($\text{Hf} + \text{Ta} = 10$ 原子%), 则随着 Ta/Hf 比例的增加, 蠕变强度降低。

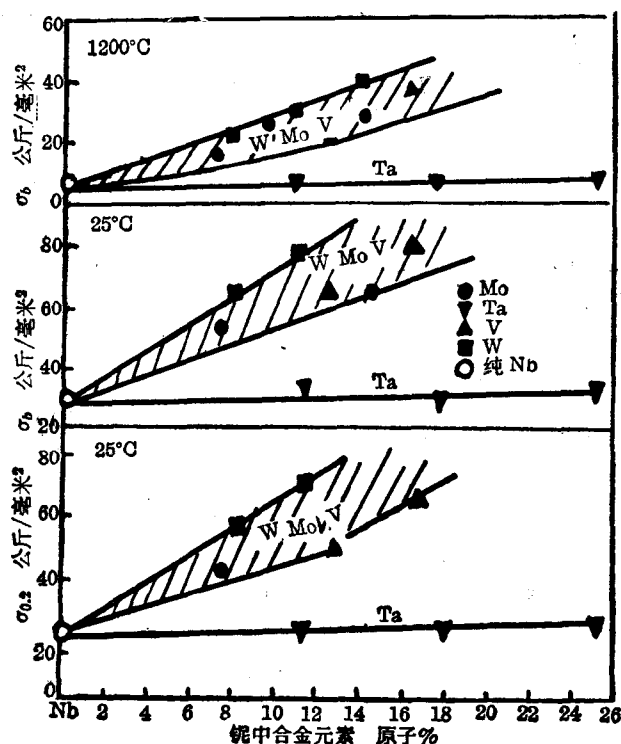


图1 钨、钼、钒、钽对铌强度的影响^[6]

由于不同作者所用的实验方法不同, 因而也就难于相互比较。但可以说, 钨、钼、铌是最有效的固溶强化剂, 这在工业合金中已得到证实。钽含量小于 10 原子% 时, 强化作用不大。铪和锆在低温作用较大。有关钒的作用, 目前还有争议。不过从已有的报导来看, 钒在高温时的强化作用不大, 这是由于钒虽使铌的弹性模量增加, 但也增加了铌的高温自扩散系数。由于弹性模量的微小增加所产生的强化作用补偿不了扩散系数增加而起的负作用, 因而蠕变强度降低。目前三个含钒的铌合金 B-33, B-66, Nb-753 被淘汰的原因之一, 可能就是因为钒未使合金高温性能得到改善所致。

应该指出, 钨和钼虽有效的强化剂, 但钨钼含量的增高, 升高了塑-脆转变温度。钽的强化作用虽不大, 但对降低塑-脆转变温度是有利的。

在沉淀强化方面, 对碳化物的作用研究得最多。McAdam^[10] 指出, 当活性金属与碳的原

子比值小于1时,有脆性析出物,使合金的低温塑性变差。

Begley 等^[11]指出,在 Nb-22W-2Hf-C 合金中,最好的 Hf/C 原子比随着温度的变化而有所变化。在 1094°C, Hf/C 原子比为 0.87 时可得到最佳蠕变强度,而在 1316°C 时, Hf/C 原子比为 1.25 时,可得好的结果(图 2)。

应当指出,在铌合金中单靠使活性金属与碳的原子比保持一定数值还是不够的,还应当控制沉淀相的颗粒度和分布。这就需要研究合理的加工热处理制度。前面提及的 Nb-1、B-88 合金热加工制度,以及 Nb-752、D-43、SU-31 的两次退火,都是为了控制弥散相的大小和分布。

利用氧化物和氮化物沉淀相强化铌合金的研究不如碳化物那么深入广泛。内氧化虽然可使 Nb-1Zr 和 Nb-1W-1Zr 的蠕变强度有所改进,但是这种方法的使用是有限的。

硼化物的作用比碳化物小,在 Nb-20W-Zr-B 合金中, Zr/B=1.3 时,蠕变速率最小。

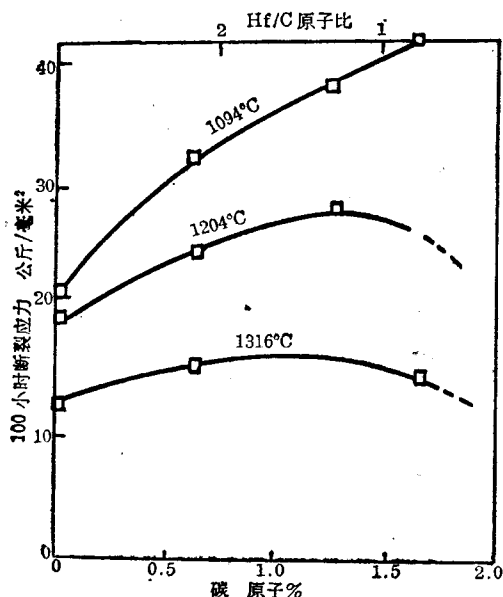


图2 碳和钪含量对 Nb-22W-2Hf 合金 100 小时持久强度的影响

在 Nb-15Hf-C 合金中用硅代替部分碳,可使过时效温度由 800°C 提高到 1000°C,比单独加碳时,强度可保持更长的时间。

曾企图向铌中加入 Al_2O_3 或 HfO_2 来提高强度,但都没有象在钨中加入 ThO_2 那样成功。

沉淀强化和弥散强化使铌合金强化是有局限性的。因为强度的保持在很大程度上取决于弥散相的稳定性。一般说来,温度高于 $0.6T_m^*$ 时,这些沉淀相开始聚集,长大,溶解,从而导致蠕变强度降低。

最近由于航空工业的需要, Klein 等人^[12]研究了用钨纤维增强的抗氧化铌合金制作叶片。他们最初用的基材为 Nb-40Ti-9Cr-4Al, 纤维是 W-3Re 丝。随后为了改善塑性,改用 Nb-42Ti-4Cr-4Al-1V 作基材。这种用钨纤维增强的抗氧化铌合金在 1094°C 的持久强度与几种镍基合金相当。

3. 铌合金的热稳定性

对要求在一万到五万小时长期使用的铌合金来说,它的热稳定性是非常重要的。Lessman 等^[13]研究了在 816~1316°C 长期时效(1,000~10,000 小时)对合金抗张性能的影响。研究用的合金是 FS-85, B-66, D-43, Nb-752, C-129Y, SCb-291。板材厚度为 0.89 毫米。将基材和钨极惰性气体保护的焊件,放入超高真空炉中(10^{-11} ~ 10^{-8} 托)时效处理,随着时效温度的升高和时效时间的延长, D-43 合金的强度降低很多(图 3)。SCb-291 合金和 B-66 合金在较高温度时效后,晶粒长大。对于 Nb-752 合金,除去室温强度外,时效时间和时效温度对其性能影响不大。FS-85 合金最稳定。

* T_m 为金属的熔点。

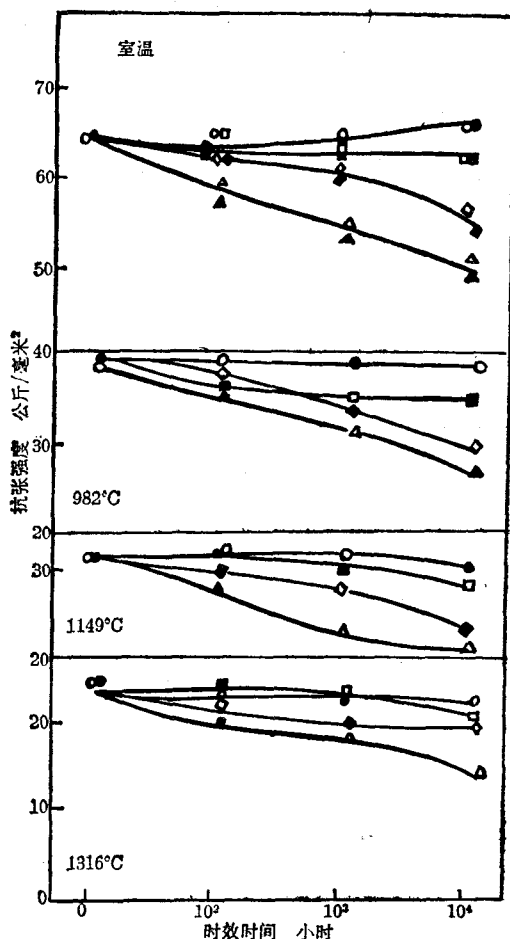


图3 D43 合金抗张强度和时效参数的关系

4 塑-脆转变温度

铌合金的塑-脆转变温度,对焊接的大型构件具有重要意义。焊接和焊接后加防护涂层过程对铌合金的塑-脆转变温度有很大影响。WC-3015, FS-85, Nb-752, SU-31 合金经焊接以及焊接后加防护涂层对塑-脆转变温度的影响如表2所示。

由表2可看出,焊接件的弯曲塑-脆转变温度都比基材高。焊后再加渗硅层,塑-脆转变温度进一步升高^[14~17]。

5. 铌合金的应用

目前,铌已在快中子反应堆 SNAP50 以及核燃料火箭上作过试验,并已被采用。在核燃料火箭上使用铌是根据铌转化为碳化物时,就形成一种有效屏蔽,以抵抗热氢的腐蚀。这两方面的应用主要是利用铌的高温蠕变强度,可焊性,对液态金属如钠有良好的抗腐蚀性能以及和燃料有良好的相容性。然而将铌进一步用做液体金属冷却的快中子增殖反应堆的包套材料或结构材料,还存在一些问题。如铌的腐蚀速率随钠中含氧量的增加而增大;在快中子反应堆中

表2 弯曲塑性-脆性转变温度 °C

	合		金	
	SU-31 ^a	Nb-752 ^b	FS-85 ^c	WC-3015 ^d
基 材	-184	-184/-184	-184/-184	-129/-84
加涂层 基材 + R512E 涂层 (Si-20Cr-20Fe)	-101	-101/-101	-157/-157	升高
电子束焊接				
焊件	-17.8	21/21	-46/<-184	升高
焊件+1204°C 退火 1 小时	—	—	-184/-184	—
焊件+1316°C 退火 1 小时	21.7	-101/-101	—	—
焊件+R512 E 涂层	—	-/-101	-73/-157	—
焊件+1204°C 退火 1 小时+R512E 涂层	—	—	-/-157	—
焊件+1316°C 退火 1 小时+R512E 涂层	—	21/-101	—	—
惰性气体钨极焊				
焊件	21.7	-101/-101	-46/-101	升高
焊件+1093°C 退火 1 小时	21.7	-101/-101	-46/-101	—
焊件+1316°C 退火 1 小时	—	—	<184/<184	—
焊件+R512E 涂层	—	-101/-73	-/-157	—
焊件+1093°C 退火 1 小时+R512E 涂层	—	-101/-46	—	—
焊件+1316°C 退火 1 小时+R512E 涂层	—	—	-/-101	—

样品尺寸: a 为 0.381×25.4×38.1 毫米; b、c、d 为 0.381×25.4×65.5 毫米

弯曲半径: 1T

锤头速度: 25.4 毫米/分

的中子俘获截面较高, 导致临界质量较高, 增殖较低; 高温下快中子流对铌性能有多大影响等, 这些问题都需进一步研究。

在需要特殊的耐高温, 电的或磁的性能时, 可采用气相沉积法, 制做铌金属涂层。如将铌或 Nb-1%Zr 合金沉积在不锈钢管内, 形成双金属管。由于不锈钢不剥落从而改善了管材的性能。用纯铌作过渡层, 改善了与基材的结合性能。最近一个用于沸腾的钾液态金属试验回路就是用双金属管制成。

对要求在高真空中或特殊环境中, 长期高温下具有良好强度的空间部件来说, 铌合金也有很大潜力。其中包括同位素燃料的压力容器; 太阳能储存系统用的容器和构件(铌合金与热能储存材料氟化锂有良好的相容性); 闭式循环惰性气体(氦或氙)和金属蒸汽(钾)透平机中做容器和高压透平部件, 等等。

在一些液体火箭发动机上使用了 C-103, SCb-291, Nb-1Zr 合金, 如 C103 合金制作大力神 C-111 导弹发动机的喷管扩展段; 阿波罗登月舱的发动机喷管扩展段, C-1 火箭发动机喷管的扩展段, 阿波罗宇宙飞船发动机喷管扩展段(用 C-129Y 筋条加固), 在 Asset 宇宙飞行器的前缘使用了 Nb-1Zr 合金。重返飞船的前缘和蒙皮也采用了 Nb-752 和 D-43 合金。预计今后在宇航方面将使用大量的铌。最新设计的每一架重返航天飞机大约使用 27, 216 公斤铌。可能选用的合金牌号有 FS-85, Nb-752, C-129Y。

最近在电光源和化工方面也开始使用铌及铌合金。如用铌和 Nb-1%Zr 制作高压钠灯的电极, 用铌制做温度计的保护管^[18], 以及正在研制作作为热交换器和铬电镀液的回收装置等。铌的抗蚀性能虽不及钽, 但其比重约为钽的二分之一。与同样体积的钽相比较, 价格也低。随着

工业的发展, 铌将找到从现在起就应该赢得的地位。

三、铌及其合金

人们很早就知道铌的一些物理和化学特性, 但由于生产成本过高, 限制了它的实际应用。铌的生产也长期没有发展到工业生产的规模。由于尖端科学技术的飞跃发展, 原子能工业、宇航工业要求一些具有特殊性能的高温材料, 促进了金属铌的工业规模生产和铌基合金的研究。近十余年来这方面有了很大的发展。又由于冶金技术的不断发展, 出现了真空自耗电弧炉熔炼法和电子束炉熔炼法, 铌和铌合金的生产工艺不断改进, 生产规模日益扩大, 生产成本逐步降低。目前金属铌和铌合金的应用范围也逐步扩大, 不仅在原子能、宇航工业上, 而且在化学工业、电子工业中也广为应用。其它工业和医学上也有所应用。

铌的密度较大 (16.6 克/厘米^3), 接近于钨或钼的两倍。熔点较高 (2996°C), 中等高的弹性模量 (18900 公斤/毫米^2), 比热为 $0.036 \text{ 卡/克}\cdot\text{度}$, 热导率较高 ($0.13 \text{ 卡/厘米}\cdot\text{度}\cdot\text{秒}$), 具有良好的抗化学腐蚀性能 (与玻璃相似)。并具有良好的低温塑性、可加工性和可焊性。铌是体心立方难熔金属中低温塑性最佳的, 再结晶的铌板以及惰性气氛保护电弧焊接的铌板的弯曲塑性-脆性转变温度都低于 -196°C 。在发展铌基合金时首先必须考虑保持这一特性。

1. 铌合金的强化

铌的强化采用固溶强化为多, 因其热稳定性较佳。也有固溶强化和弥散强化相结合的。铌虽与周期表中毗邻的一些合金元素能完全溶解, 或溶解范围很大, 但十余年来发展铌基合金的研究证明, 强化作用最大的置换溶质为钨、铪、钽和锆。当置换溶质的浓度过高时, 合金的室温塑性即急剧下降。

按合金强度随加入的溶质原子百分数增加而增高的比率来说, 铪的相对强化效应比钨的高得多。如以少量的铪代替钨, 对提高 Ta-W-Hf 和 Ta-W-Hf-C 合金的蠕变强度的效果很突出。加入 1% 铪就显著提高蠕变强度, 但加入量再增多却没有进一步的明显效果。这种行为不能用简单的固溶强化理论来解释, 也似乎不是由于影响沉淀相的形态或稳定性所引起的。钨和铪的熔点和弹性模量的差别甚微, 然而它们对提高铌合金蠕变强度的贡献, 铪比钨大很多, 据推测很可能是由于电子结构的贡献。

加入少量的钽或锆都能显著提高铌合金的高温强度, 在可互相比对的相对浓度下, 锆比钽是一个更为有效的高温强化合金元素^[19]。钽和锆出现这样不平常的强化效应, 认为是由于形成间隙化合物引起弥散强化所致。温度在 1482°C 以下时, 这样解释似乎尚合理, 但温度在 1927°C 时, 残留的碳、氧、氮 ($<100 \text{ ppm}$) 所形成的间隙化合物很可能全部溶解了, 弥散相强化的解释就不再是合理的。

虽然铌的强度随溶质增加而得到显著提高, 但超过一定的浓度其低温塑性就受到很大损失。为了保持铌的良好低温塑性, 溶质的加入量往往受到限制。在 Ta-W-Re-Hf-C 合金中置换溶质超过约 15 原子% 时, 室温塑性开始剧降^[20] 如图 4 所示。

焊接使合金的塑性-脆性转变温度提高。焊口的弯曲塑性-脆性转变温度试验成为可加工性的一个很好的判据。焊口低温塑性良好, 表明合金基体加工性很好。但合金基体低温塑性良好, 焊接的塑性-脆性转变温度却不一定是低的。含 19 原子% 钨的铌合金的弯曲塑性-脆

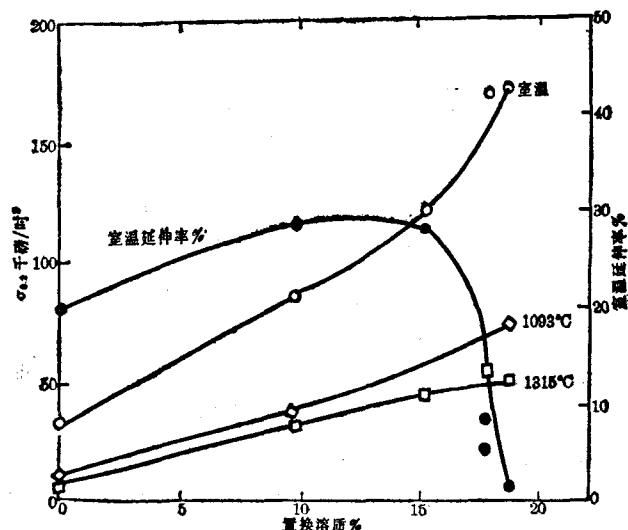


图4 置换溶质对Ta-(8~16)W-(1~2)Re-0.7Hf-0.025C
棒材屈服强度和室温延伸率的影响

性转变温度尚在室温以下,而合金经惰性气氛保护电弧焊后在室温却是脆性的。要使合金焊后不脆,含钨量必须少于13原子%。

加入铈对提高钽的高温抗张强度的效果超过铪,但铈对合金的低温塑性损害较大。值得注意的是铈能显著改善钼和钨的塑性,在钽合金中却观察到相反的效果。钽或铌中加入铈强烈地升高塑-脆转变温度。为了保持合金具有良好的低温塑性和可焊性,溶质含量约为10原子%的合金中,铈的加入量必须少于3原子%。

在室温下间隙溶质是强有力的强化元素,但对高温强度的贡献不大。相反对低温塑性和可加工性的损害却很大。在1204°C或更高温度时,钽用间隙溶质固溶是不能起强化作用的。钽中加入碳所观察到的强度增加,是由于碳化物沉淀所引起的。由于加入铪或铈,钽中氧和氮的溶解度明显降低,并形成弥散的氧化物、氮化物沉淀相,对提高高温强度有显著贡献。在Ta-W-Hf合金中加入约0.025重量%碳,在1315°C时蠕变强度最高,碳加入量低于或高于0.025%,合金的蠕变强度都不高^[21],如图5所示。在Ta-W-Re-Hf-C合金中如以氮代碳,在1098°C及这个温度以下能显著改善合金的蠕变性能。含氮化物沉淀相合金的蠕变速率比含碳化物的低三倍,但在1315°C时氮化物沉淀相很快就过时效,导致其蠕变强度比碳化物弥散强化的合金低一些。活性金属的氮化物与碳化物相比,是更为强有力的蠕变强化相。这是由于HfN和ZrN与钽合金基体形成共格的沉淀相,以及氮化物沉淀过程缓慢,在长时间的蠕变过程中,氮化物在位错上沉淀,阻碍位错进一步运动的缘故。温度在1315°C至1649°C时,碳化物弥散强化效应也逐渐减弱,在1649°C及其以上时,由于间隙化合物逐渐溶解,弥散强化效应也逐渐消失。置换溶质的强化效应在1927°C时,在短时间内仍然是很有效的。

合金基体中如加入碳或氮,并要保持惰性气氛电弧焊的塑性,就得进一步限制置换溶质的含量,这反映着合金基体与溶质的溶解度关系。Ta-10原子%(W+Mo+Zr)和Ta-(10~12)原子%(W+Hf)合金中加入1原子%碳,对再结晶的钽合金板材的低温塑性没有严重损害。焊接时碳溶解于基体,金属凝固时如冷却速率快到足以使大部分碳保留在固溶体中,其塑性也

没有受到损害。含碳的钽合金焊接后经过适当的退火处理能够恢复低温塑性,但这种方法在大型复杂结构中是不易实现的。

钽合金的高温强度和低温塑性之间的矛盾不是一个太复杂的问题。钽合金的研究已证明溶质钨超过 13 原子% 时, 高温抗张强度增加不大, 而低温塑性则强烈下降。铪超过 1 重量% 时, 蠕变强度增加也不大, 低温塑性却显著损害。为了使钽合金保持适当的低温焊接塑性, 置换溶质强化的合金中, 合金元素的总加入量一般应少于 12~14 原子%。如加入 200~400 ppm 碳, 则置换溶质的总加入量应少于 10 原子%。如加入 200~400 ppm 氮, 则置换溶质的总加入量应少于 8 原子%。

在研究钽基合金的蠕变性能时, 还有一个附加的复杂问题, 就是压强在 1×10^{-7} 兆数量级时, 合金可能与试验环境发生作用。在高温时主要是氧沾污。氧沾污会显著提高含活性金属的钽基合金的蠕变性能, 它的强化机理是形成共格的 HfO_2 沉淀相。但是, 温度高于 1093°C , 活性金属就地形成的氧化物弥散相的强化效果并不大, 因其氧化物沉淀相的共格性的寿命很短。

2. 钽基合金的现状

按钽基合金发展的次序排列, 目前已工业化生产的有: Ta-10W, T-111(Ta-8W-2Hf), T-222(Ta-10W-2.5Hf-0.01C) 和 FS-61(Ta-7.5W)^[22]。前三种合金已生产一般的产品: 棒材、管材、薄板、带材、箔材。FS-61 合金是近数年才投产的, 主要是供化学工业上作弹簧材料或其它弹性部件用。产品一般有铸锭、棒材、线材、薄板和丝。GE-473(Ta-7W-3Re) 和 ASTAR-811C(Ta-8W-1Re-1Hf-0.025C) 是在进一步发展中的合金, 数年内有可能达到工业生产阶段。除 ASTAR-811C 合金外, 这些钽基合金都是按这样的基本考虑发展的, 即是既能得到很好的高温抗张强度, 也没有牺牲可加工性和可焊性。钽合金中加入钨是用来与残留的间隙元素起作用的。T-222 合金在 1093°C 至 1927°C 温度范围内抗张强度很好, 不仅是由于置换溶质的含量较高, 还由于加入碳提供了弥散相强化。

ASTAR-811C 合金的蠕变强度更高, 它充分利用固溶强化与弥散强化结合, 得到良好的蠕变性能, 低温塑性或可焊性损失甚微。该合金的弥散强化沉淀相为致密六方富钨的 $(\text{Ta}_3\text{W})_6\text{C}$ 。

钽基合金中加入活性金属(钨或铪)后, 由于它们降低了基体的氧溶解度, 并和氧形成 HfO_2 或 ZrO_2 沉淀相, 从而提高合金抗碱金属腐蚀能力。为了保证这些合金有适当的抗腐蚀性能, 最少含 1 原子% 的活性元素。

目前正在研制高温强度和蠕变强度更高的钽基合金。以 ASTAR-811C 为基础, 将钨含量提高到 13~16%, 铪含量提高到 1~2%。ASTAR-811C 合金(Ta-8W-1Re-0.7Hf-0.025C)

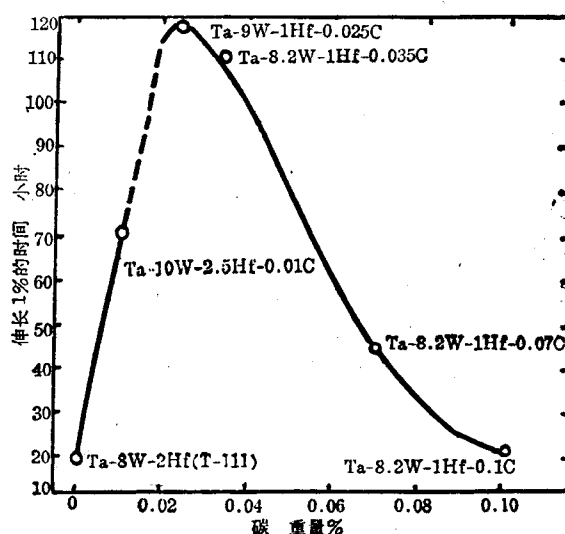


图5 碳对Ta-W-Hf合金在 1315°C 应力10.5公斤/毫米²时蠕变性能的影响

在 1260°C 1000 小时伸长 1% 的应力为 10.5 公斤/毫米², NASVF-1 合金 (Ta-13W-1.5Re-0.7Hf-0.025C) 在相同条件下所需应力为 16.9 公斤/毫米², NASVF-2 合金 (Ta-16W-2Re-0.7Hf-0.025C) 则需 22.5 公斤/毫米²。再结晶的 NASVF-1 合金的室温塑性与 ASTAR-811C 合金相同 (延伸率为 28%, 断面缩减率为 43%); 但 NASVF-1 合金的焊接塑性不良, 电子束焊接后经 1798.8°C 退火一小时, 才能恢复室温弯曲塑性。

钽基合金中加入锆对提高高温强度的效果比铪显著, 但升高弯曲塑性-脆性转变温度。因此研制以锆完全取代或部分代替铪的钽基合金的关键是降低塑性-脆性转变温度。在 Ta-10W 合金中加入锆和钇, 在 GE-473 合金 (Ta-7W-3Re) 中加入铪、锆和钇, 都发现钇能阻止晶粒长大, 对防止 2093°C 高温变脆有帮助, 对退火后和焊接的低温弯曲塑性也都有所改善。最适宜的钇含量约为 250ppm。供进一步研制的合金的名义成分为 Ta-10.5W-0.75Zr-0.018Y 和 Ta-7W-3Re-1Hf-0.3Zr-0.025Y^[23]。钽基合金的室温拉伸性能和低温弯曲塑性见表 3, 蠕变性能见表 4。

表 3 钽基合金的室温拉伸性能和低温弯曲塑性

性 能	合 金							
	Ta-10W	T-111 (Ta-8W-2Hf)	T-222 (Ta-10W-2.5Hf-0.01C)	GE-473 (Ta-7W-3Re)	ASTAR-811C (Ta-8W-1Re-1Hf-0.025C)	NASVF-1 (Ta-13W-1.5Re-0.7Hf-0.025C)	Ta-10.5W-0.75Zr-0.018Y	Ta-6.5W-2.7Re-1Hf-0.29Zr-0.017Y
* 室温抗张强度 公斤/毫米 ²	63.3	63.3	84.4	77.3	70.6	98.4		
屈服强度公斤/毫米 ²	45.7	52.7	77.3	65.4	59.8	83.3		
延伸率 %	30	30	25	30	27	27		
弯曲转变温度								
再结晶的	< -196°C	< -196°C	< -196°C				-196°C	-70°C
惰性气氛保护电弧焊	< -196~ -170°C	< -196~ -129°C	< -196~ -78°C	< 室温	-157~ -115°C		> 室温	< 室温
惰性气氛保护电弧焊 +1649°C 退火 1 小时	—	—	—	—	—	—	约 70°C	-70°C
电子束焊	—	—	—	—	—	—	> 室温	-70°C
电子束焊 + 1649°C 退 火 1 小时	—	—	—	—	—	室温**	-70°C	-70°C

* 室温拉伸试验前, 样品在 1093~1649°C 退火 1 小时;

** 电子束焊后在 1798.8°C 退火 1 小时。

表 4 钽基合金的蠕变性能

合 金	在 1315°C 应力 10.5 公斤/毫米 ² 伸长 1% 的时间小时	在 1315°C 应力 21.1 公斤/毫米 ² 伸长 1% 的时间小时
ASTAR-811C	260	—
T-222	80	—
T-111	20	—
NASVF-1	—	52

凡一种材料从实验室转到工业生产,在机械加工、成型、部件焊接和装配上,通常都会有另外一些工艺上的难题,处在发展阶段的钽合金材料并不例外。在实验室试验中, T-111 合金是一种塑性很好的合金,但在工厂生产过程中,及随后加工成部件过程中都曾发现合金有脆裂的现象,观察到裂纹本质上是晶间裂纹。按现象区分似乎可分为两大类: (1) 与高温晶界滑动有关的裂缝, (2) 在室温应力作用下脆性扩展的裂缝。

T-111 合金工业产品用氧化铝砂轮片切割时,在切割表面上往往发生一些裂缝,随后弯曲时往往扩展为脆裂。虽然切割时 T-111 合金和砂轮片都以水冷却,仍未能防止发生裂缝。T-111 合金进料快比进料慢还裂得严重,如将切割时发生裂纹的切口完全磨掉,然后再弯曲却没有裂开。管材和棒材上出现的裂缝本质上都是晶间的。裂缝形成的机理尚不了解,据推测很可能是由于冷却剂或磨料粘结剂分裂为新生氢而引起变脆。用碳化硅砂轮片或用切管机、带锯切割时可以消除开裂^[24]。机械加工好的部件在成型过程中也曾发生脆性断裂。为了减少这种现象,所有 T-111 合金部件机械加工后都在 1315°C 保温一小时进行消除应力处理。

3. 钽合金在宇航飞行器和原子能工业中的应用

就强度与密度比来说,从高温短时间抗张强度考虑,在 1649°C 以上,钽合金并没有超过铌合金或钼合金,但就温度在 1204°C 以上长时间蠕变强度来说,钽合金显然比铌合金或钼合金优越。因此钽合金是空间大型核电力系统用的有希望的候选合金材料。钽基合金在宇航飞行器和原子能工业中的应用可分为两大类: (1) 短时间(<10 小时)温度在 1371°C 至 1326°C 范围,用于宇航飞行器和火箭发动机的工作部件; (2) 长时间(>10,000 小时),温度在 1093~1649°C 范围,用于空间核动力转换系统。

人造卫星飞行器上控制系统中用的辐射冷却室,液体火箭发动机喷管,必须能够承受热震,包括温度由 -73°C 到 1371°C 的迅速交变,并保证多次启动的工作寿命。在 Agena 飞行器上的一个小发动机曾采用焊接的 Ta-10W 合金装置^[25],其内表面涂上铝-锡涂层以抗液体燃料燃烧排出的氧化成分,外表面涂以氧化铬涂层以提高热辐射。

据报导供空间核电力系统用的 T-111 合金的钾 Rankine 系统的封闭回路腐蚀试验,到 1970 年 1 月已成功地完成 8500 小时的试验。ASTAR-811C 合金的钾回流盒试验到 1970 年 1 月已完成 4050 小时的试验^[26]。

4. 钽合金在化学工业中的应用

钽的抗化学腐蚀性能与玻璃颇相似,尤其相似的是二者在室温下对所有酸类,除氢氟酸外,都呈惰性,并且都被热强碱所腐蚀。钽受氟、含氟离子的酸性溶液、发烟硫酸和其它含有自由三氧化硫的物质腐蚀的速率很快。受热浓硫酸和磷酸浸蚀的程度较轻。在低温时与碱作用缓慢,但腐蚀速率却随碱性和温度增高而增加。应该指出的是钽和钽合金在电动势上是强阳电性的,与其它金属接触时应避免作成阴极。这是由于它的阴极行为而吸附原子氢,可使合金变脆。微弱的电压也会引起这一效应。因此钽合金在化工设备上使用时必须极为小心,避免它成为阴极。

钽和钽合金在化学工业中应用已显示出抗腐蚀寿命长的优越性。钽作为抗腐蚀材料的另一优点是任何浸蚀都是均匀的,不易产生斑点。

钽和钽合金都很贵。在化学工业中作各种容器,一般用约 0.4 毫米厚的薄板作里衬。钽

及钼合金如 Ta-10W, T-111, T-222 及 FS-61, 在化学工业上可用于液态金属容器, 热交换器、冷凝器、加热器、氯化器阀门的弹簧材料, 反应器等。

5. 钼在电子工业和其它工业中的应用

电子技术的迅猛发展, 电子电路复杂化与集成化, 对电气元件体积要求微型化并有高度的可靠性。钼及经阳极氧化处理后的钼, 表面形成的氧化钼薄膜具有极好的耐腐蚀性能。钼电解电容器具有小型, 可靠性高, 经长期使用后电容变化很小的特点。钼电解电容器按其使用的电解质可分为液体电解质电容器和固体电解质电容器两种。如按其阳极型式分类, 则主要有钼箔及烧结钼阳极两种(此外尚有钼丝制成钼阳极)。

将钼粉压制成阳极形状后(压制时使坯块具有约 30% 孔隙度), 经真空高温($\sim 2000^{\circ}\text{C}$)烧结, 即得到烧结钼阳极。此种阳极在阳极氧化过程中, 不仅表面形成氧化钼薄膜, 而且其内部孔隙也形成氧化钼薄膜。在钼电解电容中, 烧结钼阳极单位体积的电容最高。目前电子工业中已广泛应用电解电容器。

钼在电子工业中除主要用于制造电容器外, 还可用作电子管材料, 如用于电视摄像机的摄像管, 特殊电子管的阴极、栅极、阳极, 以及用于集成电路等等。

钼在其它工业中的应用, 有用于人造纤维的拉丝模, 代替铌作钢笔头。冶金工业中用钼片作真空高温热源的发热体和隔热屏等等。在医学上用作镶牙等材料。

四、钼及其合金

在难熔金属中, 钼及其合金的发展受到了广泛的注意并且亦已经进入较成熟的阶段。

当前钼及其合金主要应用于宇航飞行器的耐热部件和喷管。在民用方面, 主要用于热加工工具如冲头、顶头、挤压模等和抗液态金属、熔融玻璃腐蚀的设备。

在国外已经工业生产的钼合金牌号列于表 5^[27]。

钼合金在民用工业上的应用占比重很大。英国 Climax 钼公司所发展出来的 Mo-30W 合金是仅有的已工业生产的熔炼的 Mo-W 合金^[28]。Mo-30W 合金和纯钼相比, 有较好的抗液态金属腐蚀的性能。Mo-30W 用来盛装液态锌比纯钼具有较长的使用寿命。

作为高温金属结构材料, 钼需要解决的主要问题是低温脆性和高温氧化。许多年来人们一直在有关钼的低温脆性和高温氧化方面, 进行大量的试验和理论工作。

钼合金发展的特点是应用钛和铌、锆的碳化物进行沉淀强化。碳化钛的强化效应在发展钼合金的初期就很清楚了。在用碳脱氧的电弧熔炼合金中加入 1% Ti, 可以使钼的强度有适当的增加^[29]。随后的研究^[30]指出可以通过加入 0.1% Zr 使合金中形成更稳定的钛、锆碳化物, 进一步使合金强化, 这就是我们所知道的 TZM 合金^[31~34]。更近一点的研究指出合金的高温强度的进一步提高可以再加多合金元素含量而成 TZC 合金。

1. 碳化钨强化的钼合金

有关用碳化钨强化的钼合金对加工热处理的知识, 对发展钼和钨合金是重要的。这些合金的强度依赖于细小弥散分布的稳定沉淀物。这些沉淀物的形态受事先加工条件的影响很大^[35~36]。通过将合金加热到碳的固相线温度以上, 可以将沉淀物完全溶解, 然后在冷却或